

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
NÍVEL DOUTORADO**

**ANGÉLICA KOPPE**

**VERIFICAÇÃO DO POTENCIAL DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE ROCHAS  
VULCÂNICAS ÁCIDAS: UM ESTUDO DE DESEMPENHO MECÂNICO E  
CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE**

**São Leopoldo  
2021**

ANGÉLICA KOPPE

**VERIFICAÇÃO DO POTENCIAL DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE ROCHAS  
VULCÂNICAS ÁCIDAS: UM ESTUDO DE DESEMPENHO MECÂNICO E  
CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE**

Projeto de Pesquisa apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo  
2021

K83v koppe, Angélica.  
Verificação do potencial de ativação alcalina de rochas vulcânicas ácidas : um estudo de desempenho mecânico e caracterização do ligante. / Angélica Koppe. – 2021.  
321 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.  
“Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio”

1. Cimentos ativados por álcalis. 2. Geopolímeros.  
3. Precursor natural. 4. Rochas Vulcânicas ácidas. I.  
Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

ANGÉLICA KOPPE

**VERIFICAÇÃO DO POTENCIAL DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE ROCHAS  
VULCÂNICAS ÁCIDAS: UM ESTUDO DE DESEMPENHO MECÂNICO E  
CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovado em 30 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Kirchheim – UFRGS

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade – USP

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Feliciane Andrade Brehm - UNISINOS

## **AGRADECIMENTOS À CAPES**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Dedico este trabalho a todos os professores que me acompanharam durante toda minha trajetória acadêmica, se estou aqui é graças aos ensinamentos de vocês.  
Obrigada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me acompanham no desenvolvimento do estudo. Ao Nosso Senhor, pelo dom da vida, me guiando da melhor forma por entre caminhos com pedras.

À minha família, que me incentivou em toda a trajetória, contribuindo para que eu chegasse aqui. Meus pais, Bruno e Marlene, dentro de suas limitações, que mesmo sem entender o que significa “geopolímero” ou até mesmo o significado claro, diante da sociedade, do que é um doutorado, devido às oportunidades que a vida deu a eles, nunca deixaram de me apoiar. Obrigada por entenderem minha ausência, meu stress e, mesmo assim, sempre estarem ao meu lado. As minhas irmãs, Beatriz e Justine, pelo incentivo, por procurarem entender meus conflitos, me mostrando até onde eu cheguei e por nunca me deixar desamparada. Em especial a Tine e a Bruna que estiveram mais próximas a mim durante esse período. Nem sempre foi fácil, mas chegamos juntos até aqui!

Ao meu orientador, do qual não tenho palavras pra expressar tamanha gratidão por todos esses nove (sim, nove!!!) anos vividos em conjunto. Certo dia tu me chamaste de “filha acadêmica”, e eu não posso ter mais orgulho do que isso! Uma pessoa que me deu oportunidades, abriu portas, mostrou caminhos, sempre acreditou em mim, confiou em mim. Com uma palavra conseguia me levar longe, me fazer ir para frente. Continuo a dizer “pra onde eu for, vou te levar de baixo do braço” (me referindo a vida acadêmica/profissional). Espero ter correspondido a todo o apoio e fico triste em saber que nossa trajetória está chegando ao fim, embora eu saiba que não é “tchau” e sim até logo, que seja como colega, pois amigos já somos há muito tempo. Agradeço a todos os conselhos, risadas, piadas (de humor negro) e, obviamente, tudo que me ensinaste. Foi uma honra!

Se para chegar aqui tive que andar por entre caminhos de pedras, que estas sejam ao menos analisadas! Então se durante a vida acadêmica tive um pai, também tive uma mãe, uma “mãegeo”! Andrea Sander, meu muito obrigada por cada detalhe que aprendi contigo, cada palavra de acolhimento (em todos os momentos), cada convite para palestras, aulas, que tanto me motivaram e me fizeram ficar mais encantada (para não dizer apaixonada) pela geologia. Minha gratidão pela paciência que tiveste comigo, pelas portas que sempre estiveram abertas para mim, e foram abertas para mim, assim como os braços pra me acolher em um abraço de carinho e apoio. Por aqui também já se foram nove anos, embora

o nome não esteja estampado como “coorientadora”, assim tu foste em toda a minha trajetória, me ensinando não só a analisar as pedras, mas também a lapidá-las.

A minha amiga Andrea Brum, mais uma geóloga que a vida me apresentou. Muito obrigada pelas risadas dadas em meio a conversas técnicas, ao cuidado e paciência pra me ensinar sobre geologia. Tenha certeza que tu foste fundamental para eu chegar aqui. A Bárbara Jordani, amiga de tantos anos, que vibrou com conquistas e me sustentou em batalhas, minha eterna gratidão. A todos os demais amigos, que evito citar nomes com medo de esquecer alguém, que se preocuparam com a rotina do doutorado e souberam estar presentes e se importar com cada etapa concluída.

A bolsista de IC Giovana que contribuiu com o que pode durante a pandemia e enquanto estava em fase de conclusão de curso. Não foram dias turbulentos que te impediram de me auxiliar, mesmo que remotamente. Sou grata a cada etapa que me auxiliaste, tenho certeza que será uma excelente profissional, dedicada e competente!

Agradeço aos colegas, funcionários e amigos dos laboratórios LMC, Itt Fossil, LCVMat, Lab. de Análises Ambientais, Lab. de Ensaios Mecânicos, Maquetaria, Laminação, pelo apoio, espaço, empréstimo de material. Um agradecimento especial ao Luciano que parece ter me seguido por entre os laboratórios que andei na sequência do doutorado.

Aos Professores do PPGEC pela atenção durante a trajetória, contribuindo da melhor forma possível com os estudos. A Simone e Elisa em frente à secretaria acadêmica que sempre foram muito prestativas e atenciosas com os alunos. Aos colegas de PPGEC, pela troca de aprendizado, apoio técnico, inabaláveis risadas, almoços, jantas e inúmeras palavras de apoio em momentos de dificuldade.

Ao Fábio por ter disponibilizado aquela parceria na disciplina de DRX na USP, assim como seu colega Flávio, do laboratório de difração de Raios-X por ter contribuído com as primeiras análises de DRX. Ao Luis, Marlon, Gabriela, Erick, Deividi, Tuani, Carlos, Jessica, Michele, Prof. Carlos Bergmann, que de alguma forma contribuíram com material, dicas, troca de experiências. A Tramontina, por meio da Amanda, pela doação de material.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa final pelas contribuições. Um agradecimento a todos que contribuíram de alguma forma!



“Cada jornada traz consigo as suas próprias surpresas: um desafio, uma mudança súbita, um grupo novo de amigos pelo trajeto, ou até mesmo um destino diferente daquele que você planejava.” Loreena McKennitt

## **RESUMO**

Os ligantes ativados por álcalis são produzidos a partir da reação entre precursores aluminossilicatos e uma solução ativadora alcalina. Apesar do atual desenvolvimento destes usados como precursores materiais cimentícios suplementares da indústria do cimento Portland, fontes naturais alternativas podem ser exploradas. Uma dessas fontes é constituída pelos recursos vulcânicos ácidos da Província Magmática do Paraná (PMP), que apresentam composição química e mineralógica favorável para a produção dos ligantes. Entretanto, devido à escassez de estudos alusivos ao uso destes é delineada a lacuna abordada com o objetivo de investigar a relação entre o desenvolvimento de ligantes ativados por álcalis e a caracterização químico-mineralógica de rochas vulcânicas ácidas de caráter vítreo, encontradas ao sul da PMP. Três rochas foram usadas e caracterizadas quantitativamente quanto à composição química e mineralógica, formação geológica e forma física após cominuição. A fim de averiguar o seu potencial, foram usadas diferentes condições de ativação: com e sem adição extra de silicatos solúveis, com e sem adição de CaO e duas temperaturas de cura hidrotérmica. A susceptibilidade de ativação foi avaliada mediante o desenvolvimento mecânico, consolidação da geopolimerização, análise de difração de Raios-X e do surgimento de eflorescência. Os resultados demonstraram que o potencial de ativação das rochas é influenciado pela composição química da fração amorfa dos precursores. Percebeu-se que as matrizes são melhoradas com a inserção da fonte CaO frente ao comportamento mecânico e consolidação da geopolimerização, entretanto, no que tange a eflorescência, maiores afloramentos foram identificados com a adição do CaO. Quanto à temperatura, percebeu-se que esta não influencia na consolidação da geopolimerização, mas induz ao melhor desempenho mecânico. A fonte de silicatos solúveis leva a melhores resistências mecânicas, porém não colabora com a consolidação da ativação, indicando a formação de produtos instáveis que não representam geopolímeros. Por fim, pode-se perceber que é possível produzir matrizes estáveis a partir das rochas estudadas, indicando melhores com a sobreposição dos efeitos da temperatura de 80 °C na cura e adição de CaO.

**Palavras-chave:** Cimentos ativados por álcalis; Geopolímeros; Rochas vulcânicas ácidas; precursor natural.

## ABSTRACT

Alkali-activated ligands are produced from the reaction between aluminosilicate precursors and an alkaline activating solution. Despite the current development of these used as supplemental cementitious materials precursors of the Portland cement industry, alternative natural sources can be explored. One of these sources is constituted by the acid volcanic resources of the Paraná Magmatic Province (PMP), which present a favorable chemical and mineralogical composition for the production of binders. However, due to the scarcity of studies alluding to their use, the gap addressed with the aim of investigating the relationship between the development of alkali-activated ligands and the chemical-mineralogical characterization of acidic volcanic rocks with a vitreous character, found south of the PMP, is outlined. Three rocks were used and quantitatively characterized for chemical and mineralogical composition, geological formation and physical form after comminution. In order to assess its potential, different activation conditions were used: with and without addition of extra soluble silicates, with and without addition of CaO and two hydrothermal curing temperatures. Activation susceptibility was evaluated by mechanical development, geopolymerization consolidation, X-ray diffraction and efflorescence appearance analysis. The results showed that the activation potential of rocks is influenced by the chemical composition of the amorphous fraction of the precursors. It was noticed that the matrices are improved with the insertion of the CaO source due to the mechanical behavior and consolidation of geopolymerization, however, with regard to efflorescence, larger outcrops were identified with the addition of CaO. As for the temperature, it was noticed that this does not influence the consolidation of geopolymerization, but induces better mechanical performance. The source of soluble silicates leads to better mechanical strength, but does not contribute to the consolidation of activation, indicating the formation of unstable products that do not represent geopolymers. Finally, it can be seen that it is possible to produce stable matrices from the studied rocks, indicating better results with the superposition of the effects of the temperature of 80 °C in the cure and addition of CaO.

**Keywords:** Alkali activated cements; Geopolymers; Acidic volcanic rocks; natural precursor.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Artigos publicados nos últimos quatro anos (2018 a julho de 2021) no campo da ativação alcalina de pozolanas vulcânicas naturais <i>versus</i> geopolímeros e materiais ativados por álcali.....   | 34 |
| Figura 2 – Estrutura de aluminossilicatos com compartilhamento de vértices Q <sup>0</sup> à Q <sup>4</sup> .<br>.....   | 36 |
| Figura 3 – Estrutura química do a) Cimento Portland, produtos formados através da hidratação <i>versus</i> b) cimento geopolimérico, ativado com KOH, produtos formados através da policondensação. ....  | 37 |
| Figura 4 – Diagrama de composição de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com intervalos das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de cimentos alcalinos. ....  | 38 |
| Figura 5 – Representação esquemática por meio de equações da formação de materiais ativados por álcalis: (1) dissolução do precursor; (2) geopolimerização....  | 40 |
| Figura 6 – Processo e tipo de reação, em função do teor de CaO, dos aluminossilicatos ativados por álcalis.....   | 43 |
| Figura 7 – Representação da estrutura do gel C-A-S-H da Tobermorita (Ca <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O).....  | 45 |
| Figura 8 – Estrutura simplificada do gel N-A-S-H, visualizada em 2D e 3D. ....  | 47 |
| Figura 9 – Esquematização quaternária de um novo diagrama de misturas híbridas com os principais produtos formados já conhecidos do sistema ternário. ....  | 51 |
| Figura 10 – Modelo de ativação de misturas híbridas. ....   | 53 |
| Figura 11 – Modelo proposto para estabilização da estrutura geopoliméricas de misturas híbridas em função do pH e do conteúdo de Ca <sup>2+</sup> .....   | 54 |
| Figura 12 – Diagrama de solubilidade de SiO <sub>2</sub> solúvel da escória e quantidade de SiO <sub>2</sub> dissolvida em aluminossilicatos <i>versus</i> pH do meio. ....   | 57 |
| Figura 13 – Diagrama de solubilidade log do (Al(OH) <sub>3</sub> ) <i>versus</i> pH do meio.....  | 57 |
| Figura 14– Proposta de utilização de cinzas vulcânicas de baixa reatividade em relação a diferentes razões molares SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e fase amorfa. ....   | 85 |
| Figura 15 – Valores ótimos de SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidos por diferentes pesquisadores levantados por Ren et al. (2015). ....  | 86 |
| Figura 16 – Comportamento de duas diferentes fontes precursoras de geopolímeros quanto a relação SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>versus</i> resistência mecânica e SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>versus</i> tempo de fim de pega..... | 87 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 17 – Comportamento de resistência mecânica a partir da interação entre razão Si:Ca (silício:cálcio) e sol/agl de pastas ativadas por álcalis produzidas com cinzas volantes e ativadas com Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , curadas a temperatura ambiente. .... | 88  |
| Figura 18 – Distribuição mundial de depósitos de pozolanas vulcânicas, apresentadas de forma hachurada (áreas cinza). ....  | 92  |
| Figura 19 – Fotomicrografia do vidro vulcânico coletado na Cidade de Caxias do Sul, Brasil, apresentando cristais de clinopiroxênio (cpx) e microfenocristais de plagioclásio (pl) em matriz vítrea. ....   | 94  |
| Figura 20 – Simplificação geológica da Província Magmática do Paraná e sua extensão sedimentar na bacia do Paraná. ....   | 96  |
| Figura 21 – Mapa Lito-geoquímico das rochas ácidas da PMP. ....   | 99  |
| Figura 22 – Gráfico TiO <sub>2</sub> × P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% em peso) caracterizando os diferentes subtipos para as rochas Chapecó e Palmas baseado em uma série de rochas coletadas de formações ácidas. ....   | 100 |
| Figura 23 – Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul representando a distribuição dos oito diferentes tipos de magmas encontrados no estado do Rio Grande do Sul. ....   | 102 |
| Figura 24 – Mapa mostrando a distribuição das formações da lava na região noroeste do RS, na PMP. ....  | 107 |
| Figura 25 – Aproximação das regiões ácidas da Fácies Chapecó, com base no Mapa geológico do Rio Grande do Sul, localizadas no Alto Uruguai, próximos às cidades de Ametista do Sul, Planalto e Marcelino Ramos. ....  | 108 |
| Figura 26 – Aproximação das regiões ácidas da Fácies Várzea do Cedro, com base no Mapa geológico do Rio Grande do Sul, localizadas próximas às cidades de Nova Prata e entre as cidades de Caxias do Sul e Cambará do Sul. ....   | 109 |
| Figura 27 – Fluxograma do programa experimental apontando as principais etapas do estudo. ....  | 127 |
| Figura 28 – Fluxograma das formações geológicas e nomenclaturas levantadas, enfatizando as formações de vulcanismo ácido, base do estudo. ....  | 129 |
| Figura 29 – Plotagem sobre o mapa geológico do Rio Grande do Sul, de três rochas potenciais a ativação alcalina (▲), propostos por Janasi, 2019 (informação verbal). ....   | 131 |
| Figura 30 – Localização do afloramento na obra da BR - 285/RS/SC. ....  | 132 |
| Figura 31 – Identificação de um dos pontos do afloramento de <i>pichtstone</i> visível em meio a rochas intemperizadas. ....  | 134 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 32 – Identificação do afloramento de corte de estrada da rocha TAI. ....   | 135 |
| Figura 33 – Identificação de afloramento de matriz vítrea entre as cidades de São José dos Ausentes (RS) e Timbé do Sul (SC). Área de detonação (A) localizada ao pé do viaduto quatro (B); Amostra de mão (C). ....  | 136 |
| Figura 34 – Identificação dos pontos de coleta sobrepostos ao Mapa lito-geoquímico proposto por Nardy et al. (2011) e ao Mapa político do Sul do Brasil. Ponto 1 – CX; Ponto 2 – TAI e Ponto 3 – TIM. ....  | 137 |
| Figura 35 – Lâminas delgadas produzidas a partir de três rochas potenciais pré-selecionadas para o estudo. ....   | 142 |
| Figura 36 – Forma e tamanho dos grãos antes de serem sintetizados pelo moinho de bolas horizontal, conforme tempos descritos. ....  | 143 |
| Figura 37 – Etapas do processo de digestão de amostra: A) mistura aquecida em agitador magnético em temperatura de 80 °C por 5h; B) filtração por meio do funil de buchner, bomba vácuo e microfiltro e; C) microfiltros após etapa de filtração. .   | 147 |
| Figura 38 – Representação da cura hidrotérmica. ....  | 154 |
| Figura 39 – Representação da forma e dimensões do mini-slump para ensaio de fluidez em pastas. ....   | 155 |
| Figura 40 – Representação gráfica da análise de eflorescência. ....   | 157 |
| Figura 41 – Corpo de prova produzido com vidro vulcânico e ativado por $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ (A) apresentando deterioração após imerso em água por 24h (B). ....  | 158 |
| Figura 42 – Fotomicrografia apresentando uma textura hemicristalina com presença de vidro, fraturas e cristais de plagioclásio (pl), piroxênio (px) e opacos (op) da rocha CX. Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B). Ampliação de 25 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D). ....                             | 162 |
| Figura 43 – Fotomicrografia apresentando uma textura microporfirítica com a presença de microfenocristais de plagioclásio (pl), amígdalas (amg) e arranjos fibrorradiados (fr) da rocha de Tainhas (TAI). Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B). Ampliação de 100 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D). .... | 163 |
| Figura 44 – Fotomicrografia apresentando uma textura microporfirítica com rara presença de microfenocristais de plagioclásio (pl), amígdalas (amg) da rocha de Timbé do Sul (TIM). Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B). Ampliação de 25 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D). ....                         | 164 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 45 – Plotagem da composição granulométrica padronizada para os precursores com tempos de moagem de 2h para CX e TAI e 4h para TIM. ....   | 167 |
| Figura 46 –Diagrama de TAS – SiO <sub>2</sub> versus álcalis (Na <sub>2</sub> O e K <sub>2</sub> O) – com a plotagem das rochas adotadas no estudo. ....   | 170 |
| Figura 47 – Difratoograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra CX. ....   | 171 |
| Figura 48 – Difratoograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra TAI. ..  | 173 |
| Figura 49 – Difratoograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra TIM. .   | 174 |
| Figura 50 – Diferença de trabalhabilidade entre as misturas A e G, produzidas com a rocha CX e diferentes ativadores, com aproximadamente 5 minutos de mistura. A) Mistura A, produzida com NaOH; B) Mistura G, produzida com Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ..... | 185 |
| Figura 51 – Espalhamento das pastas versus a/aglo. ....  | 187 |
| Figura 52 – Influência do CaO no comportamento de espalhamento das pastas versus o percentual de fase amorfa do precursor.....   | 189 |
| Figura 53 – Mistura F18 após 72h de cura hidrotérmica a 40 °C. Ponto “1” demonstrando sedimentação do precursor e ponto “2” o afloramento da solução no topo dos corpos de prova moldados.....   | 192 |
| Figura 54 – Resistência à compressão potencial de corpos de prova das misturas produzidas.....   | 194 |
| Figura 55 – Fissuras em exemplares de misturas produzidas com NaOH: A) C3 com fissuração lateral com 10 dias; B) E5 partido em três pedaços com 10 dias; C) D4 com fissuras identificadas no topo após 28 dias e D) G19 com fissuras no topo após 50 dias. ....      | 196 |
| Figura 56 – Percentual de aumento de resistência mecânica alcançada em cada tipo de mistura (A até L), em função do aumento de temperatura de 40 °C para 80 °C, na idade de 91 dias.....   | 199 |
| Figura 57 – Resistência mecânica potencial das misturas produzidas com a fonte adicional de silicatos (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ). ....  | 200 |
| Figura 58 – Resistência mecânica potencial das misturas produzidas com NaOH. ....  | 204 |
| Figura 59 – Amostras ativadas por álcalis envelhecidas por 28 dias, antes (A) e depois (D) de ficarem 24h imersas em água. ....  | 209 |
| Figura 60 – Forma de deterioração identificada em matrizes deterioradas após 24h de CP imerso em água: A) desintegração de D4; B) expansão de J10; C) forma bicônica e bifaturada observada na expansão. ....  | 212 |
| Figura 61 – Aspecto visual dos corpos de prova no início (dia zero) e fim (dia sete) da análise de eflorescência para as misturas curadas a 80 °C – A1 a L12.....  | 214 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 62 – Aspecto visual dos corpos de prova no início (dia zero) e fim (dia sete) da análise de eflorescência para as misturas curadas a 40 °C – A13 a L24.....  | 215 |
| Figura 63 – Fissuras identificadas nos corpos de prova durante a análise de eflorescência.....  | 217 |
| Figura 64 – Lixiviação de elementos para a lâmina d’água durante análise de eflorescência. A) Mistura D4 com formação de gel após 48h de contato do CP com lâmina d’água; B) Lâmina d’água da mistura D4 com coloração leitosa e densa após 72h do CP em contato com a água. .... | 222 |
| Figura 65 – Padrão de DRX do material lixiviado da mistura L12.....   | 223 |
| Figura 66 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor CX. Fases: An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatrita; G – gismondina; C – chabazita; Gm – gmelinita; Z – zeólita P. ....                                 | 227 |
| Figura 67 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor TAl. Fases: An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatrita; G – gismondina; F – faujasita-Na; Fi – filipsita-Na; Gm – gmelinita. ...                          | 233 |
| Figura 68 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor TIM. Fases: An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatrita; G – gismondina; F – faujasita-Na; Fi – filipsita-Na; Gm – gmelinita, C – chabazita. ....          | 238 |
| Figura 69 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. CX. ...   | 245 |
| Figura 70 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. TAl. .  | 251 |
| Figura 71 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. TIM. .  | 257 |



**LISTA DE QUADROS**

|   |     |
|---|-----|
| Quadro 1 – Subdivisão dos oito tipos de magmas do Grupo São Bento, da Formação Serra Geral da PMP . . . . .                                 | 101 |
| Quadro 2 – Principais processos utilizados para melhorar a reatividade de recursos naturais, melhorando-as para a geopolimerização. . . . . | 119 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 – Produtos de reação mais comuns formados na hidratação do cimento Portland e cimentos ativados por álcalis.....   | 46  |
| Tabela 2 – Estruturas zeólitas tradicionalmente encontradas em matrizes geopoliméricas ativadas com ativadores a base de sódio (Na). .....  | 49  |
| Tabela 3 – Relação de estudos apresentando o uso de CCA para produção de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ com finalidade de uso na geopolimerização de aluminossilicatos. ....   | 64  |
| Tabela 4 – Principais grupos de minerais das pozolanas naturais. ....   | 92  |
| Tabela 5 – Composição química de alguns recursos vulcânicos utilizados para produzir materiais ativados por álcalis. ....   | 113 |
| Tabela 6 – Traços de Conceição (2019), com diferentes comportamentos quanto à resistência mecânica e expansibilidade, reproduzidos no estudo.....   | 117 |
| Tabela 7 – Síntese de fatores de controle e resultados alcançados com diferentes precursores provindos de recursos vulcânicos ativados por álcalis.....   | 120 |
| Tabela 8 – Localização e percentuais de $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ de algumas rochas caracterizadas por Rosenstengel, Hartmann (2012), pertencente ao Tipo Chapecó, em áreas de mineração. ....                             | 123 |
| Tabela 9 – Localização e percentuais de $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ das rochas caracterizadas por Nardy, Machado e Oliveira (2008), pertencente ao Tipo Chapecó, formação Guarapuava, na divisa dos estados do RS e SC. .... | 124 |
| Tabela 10 – Caracterização conhecida do <i>pichtstone</i> de Caxias do Sul. ....  | 134 |
| Tabela 11 – Caracterização conhecida da rocha de Tainhas. ....  | 136 |
| Tabela 12 – Composição química da cinza de casca de arroz comercial. ....   | 139 |
| Tabela 13 – Dosagem e características do $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ sintetizado a partir da CCA. Quantitativo de materiais e composição final do ativador.....   | 140 |
| Tabela 14 – Resultados de testes preliminares alcançados com 24h de ensaios realizados com diferentes fatores de controle, precursores e percentuais de adição de $\text{CaO}$ . ....   | 150 |
| Tabela 15 – Fatores de controle adotados no estudo para cada precursor. ....  | 150 |
| Tabela 16 – Estrutura dos traços adotados no estudo.....  | 152 |
| Tabela 17 – Volume de corpos de prova para análises no estado endurecido.....   | 160 |
| Tabela 18 – Análise dos tempos de moagem das rochas naturais.....   | 166 |
| Tabela 19 – Área de superfície específica e massa específica das rochas após beneficiamento e peneiramento (passante na #325).....  | 168 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 20 – Análise semiquantitativa das rochas brutas com partículas passantes na peneira #325.....  | 169 |
| Tabela 21 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra CX. ....   | 172 |
| Tabela 22 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra TAI. ....  | 173 |
| Tabela 23 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra TIM. ....  | 174 |
| Tabela 24 – Caracterização química dos precursores após digestão alcalina. ....   | 176 |
| Tabela 25 – Quantificação da fração reativa, passíveis de ativação alcalina, dos precursores do estudo. ....  | 178 |
| Tabela 26 – Quantitativos de insumos utilizados em cada mistura.....  | 179 |
| Tabela 27 – Fatores de controle não padronizados no estudo.....   | 180 |
| Tabela 28 – Valores de espalhamento obtidos com as pastas estudadas. ....   | 183 |
| Tabela 29 – Composição das misturas quanto à concentração de elementos essenciais à ativação alcalina.....  | 185 |
| Tabela 30 – Tempos de cura hidrotérmica das misturas estudadas.....   | 190 |
| Tabela 31 – Resultados potenciais de resistência à compressão com apresentação do comportamento mecânico e deformações: F – compressão frágil (fratura); D – compressão dúctil (esmagamento)..... | 193 |
| Tabela 32 – Avaliação qualitativa do aumento do pH (%) para cada mistura após imersão dos exemplares em água por 24h. ....  | 211 |
| Tabela 33 – Análise química semiquantitativa do material lixiviado da mistura L12 após sete dias de ensaio de eflorescência.....  | 224 |

## LISTA DE SIGLAS

|          |   |
|----------|---|
| AC       | Ácido clorídrico  |
| AS       | Ácido sulfúrico   |
| ASTM     | American society for testing and materials                                    |
| BET      | ( <i>Braunauer, Emmet e Teller</i> ) área específica                          |
| CCA      | Cinza de casca de arroz   |
| COD      | Crystallography Open Database   |
| CPRM     | Serviço Geológico do Brasil   |
| CX       | Precursor oriundo de Caxias do Sul  |
| DRL      | Difração de Raios Laser   |
| DRX      | Difração de Raios-X   |
| FRX      | Fluorescência de Raios-X  |
| FTIR     | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier                   |
| GMAT     | Grupo de Pesquisa em Materiais e Reciclagem                                   |
| ICDD     | International Centre for Diffraction Data                                     |
| IEA      | International Energy Agency   |
| IGc      | Instituto de Geociências  |
| ISO      | International Organization for Standardization                                |
| Itt      | Instituto tecnológico   |
| LCVMat   | Laboratório de Caracterização e valorização dos materiais                     |
| LOI      | Perda ao fogo   |
| MS       | Módulo de sílica que compete a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ |
| NBR      | Norma brasileira regulamentada  |
| pH       | Potencial hidrogeniônico  |
| PMP      | Província Magmática do Paraná   |
| Rpw      | Erro correspondente em padrão de DRX  |
| RS       | Rio Grande do Sul   |
| RM       | Razão molar   |
| SC       | Santa Catarina  |
| TAI      | Precursor oriundo de Tainhas  |
| TAS      | Diagrama Total-Álcali <i>versus</i> Sílica                                    |
| TIM      | Precursor oriundo de Timbé do Sul   |
| UNISINOS | Universidade do Vale do Rio dos Sinos   |

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| UR  | Umidade relativa do ar    |
| USP | Universidade de São Paulo |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                   |   |
|-------------------|---|
| #                 | Abertura de malha de peneira  |
| %                 | Percentual  |
| °C                | Graus Celsius   |
| Ø                 | Diâmetro  |
| µm                | Micrômetros   |
| a/agl             | relação água aglomerante (ligantes cimentícios)   |
| a/c               | Relação água cimento  |
| C-A-S-H           | Silicatos aluminatos de cálcio hidratados   |
| CH                | Hidróxido de cálcio   |
| CP                | Corpo de prova  |
| CPs               | Corpos de prova   |
| C-S-H             | Silicato de cálcio hidratado (forma abreviada de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) |
| D10               | Diâmetro de partícula correspondendo a 10% da amostra   |
| D50               | Diâmetro médio de partícula   |
| g/cm <sup>3</sup> | Gramas por centímetro cúbico  |
| g/l               | Gramas por litro  |
| GJ/t              | Gigajoule por tonelada  |
| Gt                | Gigatonelada  |
| h                 | Horas   |
| J/g               | Joule por grama   |
| kg                | Quilograma  |
| kgf               | Quilograma força  |
| km                | Quilômetro  |
| km <sup>2</sup>   | Quilômetro quadrado   |
| kN                | Quilo Newton  |
| m                 | Metros  |
| mm                | Milímetro   |
| Mol               | Molar   |
| MPa               | Mega Pascal   |
| N-A-S-H           | Silicatos aluminatos de sódio hidratados  |
| sol/agl           | Relação solução aglomerante   |

|         |                        |
|---------|------------------------|
| sól/liq | Relação sólido líquido |
|---------|------------------------|

## SUMÁRIO

|  |     |
|--|-----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 28  |
| 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA .....  | 31  |
| 1.2 PROBLEMÁTICA .....   | 31  |
| 1.3 OBJETIVOS .....  | 32  |
| 1.3.1 Objetivo Geral .....   | 32  |
| 1.3.2 Objetivos Específicos .....  | 32  |
| 1.4 JUSTIFICATIVA .....  | 33  |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....  | 35  |
| 2.1 CIMENTOS ATIVADOS POR ÁLCALIS.....   | 35  |
| 2.1.1 Produtos de reação dos materiais ativados por álcalis .....                    | 42  |
| 2.1.2 Cimentos binários .....  | 50  |
| 2.1.3 Ativadores Alcalinos .....   | 55  |
| 2.1.4 Ativadores Alcalinos produzidos a partir de cinza de casca de arroz (CCA) .... | 62  |
| 2.1.5 Materiais ativados por álcalis frente a mecanismos de deterioração .....       | 68  |
| 2.1.6 Fatores de controle .....  | 77  |
| 2.2 ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS.....  | 89  |
| 2.2.1 Principais rochas ácidas .....   | 93  |
| 2.2.2 Província Magmática do Paraná (PMP) .....                                      | 96  |
| 2.2.3 Rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul.....                             | 101 |
| 2.2.4 Considerações quanto ao vulcanismo ácido no Rio Grande do Sul .....            | 107 |
| 2.3 RECURSOS VULCÂNICOS PARA MATRIZES ATIVADAS POR ÁLCALIS ..                        | 110 |
| 2.4 ROCHAS ÁCIDAS NA PMP COM POTENCIAL PARA ATIVAÇÃO ALCALINA .....                  | 122 |
| 3 METODOLOGIA .....  | 126 |
| 3.1 MATERIAIS .....  | 128 |
| 3.1.1 Precursores vulcânicos.....  | 128 |
| 3.1.2 Rochas definidas no estudo.....  | 133 |
| 3.1.3 Ativador alcalino.....   | 138 |
| 3.2 MÉTODOS .....  | 141 |
| 3.2.1 Análise Petrográfica.....  | 141 |
| 3.2.2 Beneficiamento das rochas.....   | 142 |
| 3.2.3 Caracterização do material precursor.....                                      | 144 |
| 3.2.4 Fatores de controle adotados .....   | 148 |



|  |     |
|--|-----|
| 3.2.5 Modelos de dosagem .....   | 151 |
| 3.2.6 Produção, moldagem e cura das pastas ativadas por álcalis .....                | 153 |
| 3.2.7 Teste de espalhamento da pasta .....   | 155 |
| 3.2.8 Resistência Mecânica .....   | 156 |
| 3.2.9 Controle da eflorescência.....   | 156 |
| 3.2.10 Consolidação da ativação alcalina.....  | 158 |
| 3.2.11 Identificação de fases cristalinas por DRX.....                               | 159 |
| 3.3 QUANTITATIVO DE AMOSTRAS PRODUZIDAS .....  | 160 |
| 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....   | 162 |
| 4.1. AMOSTRAS DE MÃO E CARACTERIZAÇÃO PETRÓGRÁFICA .....                             | 162 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS .....                        | 166 |
| 4.2.1 Caracterização física .....  | 168 |
| 4.2.2 Caracterização química por FRX .....   | 169 |
| 4.2.3 Caracterização química por DRX e refinamento por método de Rietveld .....      | 171 |
| 4.2.4 Análise da fração reativa das rochas vulcânicas.....                           | 176 |
| 4.3 ESTRUTURA DOS TRAÇOS DE ESTUDO.....  | 179 |
| 4.4 <b>COMPORTAMENTO DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO</b> .....                           | 183 |
| 4.5 <b>COMPORTAMENTO DAS PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO</b> .....                       | 190 |
| 4.5.1 Desempenho mecânico .....  | 193 |
| 4.5.2 Consolidação da ativação alcalina.....   | 208 |
| 4.5.3 Formação de eflorescência.....   | 214 |
| 4.5.4 Análise por DRX.....   | 226 |
| 4.6 SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS .....   | 243 |
| 4.6.1 Precursor Caxias do Sul (CX).....  | 244 |
| 4.6.2 Precursor Tainhas (TAI).....   | 250 |
| 4.6.3 Precursor Timbé do Sul (TIM).....  | 256 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....   | 263 |
| 5.1 CONCLUSÕES .....   | 263 |
| 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....  | 267 |
| REFERÊNCIAS.....   | 269 |
| APÊNDICE A – MAPA LITO-GEOQUÍMICO SOBREPONTO AO MAPA POLÍTICO DO SUL DO BRASIL ..... | 286 |
| APÊNDICE B – TESTES PILOTOS .....  | 288 |
| APÊNDICE C – REFINAMENTO DE RIETVELD .....   | 292 |

|  |     |
|--|-----|
| APÊNDICE D – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NA ÍNTEGRA ..... | 300 |
| APÊNDICE E – ANÁLISES VISUAIS DA EFLORESCÊNCIA NA ÍNTEGRA .....      | 309 |
| APÊNDICE F – PADRÕES DE DRX COM FICHAS .....                         | 312 |

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland, entre os materiais feitos pelo homem, vem sendo usado em larga escala para a produção de concretos e artefatos que visam melhorar a qualidade de vida da população. Cerca de 4,1 gigatoneladas (Gt) do ligante são produzidos anualmente desde 2014 (IEA, 2019), que lançou aproximadamente  $1,50 \pm 0,12$  Gt de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) à atmosfera somente no ano de 2018 (ANDREW, 2019). Seu consumo está sendo estimado a elevar, impulsionado pelo *déficit* habitacional, falta de infraestrutura e aumento populacional estimado em 2,5 bilhões de habitantes até 2050 (HABERT et al., 2020). Ou seja, a urbanização projetada para o próximo século coloca pressão sobre a indústria da construção quanto a alternativas que visam à redução de emissões substanciais de gases de efeito estufa e consumo energético no processo de produção do ligante.

Impulsionado pela conscientização global sobre a gravidade do desafio vivido pelo setor da construção civil, os materiais ativados por álcalis, também denominados geopolímeros, vêm sendo atribuídos como uma importante iniciativa que busca contribuir com a mitigação dos impactos ambientais. Constituem materiais produzidos a partir da reação de uma fonte mineral amorfa rica em aluminossilicatos sólidos (também conhecido como precursor) com um ativador alcalino. Mas estes ainda passam por complicadas barreiras frente à aceitação da tecnologia pelo público geral e o desenvolvimento de propriedades duráveis, menos compreendidas quando comparado ao cimento Portland. De modo geral, os produtos resultantes desta reação de ativação fornecem propriedades técnicas que satisfazem requisitos de desempenho direcionados e aplicados às necessidades dos concretos convencionais à base de cimento Portland. Entretanto, esta só é alcançada quando a ativação partir de um precursor bem caracterizado, e então associado a fatores de controle e condições de produção apropriados.

Uma ampla gama de precursores sólidos vêm sendo usados para síntese de geopolímeros, entre eles as escórias de alto forno, argilas calcinadas e cinzas volantes, que já apresentam aspectos de ativação e durabilidade mais fortemente consolidados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; DAVIDOVITS, 2013; PROVIS, 2014; PROVIS, BERNAL, 2014; LUUKKONEN et al., 2018; SINGH, MIDDENDORF, 2020; WANG et al., 2020). No entanto, este atual desenvolvimento conta com os precursores utilizados na indústria do cimento Portland, como

materiais cimentícios suplementares de aluminossilicatos, o que traz o questionamento frente ao volume de matéria-prima disponível para a produção de ambos os cimentos. Mas o fato é que estes ligantes apresentam uma diversidade de precursores, com disponibilidade, reatividade e custo de obtenção distinto, o que os torna localmente adaptáveis.

É bem conhecido que fontes aluminossilicatos naturais são um desafio à geopolimerização, pois são originados de processos de formação provindos da própria natureza, em que não se tem a possibilidade de controle. Como consequência, tem-se uma irregularidade de composição química e mineralógica, que são influenciadas por diferentes aspectos durante sua formação, que afetam diretamente as propriedades alcançadas na ativação. E, este pode ser o fator chave no desenvolvimento dos ligantes ativados por álcalis com precursores menos usuais.

Entre os materiais naturais, as cinzas vulcânicas compreendem uma série de pesquisas sobre geopolímeros (TCHAKOUTE et al., 2013b; DJOBO et al., 2016c; DJOBO et al., 2017; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; LEMOUGNA et al., 2018), mas normalmente não são facilmente encontradas, por questões geológicas de sua formação. Pozolanas naturais, formadas a partir de processos de alteração física e química de fragmentos do magma de origem, que apresentam reatividade adequada são também passíveis de utilização e englobam pesquisas realizadas por Djobo et al. (2014), Moon et al. (2014), Robayo-Salazar, Gutierrez (2018) e Rozek, Król, Mozgawa (2019).

Em níveis mundiais, os depósitos de pozolanas naturais representam aproximadamente 0,84% dos solos do mundo (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Em termos de área, correspondem a aproximadamente 124 milhões de hectares (SHOJI, DAHLGREN E NANZYU, 1993; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, GORDILLO, 2016). Quando trazidos para o cenário local (Sul do Brasil), podem ser encontradas junto a uma das maiores manifestações continentais de basalto, denominada Província Magmática do Paraná (PMP) entre as formações de origem ácida que as compõem. São formações que representam 2,5 a 3% do vulcanismo ocupando uma área de 64000 km<sup>2</sup> e volume de aproximadamente 15000 km<sup>3</sup> (ANDRADE et al., 2018; NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008, POLO et al., 2018, NARDY, et al, 2011).

Os recursos vulcânicos ácidos da PMP, que apresentam composição química e mineralógica favorável para a produção de cimentos ativados por álcalis, principalmente quanto ao conteúdo de SiO<sub>2</sub> e fase amorfa, foram pouco ou até

mesmo inexplorados em termos de desenvolvimento de ligantes geopoliméricos. A cinética que envolve a sua ativação é similar ao encontrado com os demais aluminossilicatos, porém uma caracterização detalhada do precursor, buscando identificar o que de fato é reativo e aproveitado na ativação é essencialmente importante, pois estas rochas compreendem uma parcela de material cristalino que se comporta de forma inerte à geopolimerização. Além disso, não são conhecidas as fases minerais, que envolvem a formação das rochas vulcânicas ácidas, que são mais reativas à geopolimerização. Com isso, a obtenção de propriedades mecânicas e durabilidade destes precursores dependem de fatores específicos de caracterização da jazida, e que nem sempre podem ser replicados para outro precursor. Como consequência, são obtidos materiais instáveis, como os obtidos por Conceição (2019) que indicam a falta de consolidação de geopolimerização.

Com base nessas características, os precursores precisam de um ativador correto, fornecendo cátions alcalinos, aumentando o pH, que seja capaz de dissolver os aluminossilicatos que compreendem a rocha. A temperatura de cura, atuando como catalizadora da reação, também vem se mostrando uma forte aliada ao desenvolvimento de matrizes geopoliméricas (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017; LING et al., 2019) quando utilizados precursores sólidos menos reativos. E, em função da caracterização geoquímica, estes precursores podem também necessitar de fontes de modificadores de rede ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) que visam contribuir com a ativação, levando ao desenvolvimento de misturas híbridas.

No cenário, devido à escassez de estudos alusivos ao uso de recursos vulcânicos ácidos da PMP como precursores geopoliméricos é delineada a lacuna abordada nesse estudo. Estudos de caráter investigatório quanto a pozolanidade dos precursores ácidos da bacia continental de basalto foram desenvolvidos por Montanheiro, Yamamoto e Kihara (2003) entretanto nunca testados na ativação alcalina. Com isso, o estudo buscou a verificação do potencial de utilização de rochas vulcânicas de origem ácida e de caráter vítreo como precursores de ligantes ativados por álcalis. Os precursores foram produzidos e avaliados a partir de ensaios de caracterização químico-geológica do precursor, desenvolvimento mecânico e consolidação da geopolimerização.

## 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O estudo delimita-se à verificação da eficácia de precursores naturais provindos do vulcanismo ácido da PMP como ligantes geopoliméricos. A pesquisa, de caráter exploratório, em termos de consolidação da geopolimerização e comportamento mecânico, aborda caracterização do precursor e fatores de influência na geopolimerização como estudo de ativadores, temperatura de cura, e adições no desenvolvimento de misturas híbridas. A pesquisa contribui, ademais, ao Grupo de Pesquisa em Materiais e Reciclagem – GMAT, do PPGEC (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) na linha de gerenciamento de resíduos, buscando solução de problemas e/ou alternativa direcionado à impactos na produção de ligantes para a construção civil.

## 1.2 PROBLEMÁTICA

Ligantes ativados por álcalis, também conhecidos como cimentos geopoliméricos ou álcali-ativados, visam reduzir os impactos ambientais, impulsionados pela grande versatilidade de fontes aluminossilicatos possíveis. Mas, a abrangência de possibilidades de precursores envolve, além da reatividade, o volume de matéria-prima disponível, a forma de obtenção e a consolidação das reações geopoliméricas. Tradicionalmente, cinzas volantes, argilas calcinadas e escórias de alto forno vêm liderando frentes de pesquisa (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; DAVIDOVITS, 2013; PROVIS, 2014; PROVIS, BERNAL, 2014; LUUKKONEN et al., 2018; SINGH, MIDDENDORF, 2020; WANG et al., 2020).

Frente ao exposto, autores como Robayo-Salazar, Gutierrez, Puertas (2017) relatam a necessidade de precursores alternativos, uma vez que os materiais tradicionais encontram-se limitados ao uso, em função do seu volume de produção. Estimativas apontam um volume global anual de 500 a 700 milhões de toneladas de cinzas volantes e apenas 170 a 250 milhões de toneladas de escórias de alto forno (AHMARUZZAMAN, 2010; PARIS et al., 2016). Além disso, grande parte destes materiais são comercializados em todo o mundo, como adições aos cimentos Portland, o que torna a indústria cimenteira como a principal concorrente no desenvolvimento de cimentos ativados por álcalis. A problemática é instaurada uma vez que, para a *International Energy Agency* (IEA), é esperado um aumento na produção do cimento Portland de 12% até o ano de 2050 (IEA, 2018), considerando

uma produção de 4,1 bilhões de toneladas no ano de 2019 (IEA, 2019; USGS, 2020).

Assim, a lacuna que envolve o contexto, envolvendo a necessidade do consumo de ligantes futuros, dá espaço à proposta da pesquisa, principalmente no que tange o conhecimento de novos possíveis precursores. Além disso, no cenário nacional, poucos materiais aluminossilicatos provindos de recursos que não sejam explorados pela indústria do cimento Portland, que apresentam volume de matéria-prima, foram explorados. Apresenta-se, assim, a necessidade de identificar novas fontes de aluminossilicatos que sejam potencialmente viáveis à geopolimerização. Como base, parte-se de uma das maiores manifestações continentais de basaltos do mundo, a Província Magmática do Paraná, a partir de seus derramamentos vulcânicos de origem ácida, com a qual se busca identificar o potencial destas rochas como possíveis fontes precursoras de ativação alcalina.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a relação entre as características geológicas (químicas e mineralógicas) de rochas vulcânicas ácidas de caráter vítreo e o desenvolvimento de ligantes ativados por álcalis.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

- a) determinar áreas geológicas do vulcanismo ácido de caráter vítreo do sul do Brasil com potencial de uso para ativação alcalina;
- b) verificar o potencial de ativação a partir da caracterização química e mineralógica quantitativa das rochas selecionadas;
- c) avaliar a ativação dos ligantes geopoliméricos para diferentes condições de temperatura, tipos de ativador e adição de modificadores de rede;
- d) verificar a consolidação da geopolimerização e realizar a análise mineralógica dos produtos formados;
- e) identificar a influência das condições de ativação na formação de eflorescência por meio de análise visual;

- f) comparar os resultados obtidos e correlacionar a formação geológica com a ativação alcalina.

#### 1.4 JUSTIFICATIVA

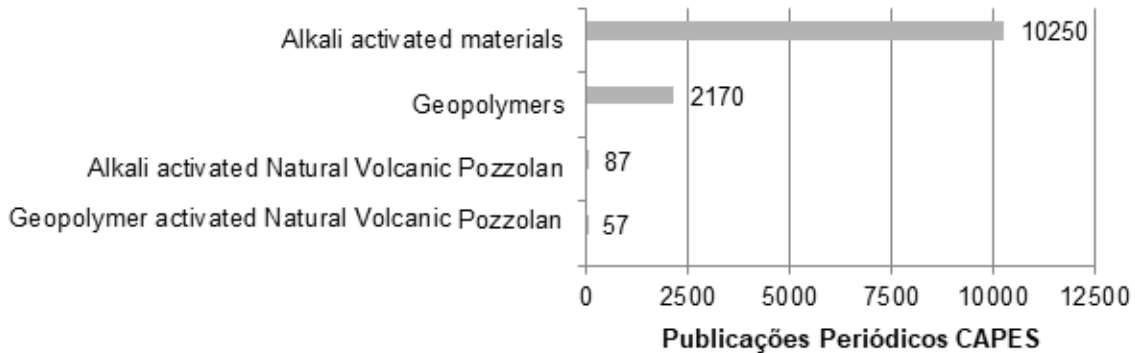
Ligantes ativados por álcalis já apresentam estudos mais consolidados com a ativação de cinza volante, escória de alto forno e argilas calcinadas. Entretanto, o desafio é desenvolver ligantes a partir de precursores naturais, uma vez que os materiais tradicionais à ativação já apresentam mercado consolidado na indústria do cimento Portland. A dificuldade frente às pesquisas abrange as diferenças na estrutura química e mineralógica dos precursores naturais que não podem ser padronizados, uma vez que sua formação envolve parâmetros que não podem ser controlados pelo homem. Como consequência, tem-se a inconsistência e dificuldade de se determinar parâmetros de dosagem, falta de consolidação da geopolimerização, além de diferentes desempenhos mecânicos e durabilidade.

No contexto, estudos são desenvolvidos a partir de rochas piroclásticas, geralmente resultantes de erupções explosivas, como as cinzas vulcânicas. Entretanto, estes materiais encontram-se apenas em algumas áreas de países (principais) como Irã, Camarões, Japão, China, Arábia Saudita, Turquia, Jordânia, Itália, Grécia, EUA, México, Chile, Equador e Colômbia (POURKHORSHIDI et al., 2010), o que limita a área de desenvolvimento destes estudos.

Além disso, em um levantamento científico que considera dados entre os anos 2000 e 2018, Robayo-Salazar, Gutierrez (2018) apontaram que menos de 30% das publicações envolvem ativação alcalina de precursores naturais (60 precursores naturais para 7000 outros). Os periódicos, em geral, abordam pozolanas vulcânicas naturais, que compreendem estudos com cinzas vulcânicas, escórias vulcânicas e tufos vulcânicos como precursores. É notório que o mercado vem identificando o potencial e a necessidade de desenvolver de ligantes a partir de diferentes precursores naturais, o que vem aumentando o número de publicações na última meia década. Na Figura 1 uma investigação de publicações, usando as mesmas palavras chaves de Robayo-Salazar, Gutierrez (2018), identificados no portal de Periódicos da CAPES, relativos ao ano de 2018 até julho de 2021, que demonstra que as pesquisas são ainda pouco expressivas. Mesmo assim, o número de publicações em quatro anos é superior ao número de periódicos publicados em 18 anos, levantados pelos autores.



Figura 1 – Artigos publicados nos últimos quatro anos (2018 a julho de 2021) no campo da ativação alcalina de pozolanas vulcânicas naturais *versus* geopolímeros e materiais ativados por álcali.



Fonte: da autora.

A reduzida literatura publicada para estes precursores é o grande impulsionador desta pesquisa. Principalmente no que se refere a periódicos utilizando como precursor as rochas vulcânicas ácidas, como dacitos, riolitos e vidros vulcânicos, encontrados ao Sul da Província Magmática do Paraná (PMP). Frente ao vulcanismo ácido é complexo atribuir o número de publicações, pois, assim como a expressão “pozolanas vulcânicas naturais” abordam diversos precursores, a expressão “rochas vulcânicas ácidas” também pode compreender. Mas o que se sabe, é que são inexistentes as publicações de ativação alcalina de rochas vulcânicas ácidas provindas da PMP. É de conhecimento, somente os estudos abordados pelo atual grupo de pesquisa, do qual este trabalho faz parte, com resultados publicados por Conceição (2019) e também estudos buscando compreender a pozolanicidade das rochas, porém sem aplicação em ativação alcalina.

Portanto, a pesquisa visa contribuir com o desenvolvimento de cimentos ativados por álcalis produzidos a partir de rochas vulcânicas ácidas, de característica vítrea, provindos da PMP. Além disso, o projeto contribui também com estudos que abordam silicatos solúveis, produzidos a partir de cinza de casca de arroz, a ação da temperatura e o desenvolvimento de misturas híbridas no âmbito de precursores naturais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir será apresentada uma revisão da literatura frente a estudos de cimentos ativados por álcalis. A fundamentação teórica foi dividida em etapas de tópicos essenciais para a compreensão do tema abordado, com foco na determinação dos objetivos propostos para o estudo.

### 2.1 CIMENTOS ATIVADOS POR ÁLCALIS

Os termos ativação alcalina ou geopolimerização se referem à reação de aluminossilicatos em condições alcalinas. Ou seja, referem-se a materiais que são formados a partir do ataque de soluções alcalinas a precursores ricos em sílica e alumina amorfa, gerando aglomerantes com estrutura química tridimensional. Os produtos formados são também conhecidos como a terceira geração dos cimentos, sendo uma evolução dos antigos cimentos romanos. São considerados parte do grupo de materiais cerâmicos, pertencentes à família dos polímeros inorgânicos (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, GORDILLO, 2016).

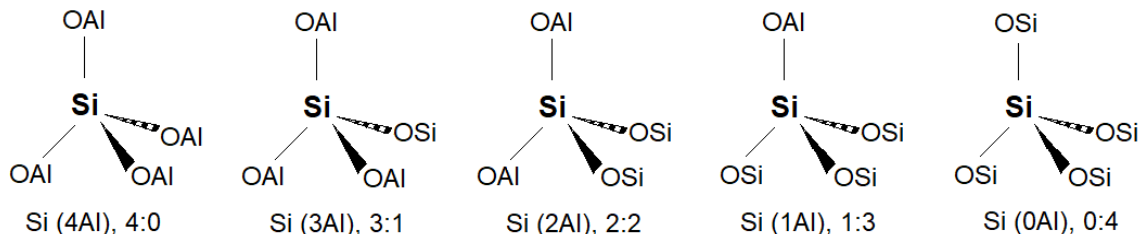
Seu processo de reação foi inicialmente descrito por Glukhovsky nas décadas de 1950 e 1970, recebendo também o nome de "concretos de silicato do solo" e "cimentos do solo". Por apresentarem estrutura polimérica e serem produzidos a partir de minerais formadores de rochas (principalmente argila caulínica calcinada), receberam o nome de geopolímero (geo + polímero). Segundo Davidovits (2013), eram produzidos a partir precursores com CaO, para que tivessem condições de reagir em temperaturas inferiores a 100 °C, com proporções molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variadas para cada tipo de precursor e finalidade e relação molar SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O na ordem de 1,65. Com isso, o termo geopolímero foi trazido à literatura por Davidovits no ano de 1979, para representar os polímeros inorgânicos, e são denominados materiais que possuem uma estrutura de aluminossilicatos polimerizados, gerando produtos similares a zeólitas naturais (LI, SUN, LI, 2010; PROVIS, BERNAL, 2014). Entretanto, esta discussão e definição ainda é abordada por pesquisadores da área (DAVIDOVITS, 2018), apresentando falta de concordância com tal definição.

Os cimentos ativados por álcalis apresentam características similares ao cimento Portland convencional, mesmo com composição química e mecanismo de reação muito diferentes. Uma das diferenças entre ambos está na forma de reação, enquanto o cimento Portland necessita somente de água para que as reações

químicas ocorram, para um cimento ativado por álcalis se faz necessário a adição de um componente alcalino em forma aquosa (PROVIS, BERNAL, 2014).

Outra grande diferença está relacionada à sua formação. Para compreender, as estruturas de silicatos podem ser explicadas a partir dos tetraedros que compartilham nenhum a até quatro vértices, denominados sítios “Q<sup>n</sup>” (Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>). Estas nomenclaturas são usadas para descrever o número de coordenadas das unidades de silicatos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2002; BELMONTE, 2004). A nomenclatura “Q” é padrão para um átomo de Si ligado a quatro átomos de O, formando tetraedros SiO<sub>4</sub>, já a letra “n” representa o grau de polimerização dos tetraedros que se unem através de um vértice compartilhado. Com isso são descritas as unidades Q<sup>0</sup> como tetraedros isolados, Q<sup>1</sup> como dímeros, aqueles que compartilham um vértice com outro tetraedro, Q<sup>2</sup> como grupos de cadeias médias, compartilhando dois vértices, Q<sup>3</sup> como estruturas planas, compartilhando três vértices e Q<sup>4</sup> como estruturas tridimensionais com quatro vértices compartilhados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2002; BELMONTE, 2004). Na Figura 2 pode ser observada a estrutura de aluminossilicatos conforme seu compartilhamento de vértices.

Figura 2 – Estrutura de aluminossilicatos com compartilhamento de vértices Q<sup>0</sup> à Q<sup>4</sup>.



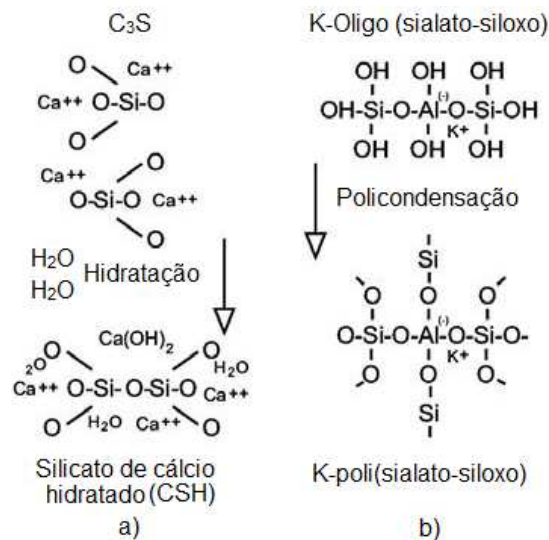
Fonte: adaptado de Belmonte (2004, p. 8).

Compreendendo a formação, entende-se que, quimicamente, o cimento Portland apresenta unidades de Si do tipo Si(Q<sub>0</sub>)<sup>1</sup> em maior quantidade e Si(Q<sub>1</sub>) e Si(Q<sub>2</sub>) em menor quantidade, para monômeros de silicato de cálcio, já os geopolímeros apresentam uma estrutura tridimensional composta por unidades de Si

<sup>1</sup> Si(Q<sub>n</sub>): compartilhamento de oxigênio em vértice de ligações de tetraedros de Si de caráter covalente de estrutura de vidro (n = número de ligações/não ligações). Em sistemas com cátions modificadores de rede adicionados à composição e um vidro, parte das ligações de tetraedros de Si são substituídos por ligações iônicas entre o do vértice com o cátion modificado, formando O sem ligação. A adição de cátions modificadores de números de coordenação igual a 1 (R<sup>+</sup>), como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> resulta em um ponto terminal da rede estrutural do vidro. Se o cátion modificador adicionado apresentar número de coordenação diferente de valência 2 (R<sup>++</sup>), como Ca<sup>++</sup>, ele pode promover uma não ligação de dois diferentes tetraedros de Si (GIEHL, 2011; SILVA, CASTANHO, 2005).

do tipo  $\text{Si}(\text{Q}_4)$  (DAVIDOVITS, 2017). Esta representação pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química do a) Cimento Portland, produtos formados através da hidratação *versus* b) cimento geopolimérico, ativado com KOH, produtos formados através da policondensação.



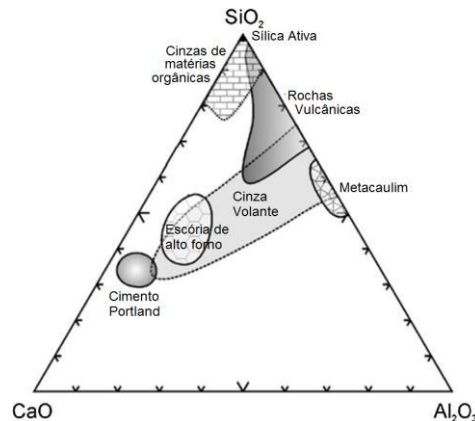
Fonte: adaptado de Davidovits (2017, p. 12).

A matriz precursora, a partir de sua composição químico-mineralógica, apresenta papel fundamental para a formação dos geopolímeros. Os materiais precursores devem possuir uma matriz amorfa (vítrea), uma vez que materiais cristalinos não apresentam reatividade e passam a não produzir aglomerantes com desempenho satisfatório.

Encontrados em uma vasta cartela de materiais precursores (Figura 4), os aluminossilicatos tornam-se versáteis em qualquer região. Segundo Provis (2018), recursos como argilas, solos lateríticos (predominantes em regiões tropicais como Brasil, Índia e África) e solos vulcânicos (normalmente encontrados em regiões andinas, no Oriente Médio e sul da Europa) são encontrados com facilidade em torno do mundo. Entretanto, os principais elementos utilizados como materiais precursores são dados como resíduos industriais, como a cinza volante, o metacaulim e as escórias de alto forno (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017). Tais materiais dominam as pesquisas de materiais ativados por álcalis e são dados como favoritos pela maior reatividade e conhecimento do processo de produção, uma vez que se conhece a temperatura de calcinação e

composição química, que passa a ser mais regular do que as pozolanas naturais, por exemplo.

Figura 4 – Diagrama de composição de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com intervalos das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de cimentos alcalinos.



Fonte: adaptado de Snellings, Mertens, Elsen (2012, p.216).

Embora encontrados em grandes quantidades, com diferentes formas, tipos e composição, os materiais ricos em aluminossilicatos apresentam reatividade, disponibilidade no mercado, forma de obtenção ou ainda custo distintos (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; SAGOE-CRENTSIL, DE SILVA, 2015; PROVIS, 2018), o que impede a padronização de parâmetros de ativação. Grupos como RILEM e ASTM já foram formados para estudar e padronizar estes tipos de cimentos, entretanto a única norma em vigor consiste na “PAS 8820:2016 - *Construction materials. Alkali-activated cementitious material and concrete. Specification*”, no Reino Unido (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Contudo, normativas como a ASTM C1157-11, nos EUA, e a NTC 121, na Colômbia, em que os cimentos não são mais classificados de acordo com sua composição e sim quanto ao seu desempenho, vêm facilitando a inserção e o uso de cimentos alternativos no mercado da construção civil.

Devido a esta infinidade de aglomerantes que podem gerar os cimentos geopoliméricos, é necessário conhecer, a nível molecular, suas características químicas, físicas e mineralógicas. Sua incompreensão pode gerar cimentos com características indesejáveis, como uma elevada eflorescência, menor resistência mecânica e durabilidade, além de custo e emissões de  $\text{CO}_2$  superiores ao do cimento Portland. Com esta variabilidade de composição química e mineralógica de

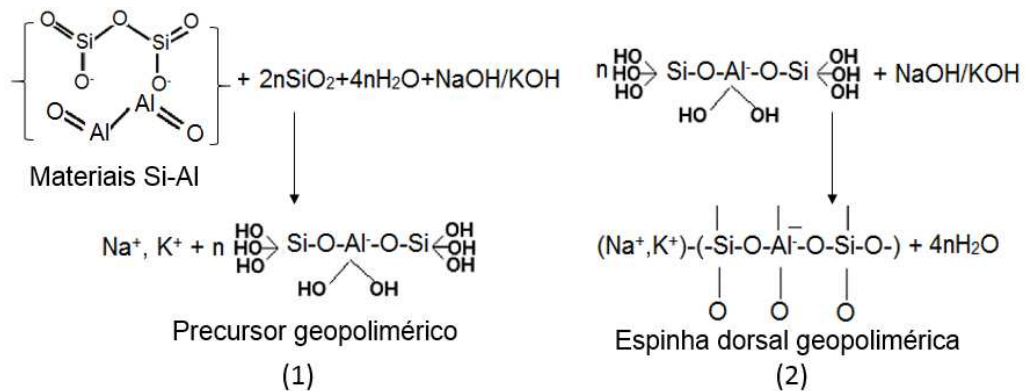
diferentes precursores, infelizmente, tem-se dificuldade de padronização no processo de ativação.

A ativação destes materiais, de forma geral, pode ser dividida em quatro estágios: dissolução do precursor, reorganização dos elementos, condensação do gel e polimerização. O processo inicia com o ataque químico alcalino das frações  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfas, seguido pela dissolução de suas partículas sólidas (monômeros), que ficam incorporadas à fase aquosa, formando inicialmente um gel primário rico em cátions  $\text{Al}^{3+}$  e posteriormente um gel secundário rico em cátions de  $\text{Si}^{4+}$  (oligômeros) (DUXSON et al., 2007; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011; PROVIS, 2014). Os íons  $\text{OH}^-$  do ativador alcalino quebram inicialmente as ligações Si-O-Si do precursor, que produz espécies de  $-\text{Si}-\text{OH}$  e  $-\text{Si}-\text{O}^-$ . No sistema, devido à falta de Al, que possui carga  $3^+$  enquanto o Si possui carga  $4^+$ , a neutralidade é dada a partir de cátions alcalinos ( $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$ ) fornecidos ao sistema pelo ativador (DUXSON et al., 2007; ZHANG et al., 2018b). As ligações  $\text{Si}-\text{O}^- \text{Na}^+$  dificultam a reversão para Si-O-Si (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Essa dissolução dos aluminossilicatos ocorre de forma rápida na reação, uma vez que o pH (potencial hidrogeniônico) do meio é alto. Ou seja, no processo em pH elevado, gerado pela hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) do ativador, tem-se a separação forçada dos átomos de oxigênio do material precursor, levando a uma reação em cadeia até um equilíbrio estequiométrico (DUXSON et al., 2005) formando novos géis.

Com os géis (ricos em  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ ) formados, tem-se a polimerização e rearranjo molecular (grandes aglomerados de estruturas em anel formados pelo resfriamento dos oligômeros, uma vez que há uma reação exotérmica). Na reação se formam novas estruturas de aluminossilicatos tridimensionais amorfos e/ou semicristalinos combinados por tetraedros de ligações de  $(\text{SiO}_4)^4$  e  $(\text{AlO}_4)$  compartilhando um átomo de oxigênio (DUXSON et al., 2007; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011; PROVIS, 2014; ZHANG et al., 2018b).

A água presente, utilizada durante a dissolução, é liberada na polimerização, uma vez que a conectividade das cadeias de geopolímeros, os grupos  $\text{OH}^-$ , se encontram e acabam liberando a água, compartilhando apenas um átomo de oxigênio (SINNGH, MIDDENDORF, 2020), conforme equações apresentadas na Figura 5. Ou seja, a água atua como um elemento intermediário à reação e, durante a conectividade das cadeias, chamado de condensação, passa a ser liberada, criando uma estrutura bifásica, unicamente de precursor e ligante (LAHOTI et al., 2017).

Figura 5 – Representação esquemática por meio de equações da formação de materiais ativados por álcalis: (1) dissolução do precursor; (2) geopolimerização.



Fonte: adaptado Zhang et al. (2018b) e Singh, Middendorf (2020, p. 2).

É durante o processo de reorganização estrutural que se determina a microestrutura e as propriedades alcançadas com os novos aglomerantes, principalmente a resistência mecânica. Fernández-Jiménez et al. (2006a) e Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a) afirmam que a resistência mecânica destes materiais inicia na formação do gel primário rico em íons de Al, uma vez que o Al é mais reativo que o Si (as ligações Al-O são termodinamicamente mais fracas que as ligações Si-O) e se intensifica com a formação do gel secundário rico em Si. Djobo et al. (2016b) denomina a nova estrutura formada de sialato (O-Si-O-Al-O), entretanto, algumas ligações podem ser desfavorecidas em estruturas tetraédricas em materiais com baixo teor de CaO (Al-O-Al), o que gera a formação secundária de zeólitas cristalinas (PROVIS, 2014). Segundo Sagoe-Crentsil e De Silva (2015), a principal diferença entre as zeólitas, que consiste em um tipo de grupo de aluminossilicatos, e os materiais geopoliméricos está relacionado aos níveis de cristalinidade da matriz, sendo superior para as zeólitas. Para os autores, os geopolímeros (quando comparado às zeólitas) possuem a capacidade de perder sua estabilidade dimensional (metaestáveis) com o passar do tempo em função de agentes que o perturbem. Mas a presença de óxidos, como CaO, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode apresentar papel fundamental na formação dos geopolímeros, uma vez que podem fornecer cátions modificadores de rede.

Ou seja, com a formação do gel principal, em conjunto, formam produtos secundários (materiais não reagidos e fases zeólitas), ambos com formações e arranjos variando de acordo com a composição química do material precursor utilizado, tipo e concentração do ativador, temperatura de cura, entre outros

parâmetros (DUXSON et al., 2007; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011; PROVIS, 2014; ZHANG et al., 2018b). Assim, a formação do novo arranjo polimérico, que será discutido no capítulo a seguir, depende de parâmetros termodinâmicos e cinéticos que envolvem o ataque químico e a dissolução do material.

Davidovits (2017) contesta que os produtos (géis) formados são apenas uma parte do processo da geopolimerização e não o geopolímero final, com isso não pode ser chamado de geopolímeros e sim produtos ativados por álcalis. Segundo o autor, para serem denominados geopolímeros, no processo deve haver algum elemento de rede que interaja com os cátions livres ( $K^+$  e ou  $Na^+$ ), caso contrário estes elementos ficam livres no sistema, não formando redes tridimensionais, e podem ser lixiviados, reduzindo as propriedades físico-químicas. Davidovits (2018) determina que o geopolímero apresente tamanho e peso molecular definido, um polímero, uma estrutura de nanopartículas elementares individuais bem polimerizadas, estáveis em ataques físico-químicos. Para o autor, estes geopolímeros podem ser encontrados nas seguintes unidades moleculares:

- 1) (Si-O-Si-O) siloxo, poli(siloxo);
- 2) (Si-O-Al-O) sialato, poli(sialato);
- 3) (Si-O-Al-O-Si-O) sialato-siloxo, poli(sialato-siloxo);
- 4) (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) sialato-dissiloxo, poli(sialato-dissiloxo);
- 5) ((R)-Si-O-Si-O) (R) organo-siloxo, poli-silicone;
- 6) (Al-O-P-O) alumino-fosfo, poli (alumino-fosfo); e
- 7) (Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O) ferro-sialato, poli(ferro-sialato).

Já um gel ou um hidrato, como o N-A-S-H<sup>2</sup> ( $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) e C-A-S-H ( $(Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O)$ ), generalizado como a estrutura final dos geopolímeros (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011), ou um derivado do C-S-H ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ) (silicato de cálcio hidratado), apresenta estrutura variável, como um composto amorfo indefinido com dimensões não definidas. Davidovits (2018) ainda ressalta que as terminologias dos géis N(K)-A-S-H estão incoerentes pois apresentam um gel instável, isso pois  $K^+$  e  $Na^+$  são solúveis em água no sistema. Já a terminologia adotada para o C-A-S-H, com precursores ricos em CaO, pode ser dada como correta, uma vez que os cátions  $Ca^{++}$  são praticamente insolúveis em

---

<sup>2</sup> O hidrato de N-A-S-H é formado com ativador a base de íons de sódio, mas pode ser substituído por íons de potássio, formando o K-A-S-H ( $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ). Mesmo ocorre com o hidrato de C-A-S-H, contendo CaO.



água. Entretanto, a terminologia N-A-S-H vem sendo bem aceita pela comunidade técnica pois o termo faz analogia ao termo C-S-H e a uma real representação do gel formado, assim como a forma de obtenção de seus dados, de modo metodológico, e ambos são encontrados em produtos cimentícios (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

O que se tem, na verdade, é uma patente depositada por Glukhovsky, que propusera matrizes com teores de CaO na formação, que mais tarde foi usada por Davidovits para representar os polímeros inorgânicos com propriedades bem formadas. Diferentes estruturas de géis (C-A-S-H, C-(N)-A-S-H e N-A-S-H), que serão abordados no capítulo a seguir, são formadas a partir de diferentes precursores e pequenas diferenças no modelo de ativação, e muitas vezes são apresentados na literatura com mesma nomenclatura. A reorganização estrutural, que determina as propriedades do polímero, não é igual, sendo algumas similares e outras questionáveis, principalmente quanto à ligação dos elementos alcalinos com grande quantidade de silicatos, que leva a um gel final que pode perder sua estabilidade. Entretanto, para Davidovits, somente C-A-S-H poderia ser considerado uma estrutura de um verdadeiro geopolímero. Certo ou errado, ambas as estruturas de gel final podem ser aproveitadas de formas distintas no mercado da construção civil, desde que testadas e validadas diante às normas nacionais e internacionais em vigor.

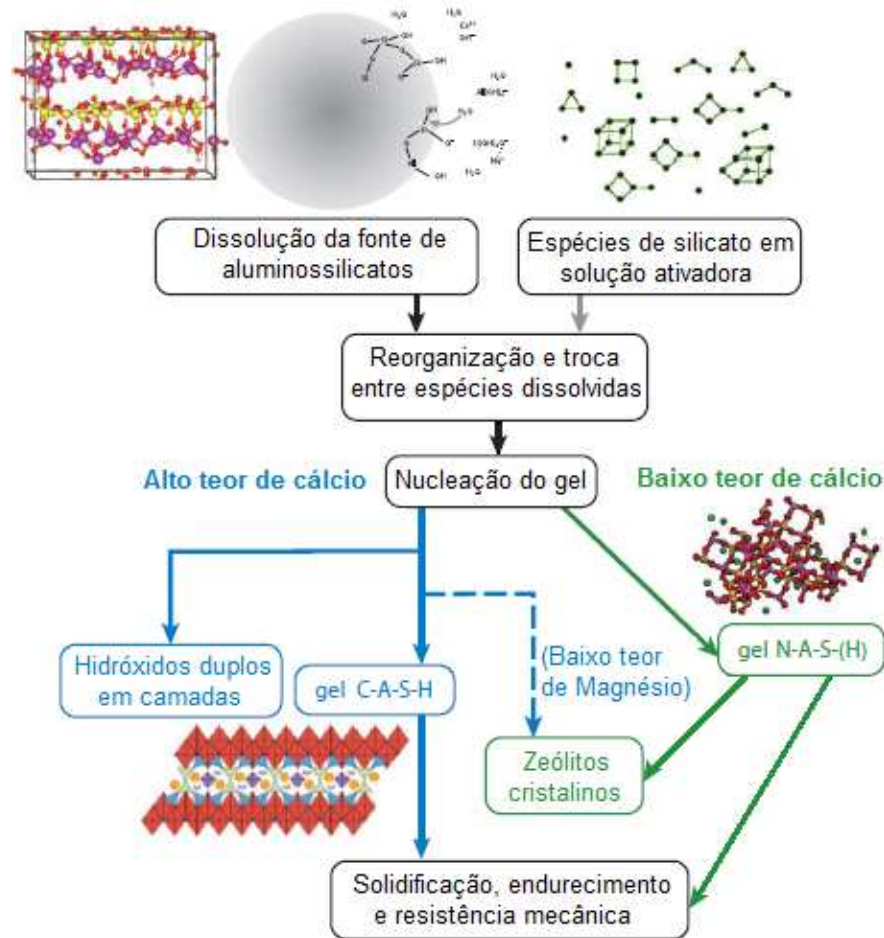
### **2.1.1 Produtos de reação dos materiais ativados por álcalis**

Mesmo com a definição de cimentos geopoliméricos, descrita e discutida pelo autor Davidovits, Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a), consideram o “geopolímero” como um termo mais comercial. A literatura traz uma extensa gama de dados relacionados a cimentos ativados por álcalis, conhecidos como álcali-ativados e geopolímeros, que embora sejam abordados como sinônimos apresentam formação dos produtos de reação distinta. Ambos passam pelo mesmo processo de produção, ativação alcalina de precursores aluminossilicatos, porém, apresentam modelo estrutural de gel formado diferente, definidos pelo precursor e ativador (DAVIDOVITS, 2018). Para Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015b), Provis (2018), Robayo-Salazar e Gutierrez (2018), os produtos de ativação são classificados com base em sua relação  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , como proposto na Figura 4, e com isso são conominados como cimentos geopoliméricos ou álcali-

ativados. Em suma, a estrutura químico-mineralógica do material precursor e ativador levam a formação de diferentes tipos de géis, e, com base em suas características e modelo de formação, podem receber a subdivisão de nomenclatura, conforme descrito a seguir.

Em matrizes ricas em aluminossilicatos, os precursores são caracterizados principalmente em função do teor de CaO do material. Grande parte da literatura, mesmo sem consenso bem definido, divide precursores como materiais álcali-ativados, que possuem elevado teor de CaO, e os materiais geopoliméricos, que possuem baixo teor de CaO. Para serem denominados como alto CaO, os materiais precursores devem apresentar teores de (SiO<sub>2</sub> + CaO) superiores a 70% na composição da matriz (LI, SUN, LI, 2010; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a, MUNDRA et al., 2017) e possuem razão CaO/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de aproximadamente 1 (PROVIS, BERNAL, 2014). Este parâmetro é fundamental, uma vez que matrizes com mais ou menos CaO necessitam de mais ou menos energia para a formação do gel inicial, assim como seus produtos (géis) finais (Figura 6). Contudo, é observado que essas denominações são amplamente discutidas na literatura, gerando um conflito entre pesquisadores, uma falta de consenso, que será discutida no capítulo.

Figura 6 – Processo e tipo de reação, em função do teor de CaO, dos aluminossilicatos ativados por álcalis.



Fonte: adaptado de Provis, Bernal (2014, p. 307).

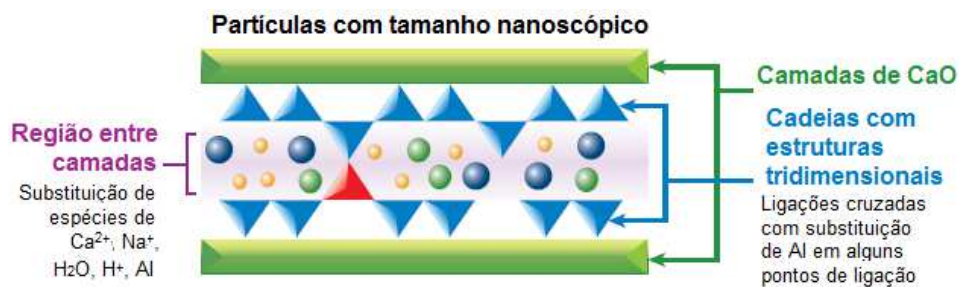
Para serem considerados precursores de alto CaO em fase vítrea, devem possuir constituintes formadores e modificadores de rede. Os formadores são os ânions  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  e  $(\text{MgO}_4)^{6-}$  e os modificadores, os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Normalmente se enquadram na classificação de alto CaO as escórias de alto forno e as cinzas volantes do tipo C (classificadas segundo a ASTM C618).

Na ativação, após a dissolução do material, tem-se uma grande quantidade de elementos de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  disponíveis para a formação do gel primário. Com isso, praticamente todo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  do sistema são transformados em gel. A compensação da carga, no gel, para equilíbrio estequiométrico, é alcançada com íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , o que faz com que se observem diferentes estruturas de C-A-S-H, variando conforme o tipo e composição do ativador (PUERTAS et al., 2011).

Como resultado, o gel (Figura 7) apresenta cadeias de silicatos, coordenado de forma tetraédrica, tridimensional, interligada, de forma limitada, com Al (PROVIS, BERNAL, 2014; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

São produtos similares ao formado no C-S-H (silicato de cálcio hidratado), porém com maior grau de reticulação (ainda mais amorfo) e sítios  $Q^3$  e  $Q^4$ , além de maior teor de substituição de Al. Estes são denominados silicatos de cálcio e alumínio hidratado (ou hidrato de silicato de cálcio) e possuem alongadas cadeias na formação e sua estrutura (LI, SUN, LI, 2010).

Figura 7 – Representação da estrutura do gel C-A-S-H da Tobermorita  
( $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ).



O triângulo azul indica tetraedros que Si e o triângulo vermelho indica substituição de Al em um único local de ponte. Os retângulos verdes correspondem a camadas de CaO e os círculos indicam várias espécies intercalares de cátions  $Ca^{2+}$ , álcalis e água quimicamente incorporada à estrutura do gel.

Fonte: adaptado de Provis, Bernal (2014, p. 308).

Na Figura 7 é possível observar a cadeia de ligações de silicatos (triângulos azuis) interligados unicamente pelo alumínio (triângulo vermelho). Livremente, no interior das ligações são encontrados outros elementos intercalados – cátions do ativador, álcalis – que auxiliam no balanço negativo dos tetraedros de Al e Si, e todos envolvidos por camadas de CaO (PROVIS, BERNAL, 2014).

As cadeias do C-A-S-H são mais extensas quando comparadas às do cimento Portland, até 13 tetraedros para os ativados por álcalis, e três a cinco para o cimento Portland (PUERTAS et al., 2011). Para os autores, o alongamento das cadeias é gerado pelo alto teor de átomos de Al absorvido pelo gel, o que, então, acarreta no surgimento da estrutura tridimensional  $Q^4$ , deixando a matriz mais extensa e com ligações cruzadas de Si-O-Al (PROVIS, 2014).

É comum encontrar no sistema C-A-S-H a formação de C-S-H, estrutura básica de cimentos Portland, provocado pelo elevado teor de CaO da matriz. O gel C-A-S-H e o C-S-H se diferem basicamente, além da presença de íons de Al, pela razão  $CaO/SiO_2$ , que fica concentrada na ordem de 0,9 a 1,2 para o C-A-S-H, e variando de 1,5 a 2,0 para o C-S-H (PUERTAS et al., 2011; PROVIS, BERNAL, 2014). Em outras palavras é formado um gel C-S-H com uma baixa relação  $CaO/$

SiO<sub>2</sub>, podendo conter elementos MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. Além disso, a maior concentração de cátions Ca<sup>2+</sup> favorece a reação das misturas geopoliméricas a temperatura ambiente, sendo este um dos benefícios dos cimentos álcali-ativados.

De modo geral, a compreensão da estrutura química C-A-S-H torna-se complexa em função de fatores como composição química do aglomerante. Diferentes proporções de CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> do precursor, tipo e concentração do ativador, influenciando na alcalinidade, relação água/aglomerante (a/g) e, também, condição de cura levam a diferentes estruturas de gel formadas (PROVIS, 2014). O MgO, por exemplo, é um elemento benéfico quando absorvido na reação do sistema C-A-S-H. A presença deste óxido pode ser responsável pelo aumento de resistência mecânica da matriz ativada por álcalis, uma vez que o produto formado é do tipo hidrocalcita (PROVIS, BERNAL, 2014). Entretanto, se o teor de MgO for baixo, a formação observada é de zeólitas cristalinas (PROVIS, 2014). No gel de C-A-S-H eventualmente também pode ser encontrado uma pequena parcela de Na, ou outro elemento alcalino, que neutraliza o desequilíbrio estequiométrico criado quando Si é substituído por Al (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Quando isso ocorre, são encontrados os chamados hidratos de aluminossilicatos de cálcio e sódio (C-(N)-A-S-H).

Na Tabela 1 é possível observar, de forma resumida, os diferentes produtos, primários e secundários, formados nos materiais precursores aluminossilicatos ativados por álcalis, de alto e baixo CaO, assim como os encontrados no cimento Portland. Os produtos secundários, assim como no cimento Portland, podem ou não aparecer em sua totalidade, isso, pois, sua formação depende dos fatores já mencionados acima (fatores de controle adotados).

Tabela 1 – Produtos de reação mais comuns formados na hidratação do cimento Portland e cimentos ativados por álcalis.

| Tipo de reação | Cimento Portland | Cimentos ativados por álcalis   |  |
|----------------|------------------|---|--|
|                |                  | Alto teor de Cálcio<br>(Na,K) <sub>2</sub> O-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O | Baixo teor de Cálcio<br>(Na,K) <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O |
| Primária       | C-S-H            | C-A-S-H   | N-A-S-H  |

|            |   |   |  |
|------------|---|---|--|
| Secundária | Ca(OH) <sub>2</sub><br>C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub><br>C <sub>4</sub> ASH <sub>18</sub> | Hidrocalcita<br>[Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O]<br>C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> CASH <sub>8</sub><br>C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub> C <sub>8</sub> Ac <sub>2</sub> H <sub>24</sub> | Zeólitas<br>hidroxissodalita<br>Zeólita P, Nachabazita<br>Zeólita Y<br>Faujasita |
|------------|---|---|--|

---

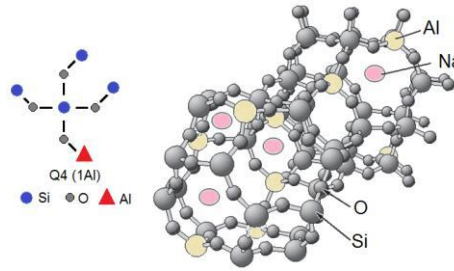
C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; N = Na<sub>2</sub>O; H = H<sub>2</sub>O; c = CO<sub>2</sub>

Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a, p. 23), Mehta e Monteiro (2014, p. 32).

Já os materiais ativados com baixo teor de CaO, denominados cimentos geopoliméricos, apresentam como elementos fundamentais do material precursor o SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém também apresentam outros elementos cristalinos não reativos, (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). São denominados baixo CaO as pozolanas naturais, metacaulim, cinzas volantes tipo F (segundo ASTM C618) e escórias (com quantidades significativas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O sistema apresenta reação inicial formando um gel de hidrato denominado N-A-S-H, (Na, K)<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, recebendo o nome de polímero alcalino inorgânico, hidrato de aluminossilicato alcalino amorfo ou simplesmente aluminossilicato alcalino (LI, SUN, LI, 2010; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). A denominação N-A-S-H pode também ser lida como K-A-S-H, dependendo do cátion alcalino usado no ativador (Na ou K).

O gel é formado por aluminossilicatos influenciado diretamente pela razão molar reativa SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que deve ser superior a 1,5, e dos cátions presentes (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a). Nela, os átomos de Al passam a ser cercados por quatro átomos de Si em estrutura de quatro coordenadas – sítios Q<sup>4</sup>(mAl) – (Figura 8), ou seja, o metal alcalino não é ligado diretamente ao íon Al, mas sim a átomos de oxigênio (O<sup>-</sup>) (LI, SUN, LI, 2010; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a, PROVIS, BERNAL, 2014). A sua carga negativa do sistema é equilibrada por meio de cátions, geralmente Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>, assim como no sistema C-A-S-H. O equilíbrio pode ocorrer com o Na<sup>+</sup> associado ao Al<sup>3+</sup> na formação do gel ou com o Na<sup>+</sup> presente na solução do poro. Em ambos, o Na<sup>+</sup> absorvido é parcialmente hidratado e permanece próximo ao íon de Al, equilibrando a deficiência de carga na estrutura do gel (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a). Provis (2018) considera que o produto final é caracterizado por apresentar uma estrutura desordenada e altamente reticulada.

Figura 8 – Estrutura simplificada do gel N-A-S-H, visualizada em 2D e 3D.



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a, p. 30) e Davidovits (2011, p.36).

Na formação do gel de baixo CaO, as reações são induzidas unicamente pelos íons de  $Al^{3+}$ , diferente do C-A-S-H que consome também os íons de  $Ca^{+}$ , que são rapidamente consumidos, o que faz ser essencial uma quantidade de  $Al_2O_3$  reativo no sistema, provindo essencialmente do precursor (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Porém, é o grau de polimerização do Si na solução que estabelece os detalhes da estrutura na formação do gel N-A-S-H, tornando-o metaestável, ou não (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Com isso o grau de reação pode ser variado, conforme tipo e concentração do ativador, temperatura de cura e, também, característica química do precursor.

Autores como Li, Sun e Li (2010), Provis, Bernal (2014) e Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a) apresentam que o gel amorfo possui composição química semelhante à zeólitas naturais, demonstrado na Tabela 1 e Tabela 2, com estrutura polimérica. Diversos autores relatam ter encontrado zeólitas em matrizes de baixo CaO (TORRES-CARRASCO, PUERTAS, 2015; BERNAL et al, 2011; CRIADO, PALOMO, FERNÁNDEZ-GIMÉNEZ, 2005; DJOBO et al., 2017; DUXSON et al., 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006b; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b; PROVIS, BERNAL, 2014). São estruturas formadas em paralelo, uma vez que sua formação exige os mesmos parâmetros que o gel de aluminossilicato. Apresentam-se na forma de tectoaluminossilicatos hidratados e cristalinos, contendo tetraedros de espécies de Si e Al ligados por oxigênio, porém sua estrutura final é formada por canais e câmaras bem definidos, contendo íons e moléculas de água (TORRES-CARRASCO, PUERTAS, 2015; ROZEK, KRÓL, MOZGAWA, 2019). Na Tabela 2 são descritas as principais fases de zeólitas encontrados em matrizes geopoliméricas, assim como sua estrutura química.

Tabela 2 – Estruturas zeólitas tradicionalmente encontradas em matrizes geopoliméricas ativadas com ativadores a base de sódio (Na).

| Estrutura Zeólita | Zeólita                               | Fórmula química   |
|-------------------|---------------------------------------|---|
| ANA               | analcime                              | $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$                               |
| PODE              | hidroxicantrinita                     | $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     |
| CHA               | chabazite (herschelite)               | $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$                             |
| FAU               | zeólita X                             | $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{2,4}\text{O}_{8,8}]\cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$        |
|                   | zeólita Y                             | $\text{Na}_{1,88}[\text{Al}_2\text{Si}_{4,8}\text{O}_{13,54}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$   |
| SIG               | zeólita Na – P1                       | $\text{Na}_{3,6}[\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| LTA               | zeólita A                             | $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,7}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$         |
| NAT               | natrolite                             | $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$                  |
| SOD               | hidroxisodalita (hidrato de sodalita) | $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                  |

Fonte: Adaptado de Rozek, Król, Mozgawa (2019, p. 3)

O tipo e a quantidade de zeólitas formadas são variáveis, que dependem da composição química do precursor, tipo de ativador alcalino e, também, da condição de cura adotada, assim como o gel de aluminossilicato. Em função dos poros, tendem a atribuir menores resistências mecânicas às matrizes, porém levam a ótimas propriedades catalíticas de sorção ou peneira molecular, o que faz com que matrizes geopoliméricas sejam vistas como viabilidade para estabilizar aterros de rejeitos minerais ou proteção ambiental (ROZEK, KRÓL, MOZGAWA, 2019). Segundo os autores, a formação dos cristais de zeólitas depende da proporção  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a geopolimerização e depende muito da proporção de  $\text{SiO}_2$  disponível na matriz. Já Torres-Carrasco, Puertas (2015) observam que altos teores de  $\text{SiO}_2$  no meio tendem a retardar a formação de zeólitas, devido à maior formação do gel de N-A-S-H, o que gera maiores resistências mecânicas na matriz geopolimérica. A diferença na formação do gel geopolimérico e fase zeólita formada estão na razão líquido/solução e alcalinidade da matriz (zeólitas: razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 10 a 100 e  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  de 2 a 20; geopolímeros: razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 2 a 10 e  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  de 0,1 a 0,5) (ROZEK, KRÓL, MOZGAWA, 2019).

Nestas estruturas tem-se uma maior porosidade, quando comparado à estrutura do gel de C-A-S-H ou do C-S-H, uma vez que a água da mistura não é quimicamente ligada à matriz, ficando livre entre o gel, o que provoca o surgimento de nano e micro poros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a, LAHOTI et al., 2017). Contudo, vale ressaltar que, em estruturas geopoliméricas a água não determina a porosidade, como no cimento Portland, neste caso, a água determina o volume absoluto do poro, uma vez que fica livre na solução do poro. A porosidade é



determinada pela química da solução durante a geopolimerização (LAHOTI et al., 2017).

Em função da variabilidade de precursores aluminossilicatos e instabilidade de parâmetros de controle, como a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , são alcançadas características de gel de N-A-S-H quanto às unidades  $\text{Q}^4(\text{mAl})$ . A instabilidade de alguns destes géis, principalmente em relação à água, é o fator criticado pelo autor Davidovits, em sua extensa literatura técnica, apontando que estes não podem ser chamados de geopolímeros. Em produtos de reação alcançados com precursores de alto teor de CaO (C-A-S-H) a estrutura é menos suscetível a deterioração, em função do  $\text{Ca}^+$  ligado ao sistema, por isso o autor o considera aceito como álcali-ativado, embora possam apresentar estrutura e peso molecular distinto. Em soluções com elevada concentração de silicatos alcalinos e baixa concentração de aluminatos reativos, não se produz materiais com capacidade de endurecer quimicamente, como resultado, tem-se compostos que se dissolvem facilmente em água (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a; DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009; REDDEN, NEITHALATH, 2014). Cabe lembrar que os íons reativos de Si não são obtidos exclusivamente do precursor, no processo de ativação os íons de Si presentes no ativador, quando à base de silicatos, são também consumidos na polimerização. Mesmo ocorre na formação da estrutura do C-A-S-H. Para isso, é importante um equilíbrio do sistema, caso contrário, serão produzidos aglomerantes instáveis em água. Os autores Fernández-Jiménez, Palomo (2009b) e Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a) alegam que efeitos do silicato altamente polimerizado na cinética de formação de gel levam a uma reação retardadora e cristalização de zeólitas, porém formando produtos mais estáveis, ocorridos pela ligação entre um trímero ( $\text{Si}(3\text{Al})$ ) semicristalino a um monômero rico em Al ( $\text{Si}(4\text{Al})$ ). Além disso, em função do baixo teor de CaO dos materiais, a formação N-A-S-H demanda também temperaturas de cura na ordem de 60 °C a 200 °C, uma vez que necessita de condições mais agressivas para que ocorram as reações químicas iniciais de formação do gel (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

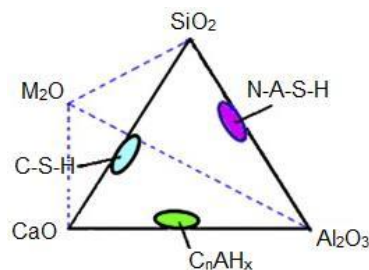
### **2.1.2 Cimentos binários**

Além de matrizes ativadas por álcalis de alto e baixo teor de CaO, um terceiro grupo de materiais também vêm sendo abordado. São as chamadas misturas

binárias, ou cimentos híbridos. Trata-se de misturas que apresentam uma parcela de produtos do cimento Portland e/ou fonte de Ca e uma parcela dos produtos de ativação alcalina. Podem ser produzidos com um pequeno percentual de cimento Portland misturados a precursores aluminossilicatos, como cinzas volantes e escórias de alto forno, ou somente com precursores aluminossilicatos, como escória de alto forno + cinza volante, considerando que um precursor tenha uma parcela considerável de CaO reativo.

No diagrama da Figura 9, em primeiro plano, se observam os três sistemas binários conhecidos: CaO – SiO<sub>2</sub>, com os silicatos de cálcio difundidos na literatura do cimento Portland; CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com os aluminatos de cálcio dos cimentos aluminosos e; SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com os aluminossilicatos dos cimentos ativados por álcalis (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011). Em segundo plano é observada a inserção de um quarto elemento, em geral um ativador alcalino, que geram novas estruturas interfásicas que dão origem a essa nova classe de cimentos.

Figura 9 – Esquematização quaternária de um novo diagrama de misturas híbridas com os principais produtos formados já conhecidos do sistema ternário.



Fonte: adaptado de Shi, Fernández-Jiménez, Palomo (2011, pág. 756).

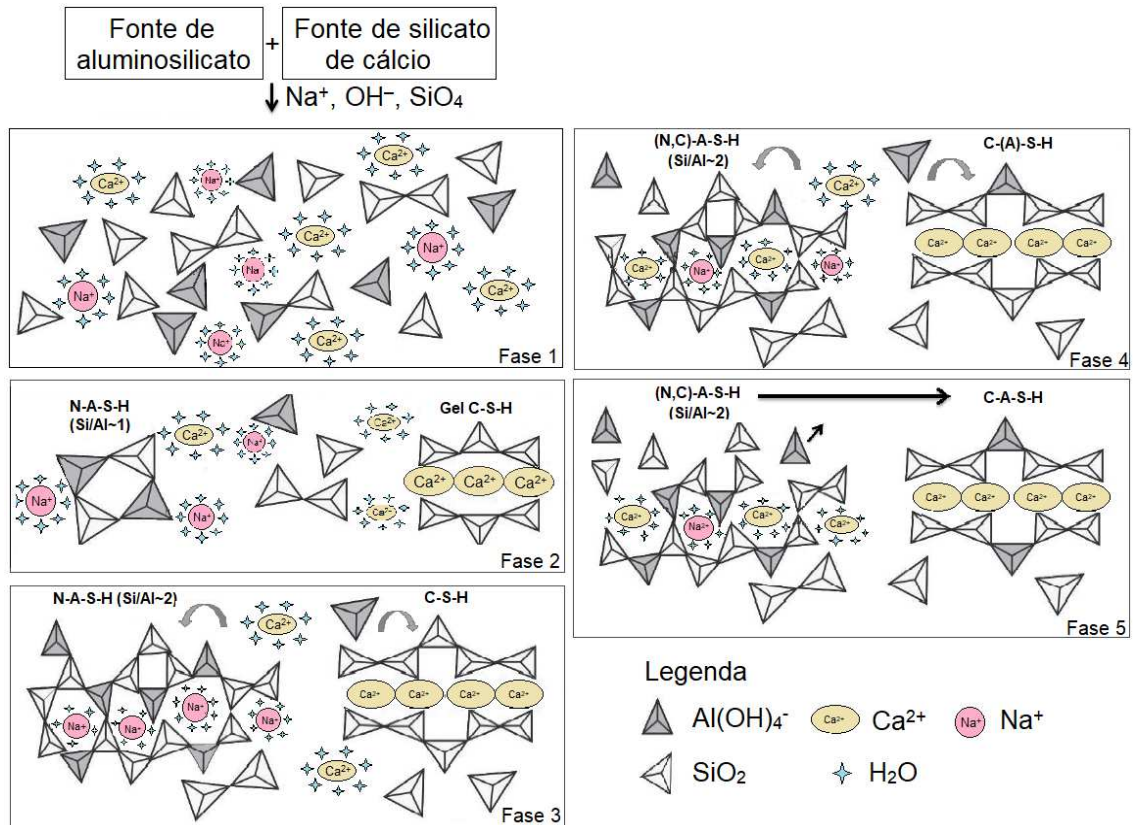
Em misturas binárias é comum precipitarem-se os géis dos materiais ativados por álcalis (C-A-S-H e (C;N)-A-S-H) junto ao C-S-H (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; ROBAYO-SALAZAR et al., 2018). Este grupo de ativação passou a ser interessante e explanado na literatura por contemplar materiais que apresentem teores interessantes de aluminossilicatos, entretanto com baixa reatividade, que não leva a um bom desempenho. A natureza semicristalina de muitos precursores, assim como o *déficit* de elementos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO reativos levam estes precursores a não possuírem razões molares (discutidas nos próximos capítulos) desejadas e essenciais ativação por álcalis. Com isso, diversas matrizes aluminossilicatos,

necessitam de fontes alternativas de CaO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativos para conseguirem atingir desempenho satisfatório na ativação devido à inserção dos modificadores de rede (Ca<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup>).

Neste modelo de ativação, descrito e discutido por autores como Shi, Fernández-Jiménez, Palomo (2011), Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a), tem-se inicialmente a quebra das ligações Si-O-Si e/ou Al-O-Al dos aluminossilicatos e das ligações de Ca-O e Si-O da fonte de CaO (cimento Portland ou escória de alto forno, em geral) (fase 1 apresentada na Figura 10). A quebra de todas as ligações se dá pela dissolução dos precursores em uma solução alcalina, similar aos modelos já propostos, levando a uma grande quantidade de espécies disponíveis para a formação do gel N-A-S-H, rico em Al, que logo se forma (fase 2 da Figura 10). Ao mesmo tempo, as espécies de Ca-O e Si-O interagem formando um tipo de C-S-H (também fase 2 da Figura 10). À medida que se desenvolvem os precipitados, mais Si-O se dissolve, de ambas as fontes precursoras, aumentando ainda mais a concentração de Si no meio e nas reações que estão ocorrendo, fazendo com que o gel N-A-S-H passe a evoluir de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 1 para 2. No C-S-H, com a maior concentração e precipitados de Si-O, mais cadeias de tetraedro de Si se formam, que passam de unidades Q<sup>1</sup> para Q<sup>2</sup>, com cinco ou mais ligações (Fase 3 da Figura 10). Com as rápidas reações acontecendo, os íons de Ca e Al na solução começam a progredir na matriz formada, com íons de Ca, ainda não ligado ao C-S-H, migrando para o gel N-A-S-H, formando (C,N)-A-S-H. Isso pois Ca e Na possuem raio iônico e potencial eletronegativo semelhante, com isso o Ca passa a substituir os íons de Na por troca iônica. Da mesma forma, no C-S-H tem-se uma inserção de Al na posição de ligação dos tetraedros, assumindo C-(A)-S-H → C-A-S-H. Em função da absorção de Al tetraédrico, favorecendo a rede em cadeia, são formadas estruturas bidimensionais que se mantém ao longo dos dias (fase 4 da Figura 10). Com quantidades de íons de Ca<sup>2+</sup> na solução dos poros das matrizes formas, estes continuam a migrar para a formação e (C,N)-A-S-H, pois Ca<sup>2+</sup> altera as ligações Si-O-Al levando a sua ruptura para a formação de Si-O-Ca. Com isso, enquanto o N-A-S-H libera Al se formam estruturas menos polimerizadas de C-A-S-H, que continua a absorver Si e Al em posição e ligação com outros tetraedros, aumentando sua formação (fase 5 da Figura 10). Com o passar do tempo, as estruturas (C,N)-A-S-H tendem a se estabilizar na forma de gel C-A-S-H, o que explica a predominância do gel de C-A-S-H em sistemas híbridos (GARCIA-

LODEIRO et al., 2011; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Figura 10 – Modelo de ativação de misturas híbridas.

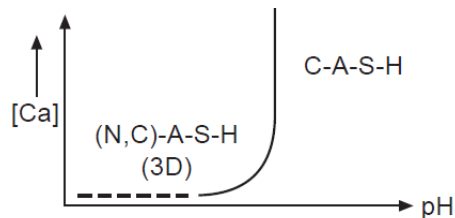


Fonte: adaptado de Garcia-Loudeiro, Palomo, Fernández-jiménez (2015a, pag 39 e 41).

Yip, Lukey, Deventer (2005) estudaram misturas de metacaulim e escória de alto forno, e observaram que é possível obter as duas fases de precipitados em uma mesma mistura, contanto que haja disponível uma fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  suficiente para tal. A definição de quanto e qual gel se forma (Figura 11) é fortemente influenciada pelo teor de  $\text{Ca}^{2+}$  e pelo pH da estrutura da mistura de precursor e ativador (YIP, LUKEY, DEVENTER, 2005; GARCIA-LODEIRO et al., 2011, SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011). Na formação das fases primárias, em misturas com cimento Portland, ou outro precursor rico em  $\text{CaO}$ , precipitam com predominância as fases de gel de C-S-H, quando em baixa concentração molar do ativador. Contudo, com o uso de altas concentrações de ativador ( $\geq 10$  M) é observado a predominância do gel N-A-S-H (GARCIA-LODEIRO ET AL., 2011; GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Mesmas relações são observadas diante da quantidade de espécies de Ca-O, Si-O e Al-O no meio. Com teores médios a altos de Ca é predominante a formação de C-A-S-H, assim como um alto teor de Al leva a

uma maior formação de (C,N)-A-S-H (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2011). Com isso é possível observar o quão complexo torna-se a compressão da formação dos precipitados em estruturas binárias.

Figura 11 – Modelo proposto para estabilização da estrutura geopoliméricas de misturas híbridas em função do pH e do conteúdo de  $\text{Ca}^{2+}$ .



Fonte: Garcia-Lodeiro et al. (2011, p. 928) e Garcia-Loudeiro, Palomo, Fernández-jiménez, (2015a, p.18).

Zao et al. (2019) também sugerem que diferentes géis são gerados quando diferentes conteúdos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  são usados, influenciando diretamente no comportamento em macroescala. Os autores observam que maiores conteúdos de adição influenciam positivamente no comportamento de ganho de resistência mecânica inicial, contudo excessos podem levar a formação de C-S-H junto ao gel geopolimérico, afetando a polimerização das ligações Si-O-Al e Si-O-Si. Isso, pois, como o  $\text{Ca}^{2+}$  é mais ativo do que os íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , este pode reagir de forma mais rápida com íons  $\text{SiO}_4^{2-}$  ou com as ligações Si-O-Si para formar o C-S-H. Com isso, quanto mais elevado o percentual de adição mais C-S-H se forma, que possui resistência menor do que os géis C-(N)-A-S-H. Com isso, quanto ao comportamento da adição é observado que maiores taxas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aceleram o tempo de pega, entretanto podem gerar menos resistências mecânicas devido a uma maior formação da fase C-S-H.

Estruturas híbridas apresentam benefícios quando se busca a ativação em temperatura ambiente. Em estudos realizados por Garcia-Loudeiro, Palomo, Fernández-Jiménez, (2015a), com misturas de cinzas volantes e cimento Portland foi observado que o calor gerado durante a hidratação do cimento gera energia para que as reações de dissolução dos aluminossilicatos ocorram, favorecendo a geopolimerização. Em estudos realizados por Robayo, Gutiérrez, Gordillo (2016), também foram obtidas melhores resistências mecânicas de pastas geopoliméricas, produzidas com cinzas vulcânicas e escórias de alto forno, com a maior quantidade de adição de escórias. A melhora na resistência foi atribuída à maior quantidade de

espécies de Ca dissolvidas que levou a um aumento do calor gerado (de 34,34 J/g para 83,52 J/g) contribuindo para a formação dos géis geopoliméricos que, em geral, necessitam temperaturas de cura para se formarem. Mesmos resultados foram levantados por Shi, Fernández-Jiménez, Palomo (2011) com base em uma vasta pesquisa de sistemas binários. A possibilidade de poder-se produzir misturas ativadas por álcalis sem a necessidade de cura térmica traz como benefício à redução de energia na geopolimerização, o que favorece ambientalmente o desenvolvimento desta linha de cimentos.

Robayo-Salazar et al. (2018) ao realizar a análise de ciclo de vida de um cimento binário, constituído por pozolana vulcânica natural (70%) e escória de alto forno (30%), NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, concluíram que a mistura binária apresentou uma redução de 44,7% em termos de emissões. Entre os materiais utilizados, o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> foi o que apresentou o maior impacto, mesmo sendo utilizado em pequenas proporções.

### 2.1.3 Ativadores Alcalinos

O papel principal do ativador, fonte de álcalis, para a formulação de cimentos geopoliméricos é gerar um pH suficientemente elevado (>11) para dissolver os aluminossilicatos no processo de reações de formação dos géis primários e secundários. Podem ser de várias naturezas, desde que assumam a função de fornecer cátions alcalinos, aumentando o pH e realizando a dissolução dos aluminossilicatos (DUXSON et al., 2005; PROVIS 2014). Em geral, são soluções cáusticas, utilizadas em menor escala, ou sais alcalinos (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Entre eles, incluem-se os silicatos (Na, K), hidróxidos (Na, Ca e K), carbonatos, sulfatos e aluminatos (ZHANG, 2017b), sendo os principais os hidróxidos (ROH, R(OH)<sub>2</sub>)<sup>3</sup>, ou ácidos fracos (R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e fortes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), além dos sais de sílica (R<sub>2</sub>O(n)SiO<sub>2</sub>) (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). A escolha do tipo, e da sua concentração, deve ser dada em função da composição química, mineralógica e finura do material precursor, buscando, sempre alcançar sua melhor dissolução (PROVIS, 2018). Sua dosagem é estabelecida pela quantidade de Na<sub>2</sub>O (ou outro metal alcalino) em relação ao material precursor, e pela quantidade de silicatos solúveis no ativador, por meio de razões molares SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O (módulo de sílica) e Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZAHNG et al., 2017a).

---

<sup>3</sup> R – íon de metal alcalino, normalmente Na, K ou Li.

As melhores razões molares ainda são fontes de discussão na literatura, uma vez que dependem de fatores interligados ao próprio precursor.

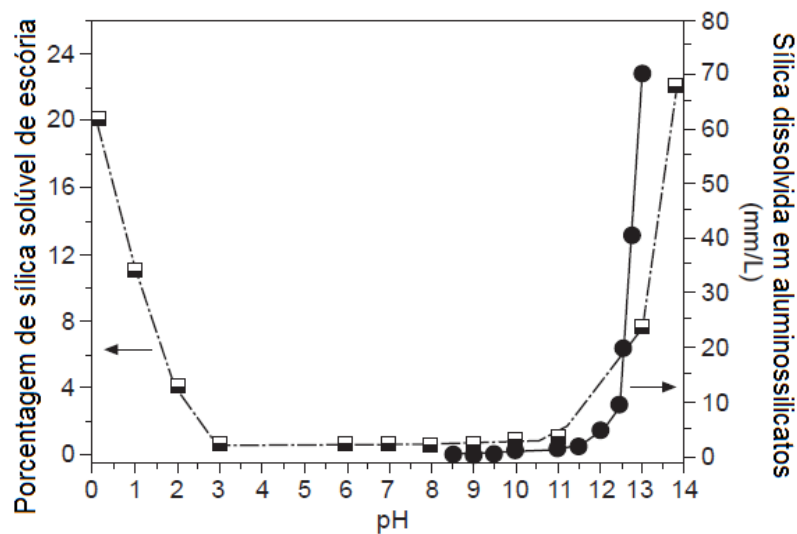
Para que o ativador apresente um desempenho satisfatório, o pH, a concentração e solubilidade, tipo de metal alcalino, e a forma física, como sólido e/ou líquido, são relevantes (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Isso, pois, o grau de polimerização alcançado condiciona a estrutura dos géis que precipitam nas várias fases envolvidas na geopolimerização (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Em função do seu pH, o ativador realiza a dissolução do precursor em espécies de  $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$  e  $(\text{H}_3\text{AlO}_4)^{2-}$  na solução do poro. Com o aumento da concentração iônica na solução do poro, os cátions alcalinos, juntamente com as espécies de aluminossilicatos disponíveis (precursor e ativador, quando assim for o caso), acabam se reorganizando e polimerizando, formando os sólidos (N-(K)-A-S-H), discutidos anteriormente.

Os cátions e ânions apresentam funções diferentes dentro do sistema de ativação. Os íons de  $\text{OH}^-$  são responsáveis por catalisar as reações de hidrólise e por aumentar o pH da solução para gerar a dissolução inicial do precursor e reações seguintes (GARCIA-LOUREIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Porém, excessos de  $\text{OH}^-$  levam a uma menor dissolução do CaO disponível nas matrizes precursoras, diferente do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que necessitam de concentrações mais elevadas para serem dissolvidos. Os cátions, por sua vez, estão presentes na estrutura tetraédrica de  $\text{AlO}_4$  do gel formado na geopolimerização como neutralizadores de cargas negativas. A negatividade da carga, dada pela substituição do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  é estabilizada por cátions de metais alcalinos ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ ) (SAGOE-CRENTSIL, DE SILVA, 2015). Quando em quantidade suficiente, os cátions otimizam as propriedades de pastas geopoliméricas, mas, em excesso, levam ao aparecimento de lixiviação ou cristalização dos sais solúveis (GARCIA-LOUREIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Com isso, é necessário ficar atento às propriedades químico-mineralógicas do precursor para a definição de pH e concentração.

A dissolução dos aluminossilicatos, de modo geral, é melhorada quando são aumentadas as concentrações do ativador, formando hidratos estáveis (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Para que a dissolução do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seja efetiva, o pH deve ser inferior a 3 ou superior a 11 (Figura 12 e Figura 13), uma vez que pH na ordem de 3 a 11 apresenta baixa solubilidade para estes elementos e não dissolve por completo o material precursor (PROVIS, 2018; GARCIA-LODEIRO,

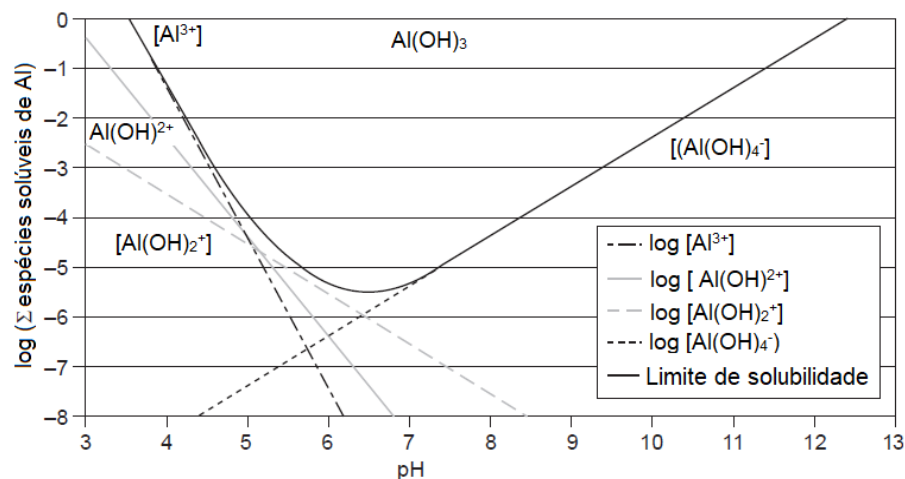
PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). O alumínio é praticamente insolúvel no intervalo de pH dos ambientes normais a crosta terrestre, porém em meios ácidos ou alcalinos (expressivamente  $> 9$ ) é solubilizado como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{AlO}_2^-$ . A fração solubilizada em  $\text{Al}^{3+}$ , por sua vez, corresponde aos modificadores de rede na ativação alcalina.

Figura 12 – Diagrama de solubilidade de  $\text{SiO}_2$  solúvel da escória e quantidade de  $\text{SiO}_2$  dissolvida em aluminossilicatos *versus* pH do meio.



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015b, p. 62).

Figura 13 – Diagrama de solubilidade log do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  *versus* pH do meio.



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015b, p. 63).

Na estrutura de formação do tipo de gel, para Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a), os ativadores apresentam efeito direto à condensação das espécies de silicato disponíveis na estrutura. Em seus estudos, o uso de



ativadores à base de silicatos, acarretou uma maior presença de unidades  $Q^2(1Al)$  e  $Q^3(nAl)$ , entretanto, foram observadas também unidades  $Q^1(0Al)$  e  $Q^2(0Al)$ , favorecendo a formação de estruturas mais densas. Puertas et al. (2011) também observou que o gel formado (C-A-S-H), quando usado  $Na_2SiO_3$ , apresentou maior teor de alumínio em posições de pontes tetraédricas. Como consequência, observou um elevado percentual de unidades  $Q^3(nAl)$  que auxiliaram a reticulação da cadeia. Já, quando os ativadores de hidróxidos foram utilizados, não foram observadas as unidades  $Q^3(nAl)$ , exibindo-se uma estrutura menos compacta.

Com isso, precursores que tendem a formar géis do tipo N-A-S-H, geralmente apresentam melhor desempenho com ativadores como hidróxidos alcalinos e silicatos alcalinos (ou a mistura dos dois). Quando utilizado hidróxidos, estes frequentemente possuem molaridade (concentração de  $Na_2O$  do ativador) superior a 5 Mol e são usados de forma sólida (PROVIS, BERNAL, 2014). Mas as melhores propriedades mecânicas são alcançadas com  $Na_2SiO_3$ , pois a Al pode reagir com qualquer silicato, tendo o ativador espécies de Si, levando a uma reação inicial acelerada (LI, SUN, LI, 2010). Já os materiais que tendem a formar os géis de C-A-S-H, solicitam ativadores com sais de ácidos fracos, gerando uma alcalinidade moderada (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). A baixa alcalinidade necessária para estes precursores apresenta relação com a presença de CaO, que possui maior dificuldade de se solubilizar em concentrações elevadas de  $OH^-$ .

Avaliando-se o tipo de ativador, o silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ) mostra-se mais efetivo para a maioria dos materiais destinados à geopolimerização (LI, SUN, LI, 2010; ZHANG, 2017b). A efetividade está elencada, como mencionado, à concentração de Si disponível na solução para início da geopolimerização, considerando que as ligações de Si-O são mais resistentes que as de Al-O no precursor. Ou seja, ao misturar-se o precursor com a solução de  $Na_2SiO_3$ , têm-se espécies de Si já solúvel disponível para reagir com o Al, que é liberado rapidamente, por serem ligações mais fracas. Por possuírem também cátions alcalinos –  $K^+$  ou  $Na^+$  – possuem maior reatividade, dada pelo tamanho das cadeias de monômeros formadas pela polimerização do Si, que giram em torno de 2 a 15 unidades cada, mantendo-se em equilíbrio com outras unidades separadas (PROVIS, BERNAL, 2014). Como consequência, há uma maior rede de oligômeros de aluminossilicatos formados inicialmente, levando a um incremento na resistência mecânica inicial (LING et al., 2019).

A principal desvantagem associada ao uso dos silicatos está relacionada à sua elevada viscosidade, sendo agravada com maiores concentrações de sílica do material precursor (PROVIS, BERNAL, 2014; RODRÍGUEZ et al., 2013). A sílica, por sua forma tetraédrica, formando estruturas tridimensionais, com quatro vértices de coordenada, atua fortemente dificultando o escoamento do material, aumentando sua viscosidade. Sua estrutura consiste em um íon central de Si com íons de O ligados a eles sem seus quatro cantos, com isso, quanto maior o percentual de  $\text{Si}^{4+}$ , mais viscosa a matéria, por exemplo, os vidros, considerados líquidos de alta viscosidade, magmas silicosos com comportamento explosivo. E, segundo Rodrigues et al. (2013) e Provis, Berna, (2014), os silicatos quando em solução, apresentam comportamento distinto na hidratação dos cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  presente na solução por possuírem concentrações distintas de carga molar. Com isso, ativadores à base de  $\text{K}^+$  apresentam viscosidade menor do que os de  $\text{Na}^+$ , que possuem carga molar maior, concentração ( $10^4$ ), do que o de  $\text{K}^+$ . Em soluções com concentrações de 1 a 5 Mol de  $\text{Na}^+$ , existem em torno de 5,5 moléculas de água para cada molécula de  $\text{Na}^+$ , não havendo água suficiente para hidratar completamente todos os cátions de  $\text{Na}^+$ , não há água livre na solução, aumentando a viscosidade da mistura (PROVIS, BERNAL, 2014). Já em soluções contendo  $\text{K}^+$ , os autores alegam que os cátions não restringem o movimento da água, fazendo com que a solução flua melhor, reduzindo a viscosidade da mistura.

Mesmo o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  apresentando elevada efetividade, dentro os ativadores, o mais utilizado passa a ser o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) (PROVIS, BERNAL, 2014). O seu substancial uso é elencado ao baixo custo, quando comparado ao  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Em geral, ativadores de Na são produzidos a partir do  $\text{NaCl}$  (sal), retirado do mar, transformado em carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) por meio do processo de Solvay<sup>4</sup> (PROVIS, 2018). E, ao submeter-se o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a processos térmicos ou hidrotérmicos com sílica, produzindo-se o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , se faz necessário o uso de energia e acarreta expressiva quantidade de emissões de  $\text{CO}_2$ , diferente do  $\text{NaOH}$ , produzido por processo de cloreto alcalino (forma eletrolítica) (PROVIS, BERNAL, 2014; PROVIS, 2018). Nesse sentido, para a produção de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , tem-se a necessidade de realizar a calcinação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , junto a uma fonte de  $\text{SiO}_2$ , a 1400 a 1500 °C, o que aumenta o custo de produção, quando comparado ao  $\text{NaOH}$ ,

---

<sup>4</sup> Processo Solvay consiste na reação da amônia com o  $\text{CO}_2$  (derivado do calcário calcinado), e posterior inserção deste na salmoura, em que irá reagir criando o carbonato de sódio.

gerando elevadas quantidades de CO<sub>2</sub> (DAVIDOVITS, 2011; RODRÍGUEZ et al., 2013).

Entretanto, devido ao fato do NaOH não possuir espécies de Si no sistema, as reações de geopolimerização ocorrem de forma lenta, uma vez que o ativador tem a sobrecarga de dissolver as ligações de Al-O e também de Si-O do precursor para início das reações. Devido a isso, a extensão de reações ocorridas com os materiais precursores, antes do endurecimento, pode ser baixa, o que pode levar a uma microestrutura porosa e saturada de solução alcalina, principalmente porque os álcalis estão aderidos ou presos na estrutura (não quimicamente ligados) e, portanto, são facilmente extraíveis. Com isso, tendem a gerar maior permeabilidade e aparecimento de eflorescência, quando comparado aos materiais ativados com silicatos (SHI, 1996; PROVIS, BERNAL, 2014). A eflorescência nestes materiais, normalmente é associada à lixiviação dos álcalis não consumidos das reações, formando depósitos de carbonato alcalino na superfície das estruturas (PROVIS, 2014). O seu controle pode ser realizado com o uso de uma temperatura de cura apropriada (acima de 60 °C), ou até mesmo com adições secundárias de fontes de espécies de Al e/ou Si (PROVIS, BERNAL, 2014). Mesmo com tais desvantagens, o uso de ativadores de hidróxido apresenta vantagens relacionadas à estabilidade dimensional a altas temperaturas (1000 °C), gerada pela elevada conectividade dos géis de silicato nos aglomerantes, assim como a melhor viscosidade, quando comparado ao Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (PROVIS, BERNAL, 2014).

Já o uso de KOH tem apresentado potencial satisfatório em geopolímeros à base de pozolanas naturais, pois os íons de K<sup>+</sup> são maiores que os de Na<sup>+</sup>, assim, acelerando as reações e aumentando a resistência mecânica (NADOUSHAN e RAMEZANIANPOUR, 2016). Autores como Nadoushan e Ramezaniapour (2016) realizaram estudos com pozolanas naturais utilizando concentrações molares variando de 6 a 10 Mol, módulo de sílica (MS) de 2,1 – 3,13 e tipo de ativador - NaOH/KOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Os resultados apresentam que o ativador a base de KOH se comporta melhor no que diz respeito à resistência mecânica (alcançando 169,08 MPa aos 91 dias) quando comparado ao NaOH. Isso, pois, os íons de K<sup>+</sup> são maiores do que os de Na<sup>+</sup>, formando uma estrutura mais compacta e resistente. Lemougna et al. (2013) acrescenta que o ativador a base de KOH acelera a reação em relação ao NaOH, além de gerar maior estabilidade térmica do material, entretanto o NaOH induz maior velocidade de reação e resistência mecânica.

No âmbito da funcionalidade, o ativador tem grande influência na durabilidade dos materiais geopoliméricos, principalmente quando se fala de carbonatação. Ativadores de NaOH, acarretam em elevada concentração de álcalis na solução do poro, o que pode formar carbonato de sódio em contato com CO<sub>2</sub>, natrão (*natron*) (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O), principalmente quando usados em concentrações muito elevadas (PROVIS; BERNAL, 2014; LUUKKONEN et al., 2018). Já quando a alcalinidade é baixa, a tendência é a formação de depósitos salinos compostos por carbonato e bicarbonato de sódio hidratado, principalmente a trona (Na<sub>3</sub>OH(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (ZHANG et al., 2017a).

É importante avaliar além das características relativas ao precursor, da funcionalidade, o risco de uso e impacto ambiental no momento da escolha dos diferentes ativadores disponíveis para a geopolimerização. Ativadores como o NaOH são corrosivos e higroscópicos, já os silicatos, por possuírem pH mais baixo, levam apenas a níveis de irritabilidade a pele humana ao invés de efeitos corrosivos.

No que diz respeito aos aspectos ambientais, o ativador é responsável por maior parte das emissões de CO<sub>2</sub> no processo de geopolimerização, podendo atingir até 90% do total do volume das emissões (PROVIS, 2018, PROVIS, BERNAL, 2014). Para Rodríguez et al. (2013), Provis e Bernal (2014), Jamieson et al. (2015), Passuelo et al. (2017), Luukkonen et al. (2018) e Provis (2018), seus impactos estão vinculados ao seu processo de produção (processo de Solvay ou forma eletrolítica, conforme já mencionado), principalmente para o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Luukkonen et al. (2018) relata que o NaOH apresenta um impacto duas vezes inferior ao Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, mas ainda impactando na análise do ciclo de vida e pegada ecológica dos cimentos produzidos com tal material.

Embora seja fácil encontrar na literatura afirmações de que cimentos ativados por álcalis apresentam uma baixa pegada de carbono, esta afirmação só pode ser considerada válida quando realizada a avaliação do ciclo de vida destes cimentos. Mesmo assim, Luukkonen et al. (2018) já destaca que diversos estudos de análise do ciclo de vida e pegada ecológica para estes cimentos foram realizados com dados desatualizados de consumo de energia e emissões no processo de produção do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, tornando os resultados piores do que realmente são. Ou seja, os dados não podem ser considerados conclusivos quando avaliados com dados desatualizados, trazendo certa desconfiança ao real benefício na utilização de cimentos geopoliméricos. Entretanto, Passuelo et al. (2017) avaliaram os impactos ambientais relativos a diferentes categorias ambientais e observaram: a) redução de

impacto de aquecimento global; porém b) potencial de acidificação, potencial de eutrofização e oxidação fotoquímica 62% superior ao alcançado com o cimento Portland; e c) potencial de ecotoxicidade aquática de água doce, potencial de toxicidade humana, ecotoxicidade marinha aquática, destruição do ozônio estratosférico e ecotoxicidade terrestre superiores ao cimento Portland. Os autores chamam a atenção para a destruição da camada de ozônio, com potencial de até 17 vezes superior em geopolímeros.

Contudo, mesmo com consumo de energia relacionado à produção do ativador (em especial o silicato de sódio), o uso de materiais geopoliméricos ainda emitem quantidades muito pequenas de CO<sub>2</sub>, já que o ativador corresponde a percentuais pequenos dentro da massa do ativador. Segundo Provis, Bernal (2014) corresponde a menos de 10% da massa total do aglomerante, entretanto este dado depende da concentração utilizada na ativação. Em estudos publicados por Jamieson et al. (2015), foram avaliados aluminossilicatos ativados com soluções residuais concentradas de aluminato de sódio, chamado de “geopolímero derivado de Bayer”, Os resultados indicam a possibilidade de se produzir geopolímero com apenas 0,27 GJ/t de energia, o que corresponde a apenas 6% do necessário para cada tonelada de cimento Portland produzido. No estudo, os autores ativaram cinzas volantes com um chamado “licor de Bayer” contendo 230 g/L de alumina e 400 g/L NaOH. Já o cimento, usado para comparativo, consistiu em um cimento puro, sem adições. Ou seja, valores muito inferiores aos obtidos com o cimento Portland, entretanto, estes são comercializados, em geral com adições minerais, que reduzem a taxa de emissões por tonelada produzida.

#### **2.1.4 Ativadores Alcalinos produzidos a partir de cinza de casca de arroz (CCA)**

Buscando melhorar a essência ecológica do geopolímero, tem sido proposto o uso de fontes suplementares de sílica em sistemas de ativadores alcalinos não comerciais. Os ativadores comerciais são os grandes geradores de emissões de CO<sub>2</sub> no processo de ativação alcalina, devido a forma de sua obtenção, principalmente no que se refere ao Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, que necessita de grande demanda de energia (~1500 °C), conforme visto anteriormente.

Em função do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ser o ativador mais eficiente no desenvolvimento de matrizes geopoliméricas, devido à presença de SiO<sub>2</sub>, que contribui para o desenvolvimento da resistência inicial, o uso de silicatos à base de resíduos revela

interesse no meio da pesquisa. O objetivo no desenvolvimento destes busca avaliar e demonstrar eficiência da ativação do precursor com taxas de liberação de silicato provindos de fontes alternativas de sílica, contribuindo para o ajuste das RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  das misturas, com um menor impacto ambiental. Em geral, as fontes devem apresentar teor de  $\text{SiO}_2$  amorfo potencial, uma vez que a cristalina é mais complexa de quebrar, tornando a matriz fraca para a reação de polimerização e obtenção do ativador (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018).

Em geral, a cinza de casca de arroz (CCA), um resíduo agroindustrial, é a principal fonte para a produção de tais ativadores, porém pesquisas com diatomáceas (MEJÍA, GUTIÉRREZ, MONTE, 2016), vidros (TCHACOUTÉ et al., 2016b) e nano sílica (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018) também foram identificados. A produção com CCA é viabilizada pela elevada produção mundial de arroz, estimada em 508,7 milhões de toneladas para a safra de 2020/21 (FAO, 2020), e também pelos seus amplos percentuais de  $\text{SiO}_2$ , que variam de 85 a 97% (RAJAN, KATHIRVEL, 2021). A técnica de obtenção do ativador tem-se mostrado eficiente, entretanto cuidados com a qualidade da CCA devem ser observados, principalmente no que diz respeito à etapa de incineração. Fernandes et al (2017) e Tong, Vinai, Soutsos (2018) alegam que temperaturas mais elevadas e tempo de preparo mais curtos induzem a formação de  $\text{SiO}_2$  cristalino, o que gera uma cinza de baixa qualidade, conforme também apresentado por Mejía, Gutiérrez, Montes (2016).

Os processos de obtenção de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a partir da CCA variam na literatura, entretanto a mais comum consiste na dissolução da CCA, na forma de pó, em uma solução de NaOH aquecida e mantida em agitação magnética. Na

Tabela 3 são listados alguns estudos apresentando diferentes técnicas de dissolução da CCA. É notório que os principais estudos são dados em fontes precursoras de metacaulim, isso, pois, este se apresenta mais estável à geopolimerização, devido sua composição química e mineralógica, amplamente estudada. Em todos os estudos referenciados o resultado obtido é satisfatório.

Tabela 3 – Relação de estudos apresentando o uso de CCA para produção de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  com finalidade de uso na geopolimerização de aluminossilicatos.

| Precursor                              | Técnica de extração                                  | Parâmetros do processo  | Autor                   |
|--|--|---|-------------------------|
| Vidro vulcânico                        | Dissolução em solução de NaOH à 80 °C                | CCA comercial com diâmetro de 6.22 $\mu\text{m}$ dissolvido em solução de NaOH com concentração de 12 M por 72h a 60 °C.  | Conceição, 2019         |
| Metacaulim                             | Dissolução em solução de NaOH à temperatura ambiente | CCA moído a 45 $\mu\text{m}$ e dissolvido em solução de NaOH com concentrações 8, 10 e 12 M por no mínimo 24h.  | Kamseu et al., 2017     |
| Metacaulim /lodo de tratamento de água | Dissolução em solução de NaOH à 90 °C                | A CCA e solução aquosa de NaOH misturados por 30 min a 90 $\pm$ 5 °C e armazenados em temperatura ambiente antes do uso.  | Geraldo et al., 2017    |
| Metacaulim                             | Dissolução em solução de NaOH à 80 °C                | Diferentes proporções de NaOH sólido e CCA misturados em 200 ml de água destilada por 2h a 80 °C. Soluções obtidas armazenadas em temperatura ambiente por pelo menos 24h antes do uso. | Tchakouté et al., 2016a |
| Metacaulim                             | Dissolução em solução de NaOH à 100 °C               | Pellets de NaOH e CCA misturados com 200 ml de água destilada por 2h a 100 °C. Soluções obtidas armazenadas em temperatura ambiente por pelo menos 7 dias antes do uso.                 | Tchakouté et al., 2016b |
| Metacaulim /cinza volante              | Dissolução em solução de NaOH à temperatura ambiente | CCA com tamanho de partícula de 5 $\mu\text{m}$ dissolvido em solução de NaOH sob agitação por 24h em temperatura ambiente.   | Mejía et al., 2016      |

|   |   |  |                        |
|---|---|--|------------------------|
| Escória                                       | Dissolução em solução de NaOH à temperatura ambiente                | CCA, com partícula entre 1 e 60 $\mu\text{m}$ com um $d_{50}$ de 9,2 $\mu\text{m}$ , e solução aquosa de NaOH misturados por 10 min e mantidos a 25 °C por 24h antes do uso.   | Bernal et al., 2015    |
| Catalisador de craqueamento catalítico fluido | Dissolução em solução de NaOH à temperatura de ebulição com refluxo | CCA moído até 20,3 $\mu\text{m}$ 3 g de NaOH e 2,9 g de CCA dissolvido em 10 mL de água deionizada, que foi fervida em sistema de refluxo por tempos diferentes (5 e 240 min). | Bouzón et al., 2014    |
| Cinza volante/escória                         | Dissolução em solução de NaOH à temperatura ambiente                | CCA, com partícula de $d_{50}$ de 36,9 e 39,5 $\mu\text{m}$ , e solução aquosa de NaOH mantidos em temperatura ambiente por 24h antes do uso.                                  | Mejía et al., 2013     |
| Cinza volante                                 | Dissolução em solução de NaOH à 80 °C                               | Dissolução de pastilhas de NaOH ou KOH com a CCA, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ igual a 1,16 ( $\text{M} = \text{Na}^+$ ou $\text{K}^+$ )                  | Rodríguez et al., 2013 |

Fonte: Adaptado de Tong, Vinai, Soutsos (2018, p. 273)

Fatores como temperatura, concentração de NaOH e tempo de preparo ainda não foram padronizados na dissolução hidrotérmica, conforme observado na

Tabela 3, com isso ainda não é possível afirmar qual a condição ideal para a dissolução da CCA (TONG, VINAI, SOUTSOS, 2018). Entretanto, Conceição (2019), Kamseu et al. (2017), Bernal et al. (2015), Bouzón et al. (2014) e Tong, Vinai e Soutsos (2018) observaram que os silicatos produzidos se comportam similarmente aos silicatos comerciais, não comprometendo o comportamento de resistência mecânica dos geopolímeros. Além disso, Rajan, Kathirvel (2021) consideram que a sílica amorfa oriunda de ativadores a base de CCA podem reagir com o CaO, por meio de uma reação secundária, formando C-S-H, que pode contribuir com a resistência mecânica e durabilidade de estruturas geopoliméricas.

Ainda assim, alguns aspectos podem ser influenciados pelos ativadores alternativos produzidos, como a dificuldade de dissolver o precursor aluminossilicato (TCHACOUTÉ et al., 2016b), excesso de  $\text{SiO}_2$  cristalina (BERNAL et al., 2012) e a necessidade de razões sólido/líquido superiores à de silicatos comerciais acarretando em tempos de início e fim de pega variados, (MEJÍA, GUTIÉRREZ, MONTE, 2016). Tchacouté et al. (2016b) avaliaram a heterogeneidade por meio de análise de microscopia e concluíram que o ativador a base de CCA apresenta maior dificuldade de dissolver o precursor aluminossilicato, fazendo com que o precursor não ativado fique fixo aos géis, entretanto sem conexão à rede. Considerações similares foram levantadas por Ling et al. (2019), descrevendo que excesso de sílica



solúvel gera um retardo na dissolução do precursor, ocasionada pelo aumento da saturação do ativador, mas promovem maiores redes de oligômeros que acarreta em um gel mais resistente e de maior densidade. Para Tchacouté et al. (2016b), isso ocorre devido à condensação de espécies de Si no ativador a base de CCA, com sítios  $\text{SiQ}^3$  e  $\text{SiQ}^4$ . Se tratando da dissolução do  $\text{SiO}_2$ , foi apresentado por Tong, Vinai e Soutsos (2018), que quanto maior a concentração de NaOH, maior a dissolução do material, melhores resultados são encontrados em taxas variando de 2 a 3 Mol. Com valores superiores, o aumento da dissolução pode ser considerado desprezível, uma vez que já se alcança 95% de sua dissolução total. Já valores inferiores a 2, permanecem com baixa dissolução, implicando na posterior polimerização do precursor. O estudo dos autores se deu em cinco distintas concentrações de NaOH, variando de 1 a 6,5 Mol, mantidas mediante agitação a 80 °C por 3h. No estudo os autores também observaram que a melhor temperatura de dissolução corresponde a 80 °C, temperaturas superiores não se apresentaram expressivas.

Já Mejía, Gutiérrez, Monte (2016), observaram em seus estudos que ativadores produzidos com CCA e diatomáceas (mais rugosas e porosas), solicitam maior demanda de líquido, aumentando a razão sólido/líquido para alcançar uma determinada trabalhabilidade de pastas. Como consequência, os autores observaram uma tendência de maior tempo de início e fim de pega das misturas, gerados por esta maior demanda de água, além de maior porosidade da matriz, reduzindo a densidade e afetando então o comportamento mecânico. Já Robayo-Salazar, Gutierrez, (2018), necessitaram uma menor demanda de água, além de observarem uma redução de permeabilidade de argamassas produzidas com ativadores à base de nano-sílica, independente do cátion alcalino utilizado. Sendo assim, é observado que a morfologia da fonte de  $\text{SiO}_2$  apresenta influência no comportamento de misturas geopoliméricas no estado fresco, evidenciado pelas diatomáceas e CCA que são mais rugosas e porosas, e pela nano sílica, com menor rugosidade devido ao aspecto mais arredondado de sua área superficial. Bernal et al. (2012) destacam outro aspecto relevante quanto à utilização de CCA na produção e ativadores alternativos. Para os autores, o excesso de  $\text{SiO}_2$  cristalina do ativador pode reduzir a taxa de reação de polimerização, que pode afetar o ganho de resistência mecânica de forma constante, por elevar a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este resultado também foi alcançado por Rajan, Kathirvel (2021), que identificaram que o

grau de polimerização foi afetado com quantidades substanciais de sílica parcialmente dissolvida.

No que diz respeito aos aspectos ambientais, Passuelo et al. (2017), compararam diferentes pastas geopoliméricas, com diferentes composições, comparadas a pastas de cimento Portland CP II-E (75% clínquer, 20% de escória e 5% de sulfato de cálcio) e obtiveram, quanto ao aquecimento global:

- i) Redução de 7 a 22% com ativadores a base de silicato de sódio;
- ii) Redução de 41 a 47% com ativadores produzidos a partir de resíduo de cinza de casca de arroz; e,
- iii) Redução de 35% com ativador a base de NaOH.

É importante destacar que os autores consideraram fatores como temperatura de cura térmica, fonte de sílica alternativa para a produção do ativador e transporte para a análise de impacto ambiental. Sendo o transporte responsável por menos de 10% (considerando uma distância de 100 km) e a cura térmica responsável por até 50% dos impactos ambientais (PASSUELO et al., 2017). Rajan, Kathirvel (2021) também observaram benefícios no uso de ativadores produzidos com CCA, obtiveram redução de 71,4% na necessidade de energia incorporada ao processo e redução de 65,33% de emissões de CO<sub>2</sub>, comparando-se aos silicatos comerciais. Já em análise ao ciclo de vida de silicatos produzidos com CCA, Tong, Vinai e Soutsos (2018), apresentam que é possível obter uma redução de 55% do custo usando um ativador à base de CCA, quando comparado a um comercial. Além disso, a redução de 55% acarreta também em uma redução de custo de materiais ativados por álcalis na ordem de 22%, que o torna beneficentemente interessante, quando comparado a misturas com ativadores comerciais.

Nesse sentido, os estudos demonstram relativa vantagem no uso de ativadores alternativos, trazendo redução de impactos totais e indicando boa qualidade nos geopolímeros obtidos (dentro os estudos já realizados). Além disso, novas possibilidades de valor comercial são geradas para rejeitos industriais e/ou agroindustriais. Alternativas ao tradicional (comercial) são essenciais para as demandas futuras da vida na Terra e se tratando de produtos que busquem redução de impactos, todos os fatores devem ser avaliados, tanto nos impactos, quanto na resistência e durabilidade para sua validação.

### 2.1.5 Materiais ativados por álcalis frente a mecanismos de deterioração

Assim como em matrizes de cimentos Portland, matrizes geopoliméricas devem apresentar desempenho mecânico, estabilidade química e dimensional e baixa porosidade, quanto à sua conservação, para serem considerados materiais passíveis de utilização, independente do setor de aplicação. O princípio para sua validação, garantindo a boa durabilidade, está nas características reológicas e na vida útil da estrutura gerada, associado à sua obtenção/formulação, considerando o material precursor, a taxa e o tipo de ativador, além da forma de mistura entre eles (PROVIS, 2014, ZHANG et al., 2017a, WHANG et al., 2020).

A vida útil, que está diretamente ligada à durabilidade, ainda apresenta argumentos em discussão devido aos resultados publicados que parecem, muitas vezes, serem contraditórios, porém diretamente influenciados pelos fatores de controle adotados para a produção das matrizes. Mesmo assim, Buchwald et al. (2015), que analisaram a conservação de estruturas produzidas entre 1950 e 1970, observaram que os materiais ativados por álcalis apresentam um desempenho satisfatório quanto a condições de exposição, com elevada resistência mecânica após 60 anos, mas vulneráveis à carbonatação. Os autores alegam que o comportamento destes materiais se deu de forma similar ao ocorrido em concretos de cimento Portland, lançados no mesmo período.

Wang et al. (2020) mencionam que, na maioria das vezes, as matrizes ativadas por álcalis apresentam durabilidade superior às alcançadas com o cimento Portland. Mas declaram também que esta afirmação só pode ser validada quando a formação da estrutura geopolimérica for de fato polimerizada corretamente, o que nem sempre ocorre devido à variabilidade de composição químico-mineralógica dos precursores, assim como concentração e espécie de ativador utilizado. Dependendo das características dos precursores, diferentes mecanismos de reação podem ocorrer formando variados tipos de géis, com características, composições e resistências mecânicas muito diferentes. Isso, pois, cada estrutura é resultado das reações que ocorrem com o material precursor, ativador, concentração molar, temperatura de cura, entre outros parâmetros.

Matrizes produzidas com cinzas volantes, metacaulim e escórias de alto forno já foram, de fato, amplamente estudadas quanto à durabilidade por apresentarem melhores resultados de ativação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; ZHANG et al. 2017a; ZHANG et al. 2017b) e com isso trazem dados mais

consistentes. Entretanto, diversas matrizes silicoaluminosas, providas de resíduos industriais, principalmente, têm apresentado resultados aleatórios quanto à durabilidade, o que apresenta relação com os diferentes compostos presentes nos resíduos que podem afetar o seu desempenho. Ou seja, é complexo realizar alguma afirmação quanto às características de conservação destas matrizes, mas o que de fato se sabe é que, independente desta, todas sofrem alguma espécie de deterioração que, em geral, é avaliada similarmente e por mesmas análises, às matrizes de cimento Portland. Com isso, no capítulo não serão apresentados especificamente resultados obtidos a partir de análises de durabilidade já realizadas, mas sim a compreensão de como agem os mecanismos de deterioração frente às matrizes geopoliméricas.

Assim como nos produtos de reação, os mecanismos de deterioração também devem ser subdivididos quanto ao conteúdo de CaO para avaliação frente à sua conservação. Wang et al. (2020) concluem que os dispositivos que prescrevem a perda de resistência mecânica, surgimento de fissuras e estrutura de poros são substancialmente diferentes nessas matrizes. Com baixo teor de CaO (N-A-S-H), os géis, do tipo zeólita (como analcita, sodalita, etc.), apresentam-se mais estáveis à agressividade do que as estruturas com alto teor de CaO (hidratos de silicato de alumínio e cálcio (C-(A)-S-H)). Nestas, os resultados de carbonatação, corrosão ácida e ataque de sulfato são similares aos encontrados com o cimento Portland, devido à similaridade de géis (C-(A)-S-H) com baixa relação Ca/Si (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b, WANG et al, 2020).

Com isso, considerando-se uma agressividade ao meio, fenômenos de resistência à corrosão, carbonatação, ataque por sulfatos, penetração de cloretos e a resistência ao efeito gelo/degelo devem ser ponderados (ZHANG et al., 2017b; WANG et al., 2020). Fenômenos como perda de resistência mecânica, eflorescência, fissuração, baixa de pH e problemas com expansibilidade são, na verdade, associados aos mecanismos de deterioração listados. Provis, Bernal (2014), destacam haver três pontos críticos que devem ser cautelosamente avaliados, a carbonatação, a penetração de cloreto e o ataque de sulfatos. Para Zhang et al. (2017a) estes fenômenos estão relacionados a permeabilidade e a taxa de absorção de água dos materiais gerados. A permeabilidade, que está vinculada à química do gel formando, modifica-se em função do teor de SiO<sub>2</sub>, CaO, de álcalis, temperatura de cura, além da fissuração, que desempenha o papel de controlar a entrada de água nas estruturas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; ISMAIL

et al., 2013; ZHANG et al. 2017a). Lloyd et al. (2010) relatam que a presença de CaO é importante para reduzir a permeabilidade do sistema de poros e evitar que os álcalis sejam lixiviados, gerando queda de pH, o que pode levar à despassivação do aço.

A carbonatação consiste no processo de neutralização do gás de CO<sub>2</sub>, do ar, que reage com a substância alcalina, de forma aquosa, presente em matrizes cimentantes, acarretando em redução de alcalinidade e na alteração da composição química da matriz (ASHRAF, 2016). Em matrizes de cimento Portland, para a autora e Wang et al. (2020), o processo, em si, não causa danos às estruturas de concreto. Contudo, a mudança na distribuição dos poros, devido à redução geral no volume dos produtos, interfere na livre circulação da água e a redução da alcalinidade, que pode cair de 13 a 8, gerado pelo maior consumo do Ca(OH)<sub>2</sub>, acarreta danos ao filme de passivação, responsável pela proteção do aço. Contudo, a carbonatação, nestas matrizes, também pode ser benéfica, a ponto de poder gerar um aumento da resistência mecânica, provocado pela formação de CaCO<sub>3</sub> (SONG et al., 2014; SUFIAN BADAR et al. 2014). Já em matrizes ativadas por álcalis, a carbonatação é mais perceptível em matrizes de alto teor de CaO, levando ao efeito contrário ao encontrado no cimento Portland, ocasionando a perda de resistência mecânica. Isso se deve ao fato de que nestes precursores tem-se uma maior quantidade de íons de Ca<sup>2+</sup> e a carbonatação ocorre por meio das reações que consomem o Ca<sup>2+</sup> do C-S-H formado na matriz ativada (SONG et al., 2014). Assim, tornando-a uma matriz com ligações mais fracas, descalcificadas, mais suscetível à carbonatação do que o cimento Portland. Ou seja, o CO<sub>2</sub> se dissolve na solução dos poros (OH<sup>-</sup>) para formar ácido carbônico e reage diretamente com o gel C-(A)-SH de baixa cristalinidade para formar CaCO<sub>3</sub> (BERNAL et al., 2013; LI, LI, 2018; WANG et al., 2020). Por não apresentarem a formação de hidróxido de cálcio (CH), o equilíbrio do Ca<sup>2+</sup> é mantido pela descalcificação do gel C-(A)-SH que sofre redução de volume e grau de polimerização.

Quando analisada a carbonatação de sistemas N-A-S-H, é apresentado que o material não apresenta resultados tão desfavoráveis. Neste sistema o principal produto, N-A-S-H, não sofre o processo de descalcificação, e a carbonatação é visualizada pela transformação da solução de poro, com elevada alcalinidade, para uma solução de alta concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (WANG et al., 2020). Ou seja, o processo ocorre por meio da reação do CO<sub>2</sub> com o ativador NaOH, resultando na formação de NaHCO<sub>3</sub> (bicarbonato de sódio), o que leva a redução do pH da matriz

(SONG et al., 2014). A reação pode ser mais agressiva quando ocorrer nas idades iniciais, pois, o consumo de NaOH pelo CO<sub>2</sub> não permite a formação de uma boa fase gel primária, gerando uma redução da resistência potencial (CRIADO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). Entretanto, Zhang et al. (2017a) alegam que nas condições de elevada alcalinidade (9,1 a 14,5), a incorporação de mais material precursor acelera o desenvolvimento estrutural da matriz nesta etapa inicial, além de gerar mais produtos de reação proporcionando uma menor permeabilidade da matriz e, com isso diminuindo o potencial de carbonatação.

Autores como Shi (2006) e Zhang et al. (2017b), fazem uma análise crítica aos resultados já apresentados na literatura quanto à carbonatação, referente a técnicas de métodos acelerados. Para os autores, as análises aceleradas não representam a carbonatação natural de estruturas ativadas por álcalis, sendo os resultados piores do que realmente são, quando com concentração de CO<sub>2</sub> > 1% (estudado pelos autores). Para Zhang et al. (2017b), em escala real, a carbonatação de matrizes formada por materiais como escória álcali-ativadas é de 1 mm/ano, um pouco superior ao observado em matrizes de cimento Portland. Wang et al., (2020) concordam com os autores alegando o método de análise, em que os resultados que são obtidos por indicador fenolftaleína não apresentam-se tão eficientes quanto aos obtidos por métodos eletroquímicos. Com isso, é visto a necessidade de realização de análises comparativas entre os métodos acelerados existentes para matrizes geopoliméricas e, também, a padronização da forma de análise, por meio de normativas técnicas, facilitando a compreensão dos leitores e a discussão sobre o assunto. Enquanto isso é visto que, de fato, a carbonatação ocorre em matrizes ativadas por mecanismos distintos aos do cimento Portland, sendo afetadas pelas características físicas e químicas dos precursores, com maior, menor, ou isento, percentual de CaO, assim como pelo ativador e sua concentração.

Envolvendo o processo de carbonatação, a eflorescência, também conhecida como a lixiviação dos álcalis livres, consiste em uma floração esbranquiçada na superfície de estruturas cimentantes ou a base de argilas, e está relacionada à carbonatação de álcalis móveis a partir da solução porosa (PROVIS, 2018). Nesta os cátions de Na<sup>+</sup> que estão soltos (não ligados aos produtos de reação) na solução do poro, tendem a sair da matriz e, ao entrarem em contato com o CO<sub>2</sub>, reagem, formando depósitos de carbonato de cor branca (LLOYD, PROVIS, VAN DEVENTER, 2010; KANI, ALLHVERDI, PROVIS, 2012). Com isso, é possível afirmar que a reação é semelhante ao que ocorre na carbonatação de matrizes com

baixo teor de CaO, consumindo somente os álcalis livres, não gerando danos a matriz geopolimérica (WANG et al., 2020). Mesmo assim, o processo é distinto, na carbonatação se tem a degradação do aglomerante, redução de pH e também quantidades de carbonatos no interior da amostra, nem sempre sendo possível visualizá-los a olho nu. Enquanto isso, na eflorescência o processo nem sempre deteriora a matriz formada, e os carbonatos gerados encontram-se sempre na sua superfície (KANI, ALLAHVERDI, PROVIS, 2012), afetando mais o aspecto estético da estrutura.

O fenômeno é facilmente visualizado em matrizes ativadas por álcalis, que pode ser gerada pela reatividade do material precursor, pelo tipo e concentração do ativador, além de temperatura de cura e velocidade de reação (ZHANG et al., 2017a; ZHANG et al., 2018a). Mesmo assim, a grande quantidade de álcalis presentes, provindos principalmente do ativador (principalmente NaOH, KOH), é o principal responsável pela sua formação. Zhang et al., (2018a) contabilizaram de 3 a 10% de álcalis em matrizes de cinza volante ativadas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, expresso por razão de massa de Na<sub>2</sub>O, sendo 10 a 20 vezes superior ao cimento Portland. O mecanismo também apresenta relação direta com o aumento da razão molar Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KANI, ALLAHVERDI, PROVIS, 2012; ZHANG et al., 2018a), quanto maior a concentração e ativador, maior o teor de Na<sub>2</sub>O, maior a probabilidade de visualização de eflorescência.

Como consequência à eflorescência, é observada uma alteração da permeabilidade da matriz já formada, modificando sua densidade e gerando possíveis danos à resistência mecânica. Wang et al., (2020) descrevem que a maior porosidade, assim como o seu tamanho (maiores) contribuem para a rápida lixiviação do álcali, causando a manifestação de forma mais expressiva. No entanto, a eflorescência acumulada na superfície da estrutura não afetará a composição mineral da estrutura, mas alguns sais podem carbonatar no interior da matriz, gerando cristais de sais nos poros, que levam a perda de resistência mecânica (LLOYD, PROVIS, VAN DEVENTER, 2010).

Para Kani, Allahverdi, Provis (2012); Djobo et al. (2016b) e Zhang et al. (2018a) o controle da eflorescência pode ser realizado por meio da disponibilidade de espécies de Al provindas do precursor, ou por meio da adição de materiais como metacaulim, óxido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo, bauxita e também escória de alto forno granulada. Isso corre porque estes materiais são ricos em CaO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e assim, melhoram as reações do material precursor com o ativador, gerando maior e mais

fortes ligações para a formação dos sistemas C-A-S-H ou N-A-S-H, diminuindo a permeabilidade da matriz. Além disso, Kani e Allahverdi, Provis (2012), mostraram que o controle também pode ser realizado com tratamento hidrotérmico, realizado na cura, por meio de temperaturas entre 45 e 125 °C, apresentando mesmo efeito que a adição de até 8% de metacaulim (NAJAFI, ALLAHVERDI, PROVIS, 2012). Ou ainda, segundo Provis (2018), reduzindo a dosagem do ativador alcalino.

Quando se trata da resistência a ataques/penetração de cloretos em matrizes ativadas por álcalis, também não são observados resultados conclusivos. Isso se deve, assim como observado em análise de carbonatação e eflorescência, às diferenças das estruturas formadas a partir das reações, com maior ou menor permeabilidade das matrizes. As diferenças dos métodos de análise de penetração de cloretos que, em alguns casos, são mais sensíveis à química da solução do poro do que ao movimento real de cloreto, também podem intervir nos resultados obtidos (PROVIS, BERNAL, 2014, ZHANG et al., 2017a). Ou seja, novamente é vista a necessidade de padronização de técnicas para gerar dados mais consistentes.

Assim como em matrizes de cimento Portland, em matrizes ativadas por álcalis, a penetração de cloretos depende da porosidade da matriz e da difusão de agentes agressivos nos meios porosos. Com isso, a característica dos poros e a conectividade entre eles são determinantes na maior ou menor penetração de cloretos, quando avaliada frente à corrosão do aço. De modo geral, os materiais ativados por álcalis, com gel bem formado, apresentam uma matriz mais compacta que a do cimento Portland, devido a composição química do gel formado, levando a uma menor porosidade (PROVIS, BERNAL, 2014, ZHANG et al., 2017b, WANG et al., 2020), o que acarreta em uma menor penetração pela matriz. Os autores também alegam que a presença de íons  $\text{Na}^+$  na solução dos poros contribui para redução da penetração dos íons  $\text{Cl}^-$  devido a sua possibilidade de reagirem quimicamente e impedido a difusão dos mesmos.

De modo geral, matrizes com alto teor de CaO são dadas como mais eficientes no combate a penetração de cloretos devido a menor permeabilidade gerada na matriz (WANG et al., 2020). Em estudos levantados pelos autores, o combate e/ou controle do fenômeno pode ser realizada com o refinamento de poros ou por meio de um aumento da concentração da solução ativadora, que acarreta em uma maior extensão de reação e menor porosidade. Contudo, como já levantado, é complexo determinar a melhor concentração do ativar, uma vez que este interfere



também em outras características, como a formação e o tipo de gel gerado, a tendência à eflorescência entre outros.

Quanto aos sulfatos, expansão, fissuração e desintegração dos elementos de concreto de cimento Portland, além da escamação das camadas superficiais, que levam a perda de desempenho, ocorrem por sulfatos reagirem com os produtos de hidratação. As principais fontes de sulfatos são água do mar, solução de sulfato de sódio, água deionizada e ácido sulfúrico. No processo, para estas matrizes, por reações químicas e físicas, é necessário que íons de sulfato estejam no interior da matriz e reajam com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , que é continuamente consumido, gerando gesso e etringita expansiva. Com a absorção de água, pela etringita formada, tem-se a expansão, fissuração e escamação da matriz. Com isso, é observada a descalcificação do C-S-H, pela formação contínua de gesso em condições de baixo pH (WANG et al., 2020). Ou seja, no processo é observado o amolecimento da matriz, gerado pela descalcificação do gel C-S-H, principalmente, e expansão e fissuração causadas pela formação de gesso e etringita na estrutura (WANG et al., 2020).

Em matrizes ativadas por álcalis, o comportamento frente ao ataque de sulfatos se dá de forma distinta também pela maior ou menor presença de CaO. Em matrizes com baixo teor de CaO, não há a formação de produtos expansivos prejudiciais à estrutura em um ambiente de sulfato como monossulfatos e hidróxido de cálcio (CH), principais responsáveis pela reatividade do cimento Portland com sulfatos, por exemplo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; ZHANG et al., 2017b, ALCAMAND et al., 2018). Nestas matrizes, segundo os autores, os resultados provindos do ataque de sulfatos são mais favoráveis, mas a sua presença está novamente mais relacionada à sua porosidade. Alcamand et al. (2018) explicam que ocorre por um processo de troca de cátions por componentes dos géis, que leva ao aumento da porosidade. Wang et al. (2020) explicam que a reação de troca ocorre entre a solução de sulfato e a estrutura em rede, o que muda os estrutura dos poros, gerando, de forma gradual, microfissuras.

Já quando em matrizes com alto CaO, é visualizado um efeito negativo quanto à resistência ao ataque por sulfatos. Nestas, o  $\text{Ca}^{2+}$ , do gel (C,N)-A-S-H, pode ser trocado por cátions externos durante o ataque (ALCAMAND et al., 2018). Ismail et al. (2013) sugere que a dissolução do  $\text{Ca}^{2+}$  ocorra por troca iônica na solução de sulfatos ou pela reação com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Com isso, gel principal (C-(A)-S-H), mesmo com razão Ca/Si menor ao encontrado em matrizes de cimento Portland,

apresenta semelhança aos produtos de reação obtidos com o cimento Portland, causando degradação semelhante. Ou seja, seu menor desempenho se deve a estes materiais apresentarem CaO na composição, assim reagindo com os sulfatos e formando gesso, levando à fissuração da matriz.

Outro processo de deterioração que deve ser considerado é a corrosão ácida, muito deletéria em matrizes de cimento Portland devido ao elevado pH e porosidade da matriz. Como consequência à reação do ácido com os produtos C-S-H e CH, nestas matrizes, há uma decomposição dos géis e a possível formação de produtos solúveis em água (WANG et al., 2020). Os autores observaram a degradação do hidróxido de cálcio da superfície da estrutura de cimento Portland, o que levou ao aumento da porosidade, permitindo a inserção do ácido em áreas internas. Com isso há uma redução do pH da matriz, induzindo a descalcificação do C-S-H e dissolução e algumas fases contendo  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ .

Em matrizes ativadas por álcalis o processo de corrosão ácida também ocorre, porém de forma branda devido a menor porosidade da matriz, levando a uma menor perda de massa e menor redução de resistência quando em contato com soluções de baixo pH. Zhang et al. (2017b) destaca que o gel de N-A-S-H apresenta maior estabilidade na estrutura de aluminossilicatos que o gel de C-A-S-H em função de possuir menos CaO em sua matriz. Em análise com escórias álcali ativadas (alto CaO) imersas em solução de 10% de  $H_2SO_4$ , Lee e Lee (2016) observaram que após 28 dias houve a formação de gesso devido à descalcificação do gel de C-A-S-H, demonstrando que este gel é mais vulnerável ao ataque de corrosão ácida. Bouguermouh et al. (2017) observaram fissuras de retração na camada do gel gerado pela corrosão ácida em estruturas de baixo CaO, com gel N-A-S-H. Mesmo assim Fernández-Jiménez, Palomo (2009b), Bouguermouh et al. (2017) demonstram que a degradação ocorre, mas ela é inferior ao que ocorre com o cimento Portland.

O mecanismo de ataque a soluções de baixo pH é similar para os diferentes tipos de ácidos (sulfúrico, clorídrico) (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; BAKHAREV, 2005; SONG et al., 2014; ZHANG et al., 2017b). Estudos de Song et al. (2014), com argamassas à base de cinza de casca de arroz álcali-ativada, apresentaram um pequeno ganho de massa das amostras ( $\pm 2\%$ ), em contato com soluções de ácido clorídrico (AC) e ácido sulfúrico (AS) (ambos com concentração de 5%). Enquanto isso, as amostras a base de cimento Portland, apresentaram perdas de 8% (AC) e 20% (AS). Segundo os autores, o aumento de massa ocorre devido à formação de finas camadas de sais na superfície e nos poros das matrizes

em análise, sendo resultado da reação entre os compostos da álcali ativação e o meio agressivo. As poucas diferenças observadas em matrizes ativadas por álcalis, segundo Fernández-Jiménez, Palomo (2009b) são atribuídas à ação e concentração do ativador utilizado, ao tempo de análise química (número de ciclos do ataque químico) e a composição química e mineralógica do material precursor. Bouguermouh et al. (2017) também atribuem a composição mineral do precursor e os tipos de cátions alcalinos do ativador como fatores que afetam a resistência aos ácidos.

Tanto para o desempenho ao ataque de sulfatos, quanto para o ataque de ácidos, o ativador alcalino exerce função na microestrutura dos materiais, que contribuem para uma maior ou menor deterioração em ambientes agressivos (PROVIS, 2018, ZHANG et al., 2017a). Amostras ativadas com NaOH apresentam melhor desempenho para ambas (PROVIS, 2014), que pode estar associado às fortes ligações entre as espécies de Al e Si, resultado da ativação com ativador que não seja a base de silicatos (BAKHAREV, 2005), aumentando a estabilidade química do material. Mas, os materiais ativados com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  apresentam maiores resistências mecânicas, resultado da maior relação Si/Al que influencia na estrutura e formação da fase gel, diminuindo a permeabilidade da matriz (BIGNOZZI et al., 2014). Por estes fatores é possível deduzir que estruturas ativadas por álcalis, quando bem formadas, apresentam melhor desempenho quanto a ataques ácidos, quando comparado ao cimento Portland. Mesmo com maior teor de CaO, a deterioração é inferior, gerada pela composição intrínseca da matriz e características estruturais formadas.

Outros aspectos como a reação álcali-agregado, assim como a ação de degradação por gelo/degelo também estão estudados, porém os resultados não estão claros na literatura para Zhang et al. (2017a). Para os autores os métodos acelerados de reação álcali-agregado não correspondem aos resultados reais obtidos, assim como observado em outros mecanismos de deterioração discutidos. Os autores ainda expõem que, independente do agregado – arenito, quartzo e pedras calcárias – tanto a reação álcali-silica, como a reação álcali-carbonato apresentam resultados de expansão inferiores aos limites aceitos pela ASTM C1260 (0,1%). Isso devido à reação ser controlada pela presença de Al do material precursor, consumindo os álcalis do ativador (ZHANG et al., 2017b). Krivenko et al. (2014) concordam afirmando que é possível se utilizar agregados reativos em matrizes ativadas por álcalis, uma vez que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , presente nestas matrizes, reduz a

expansão para níveis admissíveis, na interface da zona de transição. Mesmo assim, estudos mais aprofundados devem ser realizados para a melhor compreensão destes mecanismos frente ao sistema de ativação.

Com base nos dados apresentados, são observados que são diferentes os mecanismos de deterioração das estruturas ativadas por álcalis, quando comparada as estruturas de cimento Portland. Grande parte destes apresenta relação direta com o teor de CaO, que, quando presente em quantidade, apresenta comportamento similar ao observado nas matrizes de cimento Portland. Ou seja, matrizes com alto teor de CaO, com formação de gel C-(A)-S-H, apresentam-se mais deletérios frente aos mecanismos listados, já em géis de N-A-S-H, como não há a formação de produtos que são facilmente afetados ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), sua deterioração é menor. Em géis de N-A-S-H, na maioria dos casos, a degradação está relacionada à porosidade da matriz. Com isso, em géis bem formados, estruturados, a degradação tende a ser reduzida, devido a maior interação entre os elementos que compõem a matriz, gerando uma menor porosidade, conforme já relatado até aqui. Por isso, o tipo de precursor, tipo de ativador e fatores de controle adotados são determinantes na durabilidade e vida útil destes materiais (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009b; PROVIS, 2018, WANG et al., 2020). E, devido a grande complexidade das distintas matrizes estudadas por diferentes pesquisadores, ainda é incerto afirmar maior ou menor controle aos mecanismos de deterioração, comparado ao cimento Portland. Ou seja, é complexo afirmar a real ação dos materiais ativados por álcalis quando os parâmetros de dosagem (fatores de controle) ainda não foram bem compreendidos frente aos diferentes tipos de precursores aluminossilicatos estudados.

### **2.1.6 Fatores de controle**

Em síntese, dentre os fatores de controle - módulo de sílica, molaridade, temperatura de cura, solução/aglomerante (sol/agl) e relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – de pastas de cimentos ativadas por álcalis, não há uma padronização. Diversas estruturas de traços já foram analisadas utilizando-se precursores sólidos industriais, minerais industriais (BERNAL et al., 2011; CRIADO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; LI, SUN, LI, 2010; OH et al., 2010; PARK et al., 2018; PASSUELO, et al., 2017; PROVIS, 2018, PROVIS e BERNAL, 2014; SAMARAKOON et al., 2019) e naturais, principalmente cinzas vulcânicas (DJOBO et al., 2016a; KOUAMO et al.,

2013; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; LEMOUGNA et al., 2013; TCHAKOUTE et al., 2013a; TCHAKOUTE et al., 2013b). A grande variedade de resultados de estruturas de traços se deve às diferenças mineralógicas do material precursor (principalmente dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ), o que afeta grande parte dos parâmetros de controle dos geopolímeros, assim como as propriedades estruturais dos géis sintetizados. Com isso, até o momento, não foi possível elaborar um padrão de dosagem que pode ser considerado adequado, ideal ou ótimo para estes materiais. O que de fato existe, são recomendações, por melhores resultados alcançados por diversos autores, mas que dificilmente conseguem ser reproduzidos devido a diferenças das características químicas e mineralógicas de cada precursor e ativador.

Um dos mais importantes parâmetros de controle é o módulo de sílica (MS), que consiste na proporção molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ) do ativador e precursor. O controle deste afeta significativamente o grau de polimerização da matriz gerada e também governa as propriedades do gel sintetizado (LING et al., 2019). Isso, pois, a presença de íons  $\text{Na}^+$  modifica a estrutura das fases de silicato gelatinosas geradas (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009). Ou seja, o MS atua na estrutura e estabilidade do gel formado (C-A-S-H e N-A-S-H), junto a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Estruturalmente falando, Dinas, Giannopoulou, Panias (2009), Ling et al. (2019) e Singh, Middendorf (2020), apresentam que quanto maior o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  (< MS), maior a resistência mecânica. Isso, devido ao aumento de íons  $\text{OH}^-$  dissolvidos, que atraem cátions de  $\text{Na}^+$ , gerando uma maior quantidade de produtos de reação (sítios de oxigênio sem ponte (NBO) alcalinos). Com isso, MS mais altos apresentam uma estrutura com menor quantidade de átomos de oxigênio sem ponte (NBO), proporcionando ligações do tipo  $\text{SiQ}^3$  e  $\text{SiQ}^4$ , que torna a estrutura com interações mais resistentes (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009; REDDEN, NEITHALATH, 2014). Ling et al. (2019) também observaram maiores resistências mecânicas em misturas com módulos menores ( $\approx 1,5$ ) devido à maior concentração de  $\text{OH}^-$  disponível. Já MS mais baixos, para os autores, com maior concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , tendem a apresentar maior quantidade de NBO com ligações do tipo  $\text{SiQ}^1$  e  $\text{SiQ}^2$ . Com isso, quanto maior o MS, maior o grau de polimerização (TORRES-CARRASCO, PUERTAS, 2015). Contudo, Davidovits (2013) orienta que a razão molar deve ser igual ou superior a 1,65 para ser considerado um cimento geopolimérico. Esta divergência de resultados pode estar diretamente relacionada a

diferenças nas características dos precursores (maior ou menor conteúdo de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo). Mesmo assim, considerando o manuseio, autores como Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), Davidovits (2011) e Davidovits (2013), recomendam o uso de MS superiores a 1,45, uma vez que valores inferiores correspondem a ativadores muito concentrados, que podem gerar sérios danos ao usuário, quando em contato com a pele, por serem corrosivos.

Autores como Tchakoute et al., (2013a) relatam que valores de MS = 1,4, tendem a gerar melhores resistências mecânicas em pastas geopoliméricas produzidas com cinzas vulcânicas, mas podem gerar problemas com o tempo de pega e retração. Yodollahi, Benli, Demirboga (2015) relatam resultados similares para pastas produzidas com púmices, ativadas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e curadas a 65 °C por 48h, assim como Gao et al. (2014), com pastas de metacaulim e nano sílica, ativadas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Ainda assim, a cinética deste parâmetro vai da compreensão da formação dos géis no sistema de polimerização dos aluminossilicatos (gel C-A-S-H, N-A-S-H ou até mesmo de silicato de sódio).

Em estruturas com baixos teores de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segundo Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), a principal estrutura de gel formada é de silicato de sódio. Neste tipo de estrutura, para os autores, MS inferiores a 3,5 são completamente solúveis em água, sofrendo hidrólise (liberação de Na<sup>+</sup> incorporado no sistema (REDDEN, NEITHALATH, 2014) o que acarreta em uma alteração do pH do meio. Redden, Neithalath (2014) apresentam que para uma estabilidade quanto à solubilidade, estas matrizes devem possuir necessariamente MS superior a 4,4. Isso, pois, quanto menor o MS, maior o efeito de hidrólise e, como consequência, maior o pH do meio em que está inserido, elevando a alcalinidade, que ataca a estrutura de silicato de sódio amorfo causando a dissolução total da sílica (GIANNOPOULOU, PANIAS, 2010). E, quanto maior o MS, maior a dureza da estrutura, gerada pela maior formação de ligações SiQ<sup>3</sup>, alcançando maior resistência mecânica e controle na formação de fissuras (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009).

Já para matrizes com alto teor de CaO (cinza volante com alto CaO), Ling et al. (2019) recomendam módulos inferiores a 1,5, associados a outros parâmetros de controle, como concentração do ativador (20 a 25%), razão sól/liq ( $\leq 0,4$ ) e temperatura de cura ( $> 50$  °C), para desenvolvimento da melhor resistência mecânica. Contudo, estes valores de MS vão contra as recomendações de Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), Davidovits (2011) e Davidovits (2013) quanto ao manuseio. Mesmo trazendo ganhos de resistência mecânica, Ling et al. (2019) ainda

observam que MS muito baixos ( $< 1$ ) afetam o tempo de pega para matrizes de alto CaO, apresentando como o recomendado próximo a 1,5. Com isso, é compreensível a importância do conhecimento da estrutura do precursor associado ao ativador, pois diferentes estruturas de géis podem ser formadas em função de suas composições químico mineralógicas.

A molaridade, outro fator de controle, que consiste na concentração de uma solução ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) que relaciona mols do soluto e volume da solução, está associada à alcalinidade, que determina a velocidade de nucleação e de cristalização da matriz, isso, pois influencia na dissolução do precursor na fase líquida (RAJAN, KATHIRVEL, 2021). Quanto mais elevada a alcalinidade da pasta, maior a molaridade e o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , maior será a quantidade de elementos reativos (íons de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ ) lixiviados do precursor (ZUHUA et al. 2009; BONDAR et al., 2011; YADOLLAHI, BENLI, DEMIRBOGA, 2015; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018).

Para Zuhua et al. (2009) elevada molaridade (12 Mol) é atrativo pois acelera a dissolução e a hidrólise dos elementos  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ , contudo, impede a policondensação do gel. Com alcalinidade superior a 14 Mol é obtida uma precipitação precoce dos géis aluminossilicatos o que gera um retardo de pega nas reações de geopolimerização, também reduzindo a resistência inicial (SAMARAKOON et al., 2019). Em precursores com baixo teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde o gel de silicato de sódio é mais propício a ser formado, um aumento da molaridade é essencial para o ganho de resistência (REDDEN, NEITHALATH, 2014). Para isso, este parâmetro deve ser analisado associado a outros fatores de controle. Contudo, para Dimas, Giannoupoulou, Panias (2009) e Zuhua et al. (2009), por exemplo, não é aconselhável uma mistura polimérica com elevada alcalinidade recebendo cura térmica (acima de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) por um longo período (consideram-se tempos superiores à 24h). Tal associação induz a desintegração do gel a ser formado, resultando em uma matriz mais porosa, levando a menores resistências mecânicas, maior permeabilidade e maior retração. Já para baixas concentrações de ativador, o tempo de cura térmica não é um parâmetro significativo (REDDEN, NEITHALATH, 2014).

A molaridade também afeta a estrutura dos tipos de géis formados em matrizes de alto e/ou baixo teor de CaO. A elevada concentração molar ( $> 10$  Mol) possui uma maior dificuldade de solubilizar e hidratar, de forma completa, o CaO, dificultando a formação a fase C-S-H, com isso não é recomendada para matrizes de alto CaO (KIM, 2012). Já a baixa molaridade ( $< 10$  Mol) é mais propícia para

estes precursores, facilitando a solubilização e a formação da fase C-S-H. Em matrizes de baixo CaO, a maior alcalinidade permite uma maior dissolução dos aluminossilicatos, gerando uma maior rede de geopolimerização, sendo a condição mais recomendada segundo Temuujin, Riessen, Williams (2009), Garcia-Lodeiro et al. (2011), Provis (2014), Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez (2015a). Da mesma forma, para os autores, a baixa molaridade acarreta em menor concentração de íons  $\text{OH}^-$ , o que dificulta a dissolução das ligações Si-O e Al-O. Ou seja, a determinação da molaridade deve ser dada em função de um conjunto de fatores, assim como pela característica de composição química do precursor.

No que diz respeito à cura térmica, é claro pela literatura que, para precursores com baixo teor de CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{SiO}_2$  reativo, esta se torna essencial para o desenvolvimento da resistência mecânica. A temperatura da cura térmica age como um catalisador, acelerando o processo da reação e, por isso, condições térmicas são mais utilizadas e recomendadas no processo de geopolimerização (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017; LING et al., 2019). As temperaturas podem variar de 40 °C a 150 °C, sendo 60 °C a 80 °C as mais recorrentes (OH et al., 2010; WILLIAMS, HART, VAN RIESEN, 2011; RODRÍGUEZ et al., 2013; RUIZ-SATAQUITERIA et al., 2013; MOON et al., 2014; BARRIE et al., 2015; YADOLLAHI, BENLI, DEMIRBOGA, 2015; DJOBO et al., 2016a; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017; ROZEK, KRÓL, MOZGAWA, 2018).

A escolha da temperatura deve ser realizada de forma criteriosa, uma vez que, nem sempre as mais elevadas temperaturas geram o melhor desempenho (REDDEN, NEITHALATH, 2014; ZHANG et al., 2018b). À medida que a temperatura é aumentada, a taxa de polimerização é acelerada, liberando mais calor, tendendo a maiores resistências mecânica (ZUHUA et al., 2009). Este dado foi também comprovado nos estudos de Zhang et al. (2018b), em que observaram, a partir de simulações de relações molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ , que temperaturas mais elevadas aceleram e aumentam o grau de dissolução-hidrólise/oligomerização. Já em temperaturas mais baixas as fases de dissolução e policondensação ocorrem ao mesmo tempo, necessitando de longos períodos para alcançar o estágio de polimerização, acarretando uma taxa de reação mais baixa. Ou seja, a temperatura tem efeito direto no grau de polimerização da reação, quanto maior a temperatura, maior a taxa de reação de condensação. Contudo, Redden, Neithalath (2014) observam perda de resistência inicial provocado por retração em pastas de vidro com baixo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,4%) ativadas com 8 Mol de NaOH, curadas com temperaturas de



75 °C por 72h. Isso ocorre, pois a geopolimerização é um processo de reação exotérmica, e mantido em altas temperaturas, por longos tempos ( $\geq 24$ h), faz com que o interior de sua matriz possa atingir temperaturas superiores ao ambiente no processo de polimerização, acarretando em um aumento de microfissuras (ZUHUA et al., 2009; SINGH, MIDEENDORF, 2020; SAMARAKOON et al., 2019). Porém, Redden, Neithalath (2014) também observam que as mesmas pastas, curadas a 50 °C por 72h apresentam mesmo desempenho mecânico das pastas curadas 75 °C por 24h. Ou seja, temperaturas mais elevadas e períodos maiores de cura, principalmente com alcalinidade elevada, influenciam negativamente na resistência dos geopolímeros de pastas de vidro, o que leva a uma microestrutura mais porosa, fraturada e desconforme, o que vai de encontro a Dimas, Giannoupolou, Panias (2009).

Além disso, estruturas com baixo  $Al_2O_3$ , que tendem a formar gel de silicato de sódio, em elevada temperatura, também induzem a problemas com fissuração e porosidade, provocados pela remoção da água fisicamente ligada (aos grupos de silanol) na superfície do gel (REDDEN, NEITHALATH, 2014). Cabe ressaltar que a água que permanece neste gel, após policondensação, é ligada fisicamente aos grupos silanol e hidroxilas pertencentes a este grupo (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009). Contudo, mesmo processo é observado em géis de aluminossilicatos, apresentando relação direta com a temperatura de cura. Quando maior a temperatura de cura, maior a taxa de água liberada, elevando a porosidade da matriz e acarretando menores densidades (ZHANG et al., 2018a). E, como já visto, à medida que a porosidade é aumentada, maior a quantidade de mecanismos de deterioração que podem atacar a estrutura, reduzindo a sua durabilidade e, conseqüentemente a vida útil.

Estudos da última década evoluíram muito quanto à necessidade de cura térmica em matrizes geopoliméricas, sendo que, uma parcela da literatura de 2010 a 2020 já passam a adotar a temperatura ambiente em seus estudos (DJOBO et al., 2014; SAGOE-CRENTSIL, DE SILVA, 2015; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017; ZHANG et al., 2014; SAGOE-CRENTSIL DE SILVA, 2015; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, GORDILLO, 2016; ROBAYO-SALAZAR et al., 2018; PASSUELO et al., 2017; PARK et al., 2018; NADOUSHAN, RAMEZANIANPOUR, 2016, KANI, ALLAVERDI, PROVIS, 2012). Entretanto, estes geralmente apresentam ganho de resistências inferiores aos que utilizam cura

térmica, demonstrando que ainda há uma grande lacuna no crescimento das resistências influenciada pela temperatura.

No que diz respeito à condição de exposição durante a cura, Provis (2018) e Zuhua et al. (2009) defendem que os melhores procedimentos para os materiais geopoliméricos são a cura a vapor (como normalmente é realizado em indústrias de pré-moldados) e a cura em que o material fique selado. Em condições secas e por imersão, por sua vez, não são recomendadas, pois, segundo os autores, a cura a seco pode levar ao aparecimento de fissuras devido à evaporação de água e por imersão pode levar a lixiviação do ativador. Por imersão, dependendo do gel formado, este pode ser atacado pelo pH existente no meio. O gel de silicato de sódio com  $MS < 4$ , por exemplo, quando submerso em água sofre deterioração e altera o pH do meio, conforme já mencionado. Esta alteração de pH é provocada pela elevada solubilidade deste gel, liberando íons alcalinos (Na) e lixiviação de  $OH^-$  no meio, assim elevando a alcalinidade da água em que está submerso (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009; KANI, ALLAHVERDI, 2009; REDDEN, NEITHALATH, 2014). E, como consequência, tem-se a perda de resistência mecânica na matriz de aluminossilicato. Já em uma condição de exposição de 95% de umidade (não submerso), a perda de resistência e a deterioração da matriz não são identificadas de forma tão acentuada, pois, o pH do meio não sofre grandes alterações (REDDEN, NEITHALATH, 2014). Mesmo assim, Provis (2018) salienta que a escolha tanto da condição de cura, seja térmica ou ambiente, quanto da condição de exposição, novamente parte da dosagem do ativador e da composição química do material precursor conforme a característica de gel desejado.

A sol/agl (relação solução/aglomerante) em geopolímero também se encontra diversificada na literatura. Em estudos realizados por Tchakouté et al. (2013b), os autores apresentaram uma síntese das reações sol/agl de estudos realizados com diferentes materiais precursores: para cinzas volantes são utilizados relação variando de 0,2 a 0,56; escórias de alto forno de 0,2 a 0,47; escórias de alto forno misturadas a diferentes percentuais de cinzas volantes de 0,28 a 0,5; cinzas de casca de arroz de 0,3 a 0,5; sílica ativa de 0,34 a 0,6. Neste estudo não foram listados precursores com origem em rochas naturais – pozolanas naturais, cinzas vulcânicas, escórias vulcânicas, vidros vulcânicos etc. A sol/agl é importante pois apresenta relação direta com a trabalhabilidade das pastas, afetando a resistência mecânica, pois, quanto menor a relação, maior a dificuldade de se trabalhar e moldar o material.

Cabe ressaltar que a relação sol/agl não se apresenta de igual forma a relação a/c (água/cimento) das matrizes de cimento Portland, participando da hidratação e sendo responsável pela porosidade da matriz. São parâmetros distintos quanto à estrutura de análise. Em matrizes ativadas por álcalis, em geral, a água presente na solução comporta-se como um elemento intermédio a reação, sendo liberada na fase de condensação. Com isso, a proporção a/aglo por si só não desempenha papel tão significativo quanto à proporção sol/agl, que, sim, atua no desenvolvimento da resistência mecânica de geopolímero (LAHOTI et al., 2017; UPSHAW, CAI, 2021). A solução, por sua vez, desempenha papel na química do gel formado, assim influenciando na formação da porosidade que atua como ponte para agentes deletérios, como em matrizes de cimento Portland. A água, nesse meio comporta-se a influenciar somente no volume do poro, pois esta circula livremente em seu interior.

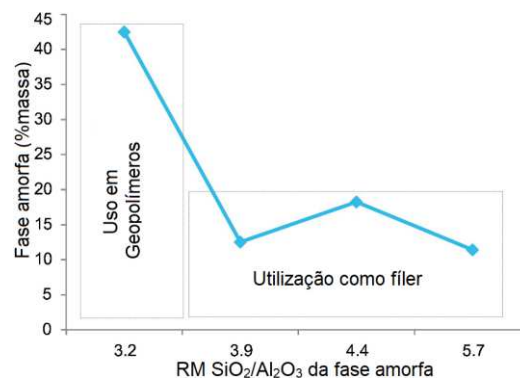
Assim como os demais fatores de controle, a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é um dos parâmetros de maior controle em estruturas ativadas pelos álcalis, justamente por compreender as espécies principais dos aluminossilicatos. Luukkonen et al. (2018), Duxson et al. (2005) defendem que a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta forte influência na resistência mecânica e na porosidade da matriz geopolimérica. Cabe lembrar que, na formação de um geopolímeros, a rede tridimensional é formada por tetraedros contendo unidades de  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por meio do compartilhamento do átomo de oxigênio. Com isso, a instabilidade química de alguns géis formados está diretamente relacionada a razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  alcançadas.

Menores razões molares compreendem maior percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que indica uma maior quantidade de cátions de compensação de carga (íons positivos) (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009; GIANNOPOULOU, PANIAS, 2010), gerando maior a força básica dos átomos de oxigênio. Em outras palavras, à medida que é reduzida a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , há um incremento de unidades estruturais  $\text{SiQ}^4$  em estruturas aluminossilicatos, gerada pela maior reticulação oferecida pela maior presença de Al (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009). Com isso, para precursores com baixo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é recomendado que se realize o ajuste da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para se alcançar melhores resistências mecânicas. Pois, à medida que há um incremento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem-se um balanceamento da carga negativa, pelo cátion compensador, junto ao modificador de rede  $\text{Na}^+$ , levando a um aumento do gel aluminossilicato (GIANNOPOULOU,

PANIAS, 2010). Como consequência, tem-se uma redução do gel de silicato de sódio, mais solúvel em água, formado com maior facilidade com elevadores teores de  $\text{SiO}_2$ , na presença de  $\text{Na}^+$ . Contudo, a razão molar entre os elementos nunca pode ser inferior a 1, visto que um átomo de Al seja ligado a quatro de Si por O, do contrário tem-se dois tetraedros de  $\text{AlO}_4$  vizinhos, o que não é possível devido à repulsão entre as cargas negativas. A esta definição dá-se o nome de regra de Löwensteins.

Estudos realizados por Luukkonen et al. (2018), Duxson et al. (2005) apresentam que uma relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1,4$  apresentam maior porosidade, diferente de relações superiores a 1,65, que apresentam uma matriz mais homogênea. Ou seja, quanto maior a relação molar, maior a resistência mecânica e menor a porosidade da matriz, até determinado limite, não apresentado pelos autores. Ndjock, Elimbi, Cyr (2017) abrangem que, para se obter geopolímeros adequados com pozolanas naturais, como cinzas vulcânicas, a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da fase vítrea deve ser inferior a 3,9 (Figura 14). Para valores superiores a 3,9, o material apresenta melhor desempenho como fíler pozolânico.

Figura 14– Proposta de utilização de cinzas vulcânicas de baixa reatividade em relação a diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e fase amorfa.



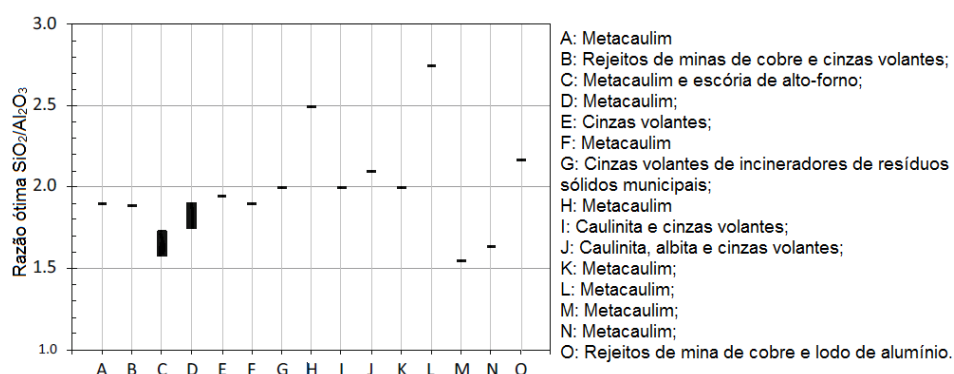
Fonte: adaptado de Ndjock, Elimbi, Cyr (2017, p.08).

Davidovits (2013) relata que, para precursores a base de rochas, a relação molar deve ser igual a 3, mas sempre com misturas binárias (rocha potencial + escória de alto forno, que tem a função de gerar condições de reação à temperatura ambiente devido ao conteúdo de CaO). Em estudos apresentados por Keppert et al. (2018), também com matrizes de alto CaO, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variou entre 2,8 e 3,6, mas valores mais baixos aparentavam apresentar melhores resultados de resistência mecânica. Sagoe-Crentsil, De Silva (2015) apresentam que para que

geopolímeros, produzidos com metacaulim e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , apresentem fase de gel estável, a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser superior a 3,8, e, quando inferiores a 2,5 começam a apresentar picos de fases cristalinas de zeólitas (tipo P e A e faujasita). Com isso, os autores indicam que uma elevada predominância da formação de fases zeólitas são alcançadas com baixa razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentando comportamento estável com razões próximas a 4.

Já Lahoti et al. (2017), também com matrizes de metacaulim ativados com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , demonstram que conforme a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta de 1,15 para 2,15, as resistências à compressão aumentam, até  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,90$ . Isso, pois, há um maior número de ligações Si-O-Si, que são mais favoráveis que as ligações Si-O-Al, e também pela melhora da microestrutura do geopolímero sintetizado, contudo, após, é observada uma perda de resistência, por efeito contrário das ligações. Samarakoon et al. (2019), baseado nos estudos de Ren et al. (2015) (Figura 15) e Wan et al. (2017), abrange valores de Si/Al entre 1 e 3 como ideias para produzir geopolímeros. Cabe observar que, enquanto Ndjock, Elimbi, Cyr (2017) trabalham com valores molares de óxidos, Ren et al. (2015) e Wan et al. (2017) apresentam os valores de forma elementares de Si/Al, o que não pode ser comparado igualmente. Esta problemática é recorrente na literatura de geopolímeros, o que acaba fazendo com que o leitor tenha atenção redobrada na análise e interpretação dos dados.

Figura 15 – Valores ótimos de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por diferentes pesquisadores levantados por Ren et al. (2015).

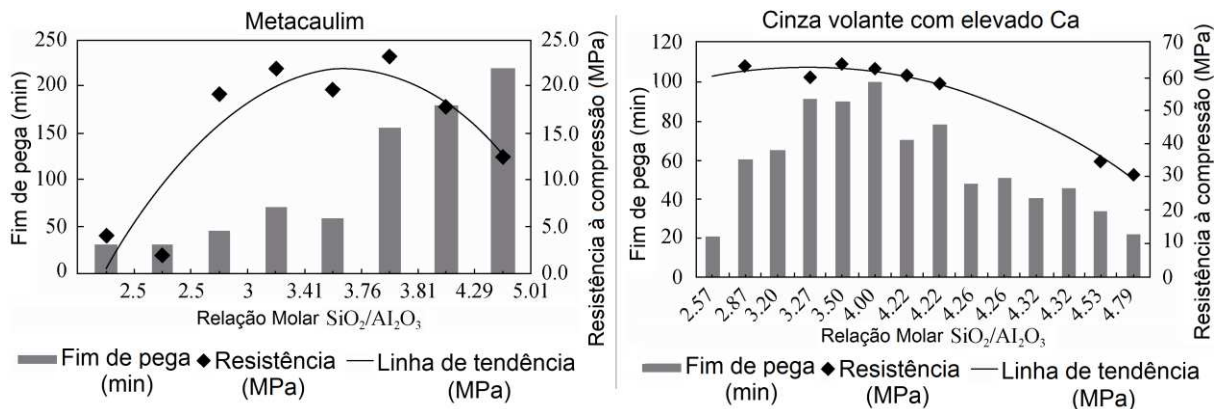


Fonte: adaptado de Ren et al. (2015,05).

Conforme visualizado, há uma infinidade de recomendações quanto à melhor razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo distintos para cada tipos de precursores. Isso se deve, novamente, a realidade de infinidades de matrizes aluminossilicatos, admitindo a complexidade de formulação deste parâmetro quando elementos como

CaO, Na<sub>2</sub>O, ou até mesmo MgO, menos abordados em literaturas geopoliméricas, influenciam diretamente no comportamento dos géis formados. Como exemplo, Sagoe-Crentsil e De Silva (2015) apresentam o comportamento do tempo de fim de pega de misturas geopoliméricas associadas ao conteúdo de CaO relacionado a razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 16). Para a determinação do estudo os autores Metacaulim como precursor de baixo teor de CaO e uma cinza volante alto teor de CaO. Pode-se observar que em precursores com baixo CaO, com SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 3,5, o tempo de fim de pega é de aproximadamente 60 minutos e a resistência mecânica alcançada varia de 20 a 25 MPa. Já com alto teor de CaO, com mesma razão molar, as matrizes necessitam um tempo maior para o de fim de pega e as resistências mecânicas são três vezes superiores. Ou seja, é contraditório recomendar uma melhor razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> específica para matrizes ativadas com álcalis quando este é influenciado por outros elementos que induzem a formação de géis primários e secundários.

Figura 16 – Comportamento de duas diferentes fontes precursoras de geopolímeros quanto a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus resistência mecânica e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus tempo de fim de pega.



Fonte: adaptado de Sagoe-Crentsil e De Silva (2015, p.06 e p. 07).

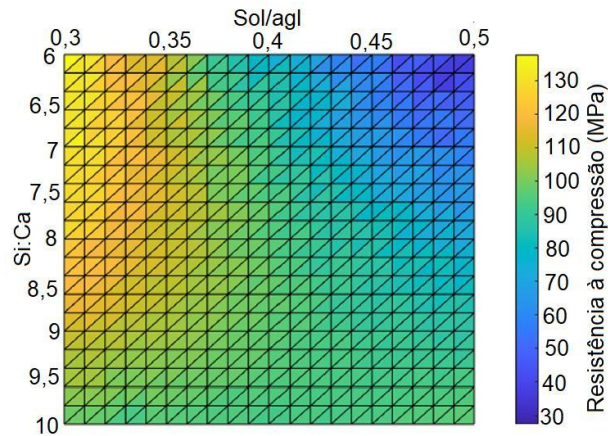
Assim como SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/CaO também tem se mostrado um fator de controle determinante em matrizes ativadas por álcalis, devido as reações com o qual o CaO pode estar envolvido, principalmente as fases C-(A)-S-H, similar a fase C-S-H do cimento Portland (TEMUJIN, RIESSEN, WILLIAMS, 2009; ZHAO et al., 2019; UPSHAW, CAI, 2021). Como já visto, o CaO apresenta forte interação com os mecanismos de deterioração, devido as fases que os contém serem mais fortemente atacadas por sulfatos, ou sofrerem carbonatação, por exemplo, por isso devem ser

controladas. Como as espécies de  $\text{Ca}^{2+}$  atuam equilibrando a carga negativa durante as etapas de geopolimerização, assim como  $\text{Al}^{3+}$ , com isso, da mesma forma que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , também são propostos ajustes nas razões  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ . Em geral com adições de  $\text{CaO}$  (TEMUUJIN, RIESSSEN, WILLIAMS, 2009),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (TEMUUJIN, RIESSSEN, WILLIAMS, 2009; ZHAO et al., 2019; UPSHAW, CAI, 2021) ou fontes precursoras ricas em  $\text{CaO}$  como escórias de alto forno (YIP, LUKEY, DEVENTER, 2005; JAMIL et al., 2020) e aluminato de cálcio (CAO et al., 2018), são usadas. Ajustes em percentual sobre a quantidade de precursor também são utilizados. Upshaw, Cai (2021) obtiveram melhores resultados de resistência mecânica com a adição de 8% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em matrizes geopoliméricas produzidas com Metacaulim e ativadas com uma combinação de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{NaOH}$ . Jamil et al., (2020) observou o comportamento de 25% de adição de escória em matrizes de caulim ativadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , observando a influência do  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  nas propriedades obtidas.

Adições de fontes de  $\text{CaO}$  também são fortes aliados no desenvolvimento de matrizes ativadas curadas a temperatura ambiente. Isso se deve ao fato de o  $\text{Ca}^{2+}$  estimular a formação da fase C-S-H, que é posteriormente atribuída a fase C-A-S-H (TEMUUJIN, RIESSSEN, WILLIAMS, 2009; TCHAKOUTÉ et al. 2013a; ZHAO et al., 2019; JAMIL et al., 2020; UPSHAW, CAI, 2021). Além disso, o uso de adições ricas em  $\text{CaO}$  geram influência no calor da reação gerado. Robayo-Salazar, Gutierrez, Gordillo (2016), observaram um aumento de 143% de calor de reação, em 48h com adição de 30% de escórias de alto forno.

A interação entre fatores de controle, assim como demonstrado na razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pode promover resultados interessantes de análise. Upshaw, Cai (2021), a partir do estudo de Cao et al. (2018) sugerem correlação entre Si:Ca (silício/cálcio) e sol/agl como fatores que podem ser usados para determinar o comportamento de resistência mecânica de matrizes de cinzas volantes ativadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , curadas a temperatura ambiente (Figura 17). Para Upshaw, Cai (2021), maiores valores de Si:Ca geram maiores resistências mecânicas.

Figura 17 – Comportamento de resistência mecânica a partir da interação entre razão Si:Ca (silício:cálcio) e sol/agl de pastas ativadas por álcalis produzidas com cinzas volantes e ativadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , curadas a temperatura ambiente.



Fonte: adaptado de Upshaw, Cai (2021, p. 03).

Por fim, os fatores de controle são parâmetros fundamentais para a dosagem de matrizes ativadas por álcalis, entretanto, sua definição é complexa por estar, sempre, diretamente ligada a outros parâmetros. Além das relacionadas, ainda há fatores como  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ , etc., encontrados na literatura. Mas, de modo geral, razões molares que envolvem elementos dissolvidos pelo ativador são controladas a fim de controlar a quantidade de espécies disponíveis para a formação do gel. Assim como, razões que envolvam álcalis, como Na e K, estão associados à alcalinidade da matriz, ou seja, a força para a dissolução dos precursores. Fatores que envolvem a água são pouco analisados, pois, não comprometem diretamente a estrutura do gel ou afetam gerando porosidade, como em matrizes de cimento Portland, mas influenciam no volume do poro da matriz. Sendo assim, é recomendado que essencialmente seja conhecida a composição química mineralógica do precursor, assim como compreendida a cinética de reação que pode envolver a matriz gerada e também suas consequências diante a construção de poros, essencial frente aos mecanismos de deterioração. E, a partir destes, estabelecer os melhores parâmetros conforme a solicitação de desempenho da estrutura a ser gerada.

## 2.2 ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS

Na formação e resfriamento do magma se formam diversos materiais cristalinos e vitroríficos encontrados na forma de rochas vulcânicas. Estas podem ser ácidas ou básicas, diferenciando-se por sua mineralogia e análise geoquímica. Segundo Wernick (2012), rochas ácidas possuem teor de  $\text{SiO}_2$  superiores a 65%, rochas com teores na ordem de 52 a 65% são chamadas de intermediárias, já as



básicas possuem de 45 a 52% e rochas com percentuais inferiores a 45% são denominadas ultrabásicas.

De modo geral, as rochas não apresentam atividade pozolânica. Entretanto, sabe-se que algumas jazidas apresentam elevada quantidade de material vítreo, podendo apresentar reatividade significativa (MONTANHEIRO, YAMAMOTO, KIHARA, 2003). Snellings, Mertens e Elsen (2012) atribuem melhor desempenho às rochas que contém materiais piroclásticos como as cinzas vulcânicas e os púmices, uma vez que apresentam maior teor de vidro e natureza porosa e/ou vesicular.

As rochas ácidas apresentam abundante variedade de rochas vitrificadas, com brilho vítreo e fratura conchoidal, com predominante fase de vidro, sendo as fases cristalinas compostas por plagioclásio (labradorita-andesina), piroxênios (augita, pigeonita e ortopiroxênio), além de magnetita rica em Ti e alguns vestígios de apatita (ANDRADE et al., 2018). Polo (2014) ressalta que as rochas ácidas podem apresentar diferenças litológicas e texturais incluindo obsidianas, camadas ricas em esferulitos, camadas de lavas pumíceas (pedra-pomes), rochas cristalinas riolíticas e zonas ricas em perlitos. Autores como Riccomini, Sant'Ana e Fambrini (2016) atribuem que magmas com elevados teores de SiO<sub>2</sub> são produzidos por erupções explosivas associados a materiais piroclásticos.

O vulcanismo ácido da crosta terrestre, segundo Polo (2014), pode ser originado de duas formas: i) por meio do derramamento de lava e domos vulcânicos, na qual as características de morfologia e taxa de resfriamento são dadas pelo tipo de erupção, relacionado a reologia da lava (composição, viscosidade e temperatura) e características do terreno; ou ii) por meio de erupções explosivas, o que gera volumes consideráveis de material piroclástico.

As lava-domos são magmas com alto teor de sílica, formados por extrusões de magma de elevada viscosidade, gerando a formação de morros (POLO, 2014). Segundo a autora, os morros formados pelas lava-domos (que podem ser taludes, formas elípticas ou circulares, etc.) podem alcançar espessuras de mais de 500 m em função da baixa viscosidade da lava e dos elevados volumes de derramamento. Em domos de baixa viscosidade tem-se a formação de lóbulos, que são ejetadas do interior dos domos, apresentando fluxos de rochas afíricas, na qual a matriz não apresenta cristais com dimensões suficientes para serem considerados fenocristais, e também material amorfo (vidro), que ocorrem devido ao rápido resfriamento do magma em superfície (GILL, 2010).

Além das rochas, formadas pela solidificação de magmas, as erupções vulcânicas formam gases e depósitos do tipo piroclástico. Em função da sua formação, podem apresentar diversas características químicas, mineralógicas, e físicas, com estruturas densas ou materiais com estrutura vesicular, com densidade de décimos de grama por centímetro cúbico (LEMOUGNA et al., 2018). Ou seja, estes depósitos são compostos por fragmentos de rochas em erupções explosivas, e podem ser classificados conforme o tamanho e abundância desses fragmentos, como: cinzas < 2 mm; lapilli entre 2 e 64 mm; blocos e bombas > 64 mm. Quando consolidados, esses depósitos são denominados tufos vulcânicos. Existem ainda, denominações não genéticas como: púmice (material altamente vesiculado, de baixa densidade, típico em vulcanismos ácidos e intermediários); escória (fragmentos vesiculados oriundos de vulcanismo basáltico e intermediário); fragmentos vítreos (vesiculada como a escória, na qual as cavidades expandem-se com gás tornam-se separadas por finas paredes de magma solidificado como material vítreo, tipicamente em vulcanismo ácido); e fragmentos vítreos (tamanho de grão extremamente fino, típico de vulcanismo ácido) (Gill, 2010).

De modo geral, a maioria das rochas piroclásticas apresentam reatividade e atividade pozolânica, com capacidade de reagirem com água e CaO, a temperatura ambiente, e formam produtos cimentícios (LEMOUGNA et al., 2018). Para o autor, as escórias vulcânicas e púmices são os materiais piroclástico mais abundantes na crosta terrestre, se diferenciando por sua densidade – escórias apresentam densidades mais elevadas com relação ao púmice (que apresentam porosidade de até 90%, por exemplo). Estes materiais já fazem parte do mercado da construção civil, por apresentarem depósitos facilmente acessíveis, além de gerarem menor impacto ambiental e serem baratos, sem a necessidade de mineração a céu aberto, tradicionalmente usado por mineradoras.

São encontrados com facilidade em regiões como Europa, América, Sudeste Asiático, África Oriental e Central (LEMOUGNA et al., 2018). Sua distribuição em nível mundial é de 0,84% da crosta terrestre (Figura 18), correspondendo a 124 milhões de hectares, tipicamente em regiões tropicais (SHOJI, DAHLGREN E NANZYU, 1993; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, GORDILLO, 2016). Entretanto, mesmo com potencial de utilização e elevados depósitos inexplorados em torno do mundo, apresentam menor número de pesquisas, quando comparado às cinzas volantes (LEMOUGNA et al., 2018).

Figura 18 – Distribuição mundial de depósitos de pozolanas vulcânicas, apresentadas de forma hachurada (áreas cinza).



Fonte: Snellings, Mertens e Elsen (2012, p. 217).

As pozolanas naturais, principalmente as cinzas vulcânicas, são formadas a partir de processos de alteração física e química de fragmentos do magma de origem, entre os principais processos estão a lixiviação, dissolução e precipitação de compostos (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Segundo os autores, suas propriedades dependem fundamentalmente do tempo e das condições ambientais durante o processo de intemperismo. Grande parte das pozolanas naturais são ricas em minerais de feldspatos pertencentes ao subgrupo dos plagioclásios (

Tabela 4), além de piroxênios, micas e anfibólios, que geram materiais ricos em cátions de Si, Al, Fe, Ca, Mg, K e Na. Além disso, é possível encontrar, junto a estes minerais uma pequena quantidade de quartzo e argilas.

Tabela 4 – Principais grupos de minerais das pozolanas naturais.

| Grupo       | Subgrupo           | Mineral                       | Fórmula Química  |
|-------------|--------------------|-------------------------------|--|
| Feldspato   | Plagioclásio       | Anortita                      | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   |
|             |                    | Albita                        | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  |
|             | Feldspato alcalino | Microclina                    | $\text{KAISi}_3\text{O}_8$   |
|             |                    | Sanidina                      |  |
|             |                    | Anortoclase                   | $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$   |
| Feldpatoide | Nefelina           | $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ |  |
| Anfibólio   | Tremolita          |                               | $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$                                  |
|             | Horneblenda        |                               | $(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe,Al})_5\text{Si}_6(\text{Al,Si})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ |
|             |                    | Actinolita                    |  |

|                    |                 |                 |   |
|--------------------|-----------------|-----------------|---|
|                    |                 | Edenite         | $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$                               |
|                    |                 | Pargasite       | $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$                      |
|                    | Cummingtonita   |                 | $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  |
| Sílica             | Quartzo         |                 | $\text{SiO}_2$  |
| Piroxênio          | Clinopiroxênios | Augita          | $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$            |
|                    |                 | Diópsito        | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$   |
|                    |                 | Wollastonita    | $\text{CaSiO}_3$  |
|                    | Orthopiroxênio  | Enstatita       | $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  |
|                    |                 | Ferrosilite     | $\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_3$  |
| Minerais de Argila |                 | Montmorillonita | $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ |
|                    |                 | Halloysite      | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   |
| Mica               |                 | Biotita         | $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$                             |
|                    |                 | Muscovita       | $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$   |
| Grupo Olivina      |                 | Olivina         | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   |
| Espinela           | Ti-Magnetita    | Magnetita       | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  |
|                    |                 | Ulvospinel      | $\text{Fe}^{2+}_2\text{TiO}_4$  |
|                    | Ilmenita        |                 | $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$  |

Fonte: Adaptado de Robayo-Salazar, Gutierrez (2018, p. 112), Djobo et al. (2016c, p. 5).

### 2.2.1 Principais rochas ácidas

As cinzas vulcânicas (tamanho de grão inferior a 2 mm) são materiais piroclásticos consideradas pozolanas naturais formadas por pequenas partículas de rochas e grandes quantidades de vidro vulcânico pulverizadas (GARCIA-LODEIRO, PALOMO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Elas apresentam, em sua composição química,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  como elementos mais significativos, além de óxidos em menor quantidade, originados a partir da química do magma, das condições das erupções e das condições de resfriamento, tornando-o de cristalino a quase amorfo (LEMOUGNA et al., 2018).

Os púmices, conhecidos por sua forma coloquial como pedras pome, são materiais piroclásticos, com estrutura altamente micro vesicular com paredes de bolhas muito finas, formados a partir de magmas ácidos, em erupções explosivas (SNELLINGS, MERTENS, ELSÉN, 2012; LEMOUGNA et al., 2018). Segundo os autores, são materiais com densidade variável, em função da espessura da estrutura densa entre as bolhas de ar, amorfo com fases cristalinas de quartzo, biotita e feldspato, com percentual de  $\text{SiO}_2$  na ordem de 63 a 75%, em peso, de lava ácida. A estrutura vesicular interna é formada pela liberação dos gases durante o resfriamento da lava, apresentando uma porosidade final de aproximadamente 60 a 70% da matriz, com capacidade de absorver de 100 a 110% do seu peso em água.

Segundo o autor, sua coloração, na natureza, pode variar de preto a branco, com base na sua composição mineral e química. Em função dos altos teores de sílica da matriz, as pedra-pomes são considerados materiais de elevada inércia química, tornando-as inertes a maioria dos ácidos.

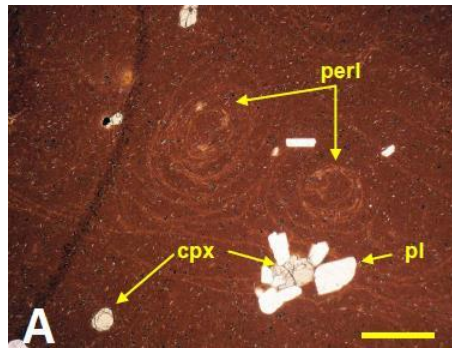
As escórias são materiais mais densos, quando comparados ao púmices, apresentando paredes vesiculares maiores e mais espessas, resultado de erupções não explosivas e com menor viscosidade (LEMOUGNA et al., 2018). Segundo o autor, a sua composição mineralógica é composta basicamente por minerais de piroxênio, olivina e plagioclásio, com um percentual de aproximadamente 40 a 52%, em peso, de  $\text{SiO}_2$ , em meio a lava básica, encontrado basicamente em rochas basálticas. Além disso, a escória pode conter uma concentração elevada de pequenos grãos de hematita (LEMOUGNA et al., 2018). Segundo o autor a cor das escórias pode variar de preto a avermelhado.

Diferente dos púmices, a escória apresenta uma porosidade com taxa inferior, chegando a uma variação de 30 a 60% da matriz. Mesmo com tal porosidade, sua permeabilidade é considerada muito baixa devido à presença de membranas vítreas intervesiculares finas, variando na taxa de absorção de água de 10 a 40% do seu peso (LEMOUGNA et al., 2018).

As zeólitas, segundo Snellings, Mertens e Elsen (2012) são minerais geralmente formadas por tufos e apresentam elevada reatividade pozolânica quando moídas a finura suficiente. As zeólitas naturais de clinoptilolite são facilmente encontradas em produtos de devitrificação de vidros vulcânicos ou como preenchimentos vesiculares de rochas como basaltos andesitos ou riólitos (MINERAL GALLERIES, 2017).

Os vidros vulcânicos, normalmente encontrados em meio a rochas dacíticas ou riolíticas, são considerados materiais ricos em sílica ( $\text{SiO}_2 \approx 65\%$ ), metaestáveis com capacidade de sofrer por devitrificação. Mineralogicamente falando, estes materiais apresentam uma grande matriz vítrea com a presença de minerais de plagioclásio, clinopiroxênio do grupo dos piroxênios (ANDRADE et al., 2018), conforme visualizado na Figura 19.

Figura 19 – Fotomicrografia do vidro vulcânico coletado na Cidade de Caxias do Sul, Brasil, apresentando cristais de clinopiroxênio (cpx) e microfenocristais de plagioclásio (pl) em matriz vítrea.



Fonte: adaptado de Koppe et al. (2017, p. 1479).

O processo de devitrificação pode ocorrer de duas formas, quando as rochas de matriz vítrea são submetidas a temperaturas elevadas, na presença de água, formando esferulitos, “esferas” de material cristalino (ANDRADE et al., 2018); e pela nucleação e cristalização do quartzo e feldspato desenvolvidos em vidros (POLO, 2014). No segundo caso, o processo causa alterações químicas e texturais nas rochas, associados principalmente à perda de sódio e enriquecimento de potássio próximo a fraturas (ANDRADE et al., 2018; POLO, 2014). A sanidina, cristobalita e o quartzo são os produtos que podem indicar a devitrificação (ANDRADE et al., 2018), assim como mica e argilominerais (DJOBO et al., 2017). Em função do processo de devitrificação, é improvável se conseguir manter grandes áreas de vidro, uma vez que a água ou a própria biosfera podem desencadear a reação de devitrificação.

O valor de perda ao fogo presente na composição química das rochas vulcânicas vítreas está associado à quantidade de gases de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> dissolvidos na fase vítrea, além de possíveis matérias orgânicas presentes na amostra (DJOBO et al., 2017). Este parâmetro passa a se tornar importante, uma vez que, quanto , menor a reatividade da amostra, maior o valor de perda ao fogo.

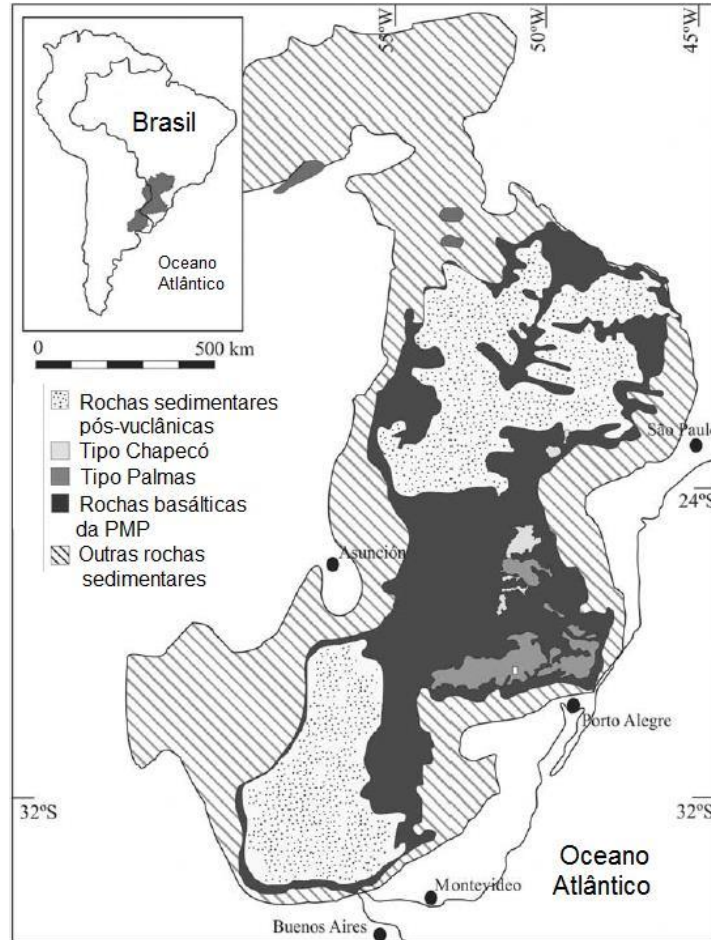
Segundo Andrade et al. (2018) e Polo et al. (2017), há uma grande formação e preservação de vidros intactos na Província Magmática do Paraná (PMP), na América do Sul. Tal fato, segundo os autores, pode ser ocasionado devido à escassez de água antes da erupção (com teores de apenas 0,9 a 2,3%) e temperatura da região, gerando a formação de zeólitas e minerais de argila. Para Polo (2014), o material vítreo da PMP pode ser encontrado nos subtipos Santa Maria, Caxias do Sul e Barros Cassal, correspondendo ao tipo Palmas. Apresentam composição riolítica com mais de 70% de SiO<sub>2</sub>, com exceção dos dacitos da região de Barros Cassal, que apresentam avançada cristalização da rocha.

### 2.2.2 Província Magmática do Paraná (PMP)

A Província Magmática do Paraná (PMP), conhecida como uma das maiores manifestações continentais de basalto, com aproximadamente 920000 km<sup>2</sup> de área, apresenta em sua formação os maiores volumes de rochas ácidas relacionadas a basaltos na Terra (ANDRADE et al., 2018, POLO et al., 2017; POLO et al., 2018, ROSSETTI et al., 2018). Sua formação é dada por, aproximadamente, 90% de basaltos, 7% de rochas intermediárias e apenas 2,5 a 3% de rochas ácidas, ocupando uma área de 64000 km<sup>2</sup> e volume de aproximadamente 15000 km<sup>3</sup> (ANDRADE et al., 2018; NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008, POLO et al., 2018, NARDY, et al, 2011).

A Província que abrange uma extensa área no Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina, concentra-se no Continente Americano em 95% de sua área total, com os outros 5% encontrando-se no Continente Africano – Etendeka, na Angola (QUARAI, WILDNER; HARTMANN, 2011; POLO, 2014). A formação da PMP se deu durante o período Juro-Cretácio, onde a abertura do Atlântico Sul foi precedida por um volumoso magmatismo toleítico, relacionado à ruptura do super-contidente Gondwana, nas regiões sudeste e sul do Brasil (CHMYZ et al., 2011; POLO, 2014; ROSSETTI et al., 2018; RICCOMINI, SANT'ANA, FAMBRINI, 2016). No Brasil, a província é conhecida como Grupo Serra Geral. Na Figura 20 é observada uma simplificação do mapa geológico da PMP, apresentando uma distribuição espacial das principais frentes de rochas ácidas, rochas sedimentares pós-vulcânicas e rochas basálticas definidas por Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992).

Figura 20 – Simplificação geológica da Província Magmática do Paraná e sua extensão sedimentar na bacia do Paraná.



Fonte: adaptado de Andrade et al. (2018, p. 221).

Simões (2018) atribui a origem do desenvolvimento de magmas silícicos (ácidos) da PMP ao fracionamento de basaltos e andesitos relacionado a altas temperaturas, uma fonte de calor do manto e o baixo teor de água (1 a 2%). Estes fatores dificultaram a cristalização e a conexão com  $\text{OH}^-$  para formar minerais hidratados. Com isso são originados dois episódios vulcânicos ácidos, que constituem as frentes petrográfica da formação tipo Palmas e Tipo Chapecó (NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008; POLO, 2014), descritos abaixo. Conforme Nardy, Machado e Oliveira (2008), que cartografaram a PMP, o tipo Palmas corresponde a 95% da área e 80% do volume dos derrames ácidos, que somados correspondem a aproximadamente 3% de ácidos em meio basáltico (2,5% Palmas e 0,5% Chapecó). Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992) atribuem que a principal diferença entre as formações está relacionada à abundância de elementos incompatíveis como Zr, Ba e Sr (lidas em ppm), que é maior para a formação Tipo Chapecó.



- i) Tipo Palmas, com 64 e 72% SiO<sub>2</sub> e 0,57 e 1,23 de TiO<sub>2</sub>, representando 2,5% do volume total das rochas ácidas da PMP, encontrado mais na superfície da crosta terrestre formado por extensas unidades de fluxo tubular (WAICHEL et al., 2012). Para Nardy, Machado e Oliveira (2008), a matriz das rochas é composta por 63% do volume total de material semivítreo, com coloração castanho escura. Além disso, as rochas não apresentam litotipos piroclásticos, relacionando sua formação por meio de fluxos de alta temperatura, gerados por processos efusivos (NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008). Segundo Andrade et al. (2018) grande parte das rochas do tipo Palmas são produtos da devitrificação de vidros vulcânicos. Benites et al. (2020) apresenta o grupo formado por riodacitos, tipicamente afíricos, com estrutura “sal-e-pimenta”, holo-hialina a hipocristalina.
- ii) Tipo Chapecó, com 64 e 68% SiO<sub>2</sub> e 0,95 e 1,59% de TiO<sub>2</sub>, representando apenas 0,5% do volume total de rochas ácidas. Possui espessura média de 150 m, formado por fragmentos vulcânicos em matriz vítrea formada por domos. Benites et al. (2020) alega que esta formação é representada por dacitos, riodacitos, quartzo latitos e riolitos, hipo-hialinos, porfiríticos a fortemente porfiríticos.

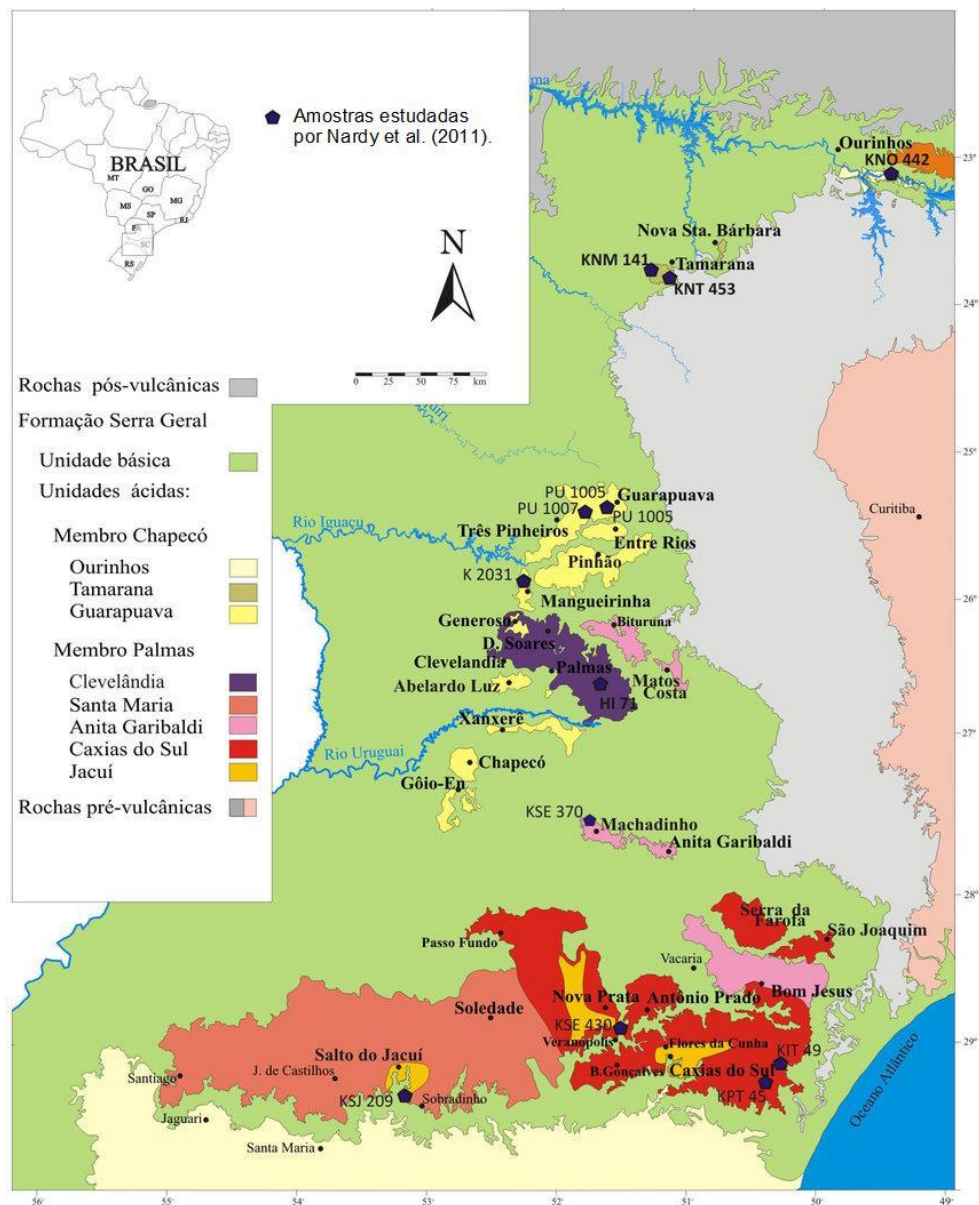
Benites et al. (2020) afirma que, mesmo que se tenha diversos estudos associados ao magmatismo da PMP alimentado por fissuras, ela continua a ser questionada, podendo ter sido formada por fluxos de lava. Nardy et al. (2011) concorda e alega que as rochas ácidas da PMP não apresentam formação eruptiva explosiva, sendo, provavelmente, originado por meio de lavas e lava-domos. Mesmo assim, os autores alegam insegurança na afirmação, uma vez que os afloramentos podem atingir grandes áreas de homogeneidade química, podendo assim, corresponder a unidades de fluxo de lava tubular, relatadas posteriormente por Waichel et al. (2012).

O mapa lito-geoquímico das rochas ácidas é apresentado na Figura 21. De forma macroscópica, as lavas que geraram o Grupo Serra Geral podem ser divididas em três grupos principais (NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008; POLO et al., 2017; ROSSETTI et al., 2018), sendo:

- i) Os basaltos Gramado (em maior quantidade, correspondendo ao vulcanismo inicial); e as rochas ácidas, subdivididas nas Formações:

- ii) Tipo Palmas, posicionados logo acima dos basaltos e intercalados aos basaltos tipo Esmeralda, e;
- iii) Tipo Chapecó, cobrindo a formação Palmas e/ou diretamente sobre os arenitos Botucatu na formação norte da PMP.

Figura 21 – Mapa Lito-geoquímico das rochas ácidas da PMP.



Fonte: Nardy et al. (2011, p. 578).

A ocorrência de vulcanismo ácido do tipo Palmas também pode ser encontrada em pequenas porções na região centro-norte da PMP sobrepostas a rochas ácidas do tipo Chapecó, em meio a basaltos de alto-Ti (POLO, 2014; NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008; POLO et al., 2017). Giordano et al. (2021) contribui, atribuindo que a região é formada por supererupções catastróficas

explosivas e efusivas, de formação rara na Terra, com frequência média de acontecimentos de 20 Ma. Nardy, Machado e Oliveira (2008), Nardy et al., (2011) e Luchetti, Nardy, Madeira (2018) apresentam que as rochas do tipo Palmas são subdivididas em dois grupos principais em função das variações geoquímicas (Figura 21):

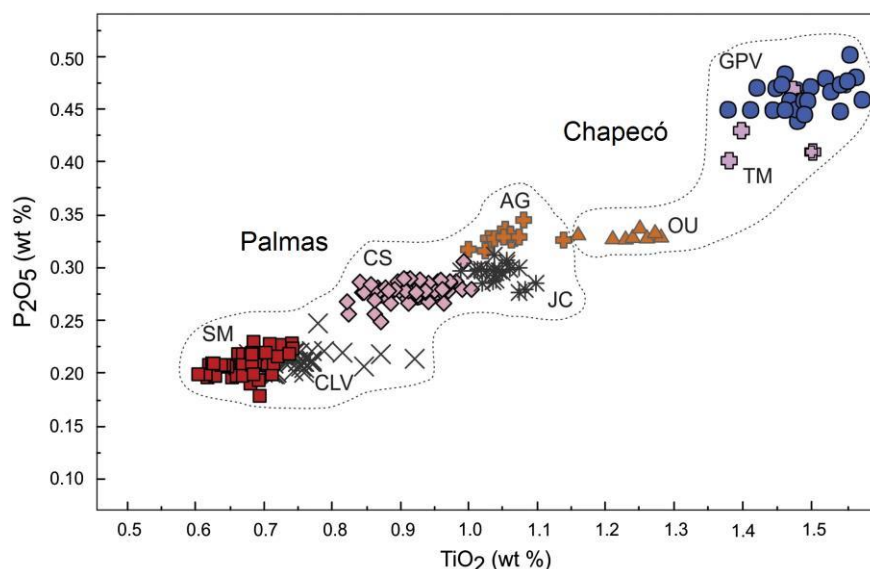
- i) Riolitos, também classificado como Baixo-Ti, denominados Santa Maria e Clevelândia, com teores de  $\text{SiO}_2$  na ordem de 69% e 56 - 70,28% e  $\text{TiO}_2$  inferior a 0,87%;
- ii) Dacitos, também classificados como Alto-Ti, denominados Caxias do Sul, Anita Garibaldi (com teores mais elevados de  $\text{TiO}_2$ ) e Jacuí, com teores de  $\text{SiO}_2$  de 63%, 83% e 69,56% e  $\text{TiO}_2$  superior a 0,9%.

Já o grupo Chapecó, segundo os autores, ao norte da PMP, é subdividido em três subgrupos principais (Figura 21):

- i) Tamanara, com rochas com menores teores de  $\text{SiO}_2$  (58 – 62%);
- ii) Ourinhos com teores de  $\text{SiO}_2$  de 65,80% a 69,12% e teor de  $\text{TiO}_2 \leq 1,29\%$ ; e
- iii) Guarapuava, com teores de  $\text{SiO}_2$  de 64,38% a 66,26% e  $\text{TiO}_2 \geq 1,47\%$ .

Luchetti, Nardy, Madeira (2018) contribuem, de forma gráfica, com a subdivisão das formações estabelecidas com base no percentual de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  das rochas, que facilita a compreensão do leitor e a identificação das formações (Figura 22). É identificado que os subgrupos da formação Chapecó apresentam maior percentual de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  comparado ao Tipo Palmas. Além disso, Nardy, Machado, Oliveira (2008) correspondem também a diferenças das formações na composição relativos a conteúdos de  $\text{SiO}_2$ , Y, Zr, Cu (além e  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), elementos traço e assinaturas isotópicas; A subdivisão destes grupos também é abordada por autores como Andrade et al. (2018), Giordano et al. (2021), Polo et al. (2017) e Polo et al. (2018).

Figura 22 – Gráfico  $\text{TiO}_2 \times \text{P}_2\text{O}_5$  (% em peso) caracterizando os diferentes subtipos para as rochas Chapecó e Palmas baseado em uma série de rochas coletadas de formações ácidas.



Palmas: SM – Santa Maria, CLV – Clevelândia, CS – Caxias do Sul, AG – Anita Garibaldi, JC – Jacuí; Chapecó: OU- Ourinhos, TM – Tamanara, GPV - Guarapuava

Fonte: Luchetti, Nardy, Madeira (2018, p. 273).

### 2.2.3 Rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul

Há na literatura uma divergência entre as formações ácidas da PMP relativas ao Rio Grande do Sul. Polo et al. (2017), baseado em Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992), relatam seis formações básicas e duas formações ácidas, subdivididas pela formação lito-geoquímica. As formações básicas correspondem a Gramado, Esmeralda e Ribeira, de baixo Ti e Urubici, Pitanga e Parapanema de alto Ti. As ácidas correspondem a Palmas (subgrupo Santa Maria e Caxias do Sul) e Chapecó (subgrupo Guarapuava e Ourinhos).

Segundo CPRM (2006), a subdivisão também é correspondente, seis formações básicas e duas ácidas, oito tipos de magmas distintos, apresentados detalhadamente no Quadro 1 e graficamente na Figura 24. Destes, seis são formados por derramamentos basálticos e apenas dois por derramamentos de magmas ácidos, assim como descrito por Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992), contudo, com nomenclaturas distintas.

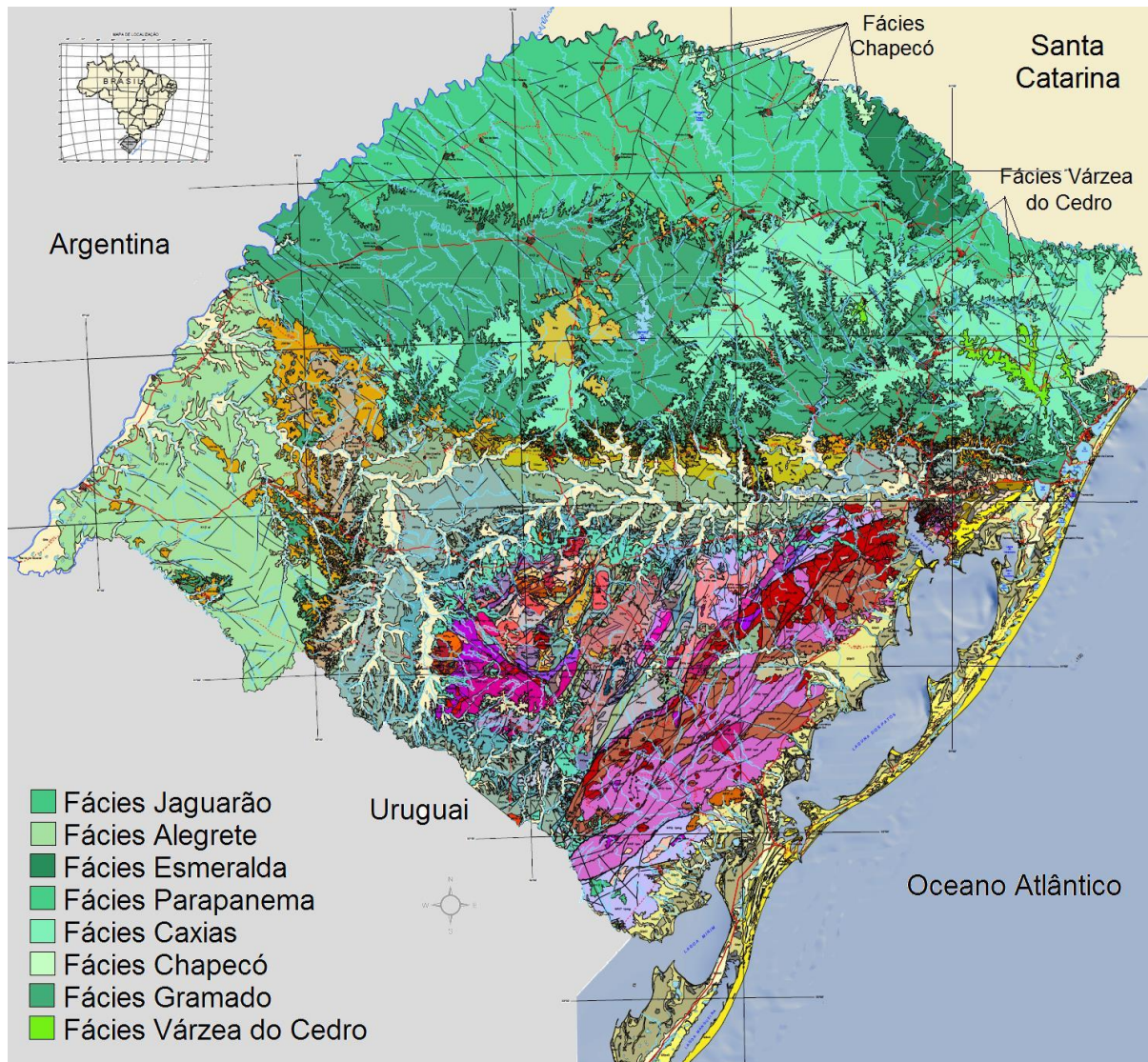
Quadro 1 – Subdivisão dos oito tipos de magmas do Grupo São Bento, da Formação Serra Geral da PMP.

| Fácies   | Derrame   | Composição   |
|----------|-----------|--|
| Jaguarão | Basáltico | Intermediária a félsica, com textura vitrofírica, contendo abundantes xenólitos de granitóides, fortemente reabsorvidos. |

|                 |           |   |
|-----------------|-----------|---|
| Alegrete        | Basáltico | Intermediária a ácida, podendo ser andesitos e riocácitos, microgranulares, melanocráticos, com aspecto sacaróide, com freqüentes texturas de fluxo e autobrechas no topo e base dos derrames.  |
| Esmeralda       | Basáltico | Textura microgranular, predominantemente pretos, com comuns vesículas mili a centimétrica com opala preta e água e eventual presença de Cu nativo.  |
| Parapanema      | Basáltico | Granular fina, melanocráticos, contendo horizontes vesiculares espessos preenchidos por quartzo (ametista), zeólitas, carbonatos, seladonita, Cu nativo e barita.   |
| Caxias          | Basáltico | Intermediária a ácida, riocácitos e riólitos, mesocráticos, microgranulares a vitrofíricos, textura esferulítica comum, do tipo carijó, apresenta forte disjunção tubular no topo dos derrames e maciços na porção central, com dobras de fluxo e autobrechas freqüentes, apresenta vesículas preenchidas predominantemente por calcedônia e ágata. |
| Chapécó         | Ácido     | Riocácitos e riólitos, com matriz vitrofírica contendo pórfiros.  |
| Gramado         | Basáltico | Granular fina e média, com melanocráticos cinza, apresentando horizontes vesiculares preenchidos por zeólitas, carbonatos, apofilitas e saponita, com estrutura de fluxo e pahoehoe comuns, encontram-se intercalados com os arenitos da Formação Botucatu.   |
| Várzea do Cedro | Ácido     | Derrames vitrofíricos preto tipo <i>pichstone</i> , com textura de fluxo e autobrechas freqüentes, com fino fraturamento perlítico.   |

Fonte: adaptado CPRM (2006).

Figura 23 – Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul representando a distribuição dos oito diferentes tipos de magmas encontrados no estado do Rio Grande do Sul.



Escala: 1° ~110 km.

Fonte: adaptado CPRM (2006).

Andrade et al. (2018), destacam que a localização das unidades vulcânicas ácidas na PMP não é de fácil conhecimento, uma vez que se encontram sobrepostas a outras formações, muitas vezes similares, com afloramento normalmente sobreposto por intemperismo. Mas, para Polo (2014), as melhores e mais contínuas rochas do vulcanismo ácido se encontram nos platôs do Rio Grande do Sul, apresentadas como Fácies Chapecó e Várzea do Cedro na Figura 23, com afloramentos de obsidianas, dadas como rochas vítreas preservadas.

Andrade et al. (2018), estudaram cinco diferentes sequências vulcânicas – Barros Cassal, Caxias do Sul e Santa Maria, Anita Garibaldi e Jacuí – localizado sobre as Fácies Gramado e Caxias (possíveis de serem identificadas na Figura 21). Os autores concluíram que ambas apresentam composição mineralógica diferente

quanto a proporções de vidro, quartzo, augita e cristobalita, principalmente as sequências Santa Maria, Caxias do Sul e Barros Cassal. Para Polo et al. (2017), estas unidades são consideradas afloramentos chaves de unidades ácidas da PMP, encontradas na formação do Tipo Palmas.

- a) Subtipo Caxias do Sul: Polo (2014) e Polo et al. (2017), relatam que esta é a primeira manifestação de vulcanismo ácido ocorrida na região da PMP, originada por fluxos de lava e lavas-domos, de composição homogênea dacítica (com 68 – 70% SiO<sub>2</sub>) o que resultou em áreas de até 140 m de espessura. Além de ser a mais antiga, é também a mais extensa, com 16000 km<sup>2</sup> (RICCOMINI, SANT'ANA, FAMBRINI, 2016). De modo geral, a composição destas rochas é dada por 10% de microfenocristais (componentes minerais ou fragmentos pequenos que não podem ser reconhecidos macroscopicamente) de labradorita, inferiores a 2,3 mm. Além disso, criptocristais de piroxênio – normalmente hiperstênio, pigeonita e augita –, além de Titanomagnetita em matriz vítrea, de até 85%, ou devitrificada (POLO, 2014; POLO et al, 2017; POLO et al., 2018). Os fenocristais (> 1 mm) de plagioclásios correspondem a labradorita, já os piroxênios correspondem a hiperstênio, augita e pigeonita (POLO, 2014). Segundo Nardy, Machado e Oliveira (2008), este subtipo corresponde a uma parcela do grupo alto-Ti, e é dividido em cinco platôs distintos: Serra da Farofa, São Joaquim, Bento Gonçalves, Antônio Prado e Nova Prata (Figura 21). Os afloramentos deste tipo de vulcanismo acontecem ao longo dos vales Rio Palmeira, Rio Pardo e Rio Fão (POLO, 2014), localizado a oeste da cidade de Gramado Xavier (POLO e JANASI, 2014). Polo e Janasi (2014) denominam as rochas com colorações variando de preto a cinza acastanhado. Os percentuais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO variam de 12,7% a 13,4% e 2,18% a 3,23%, respectivamente, em massa.
- b) Subtipo Barros Cassal: este subtipo compõe a sequência Gramado, é composta por lavas andesito basálticas (54 – 56% SiO<sub>2</sub>), andesíticas (57 – 58% SiO<sub>2</sub>) e dacíticas (64 – 66% SiO<sub>2</sub>), podendo chegar a 100 m de espessura, intercalados a arenitos (POLO et al., 2017). Estas rochas são compostas por microfenocristais de plagioclásio, augita e titanomagnetita, ambas com tamanho inferior a 0,75 mm e imersas em matriz vítrea, com percentual de até 50%, ou devitrificada (POLO, 2014; POLO et al., 2017; POLO et al., 2018). Segundo Polo (2014), a augita é a principal variedade

de piroxênio da região. Polo et al. (2017) definem que esta formação apresenta na sua camada mais superior dacitos, seguido por andesitos e na sua parte inferior andesitos basálticos, intercaladas a finas camadas de arenitos. Os percentuais de  $Al_2O_3$  variam na ordem de 12,39% a 12,79% e de CaO de 4,13% a 7,57%, em massa. Polo e Janasi (2014) localizam a região em afloramentos dos vales do Rio Fão (próximo a Marcelino Ramos) e Rio Pardo, próximo à cidade de Barros Cassal, RS. Os andesitos que compõem a região apresentam coloração vítrea cinza escura, e esverdeada, quando alterada, encontrado entre depósitos de arenito de coloração avermelhada. Já os dacitos, ocorrem em regiões mais superiores ao derrame, na forma de obsidiana de coloração preta intenso, com brilho fosco (POLO e JANASI, 2014; POLO et al., 2018).

- c) Subtipo Santa Maria: localizado entre as cidades de Santiago e Soledade, apresentam composição riolítica (70% – 73%  $SiO_2$ ), formado por lavas e lavas-domos com espessuras de até 400 m (NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008), totalizando uma área de 12300 km<sup>2</sup> (RICCOMINI, SANT'ANA, FAMBRINI, 2016). Segundo Polo e Janasi (2014), a formação Santa Maria corresponde ao vulcanismo mais jovem do Tipo Palmas. Apresentam até 6% de fenocristais e microfenocristais (de até 1,2 mm) de plagioclásio, Titanomagnetita e pigeonita imersa em matriz vítrea de até 85%, e cristalina (de cor cinza, amarelo ou rosada) (POLO, 2014; POLO e JANASI, 2014). Segundo Polo (2014), os depósitos de obsidianas são pouco espessos e apresentam coloração preta com brilho intenso. Os riolitos e vidros vulcânicos que compõem esta formação podem ser muito similares, entretanto, podem ser diferenciadas pela matriz e pela cor – cinza, amarelo ou rosado (POLO, 2014). A cristalinidade da matriz está associada à devitrificação da rocha, que apresenta esferulitos que podem chegar a 20 cm na região, além de oxidação dos piroxênios e minerais opacos. Os plagioclásios da formação ocorrem como labradorita e andesina, já os piroxênios na forma de pigeonita e augita e os minerais opacos correspondem a titanomagnetita. Para Polo et al. (2017), estas rochas com massa vítrea apresentam teores mais elevados de CaO (1,45 a 1,93%) e  $Na_2O$  e baixo  $K_2O$ , além de apresentar percentuais de 12,15 a 12,58% de  $Al_2O_3$ .



As rochas vítreas são componentes predominantes nas três unidades acima mencionadas, se apresentando com características texturais e percentuais altamente variáveis em uma mesma camada (POLO et al., 2018). Os vidros são encontrados em maior quantidade nas unidades riolíticas de Santa Maria e dacítica de Caxias do sul, ambas com cristalinidade (quartzo e sanidina) provida do processo de devitrificação (ANDRADE et al., 2018; POLO et al. 2018). Fluxos de vidros normalmente são encontrados em partes centrais maciças dos dacitos (ROSSETTI et al., 2018).

O Grupo Jacuí, conforme apresentando na Figura 21, é constituído por duas unidades estratigráficas, denominadas Formação Volta Alegre e Tupanciretã, recobrando parte do subgrupo Santa Maria (RICCOMINI, SANT'ANA, FAMBRINI, 2016). Segundo Luchetti, Nardy, Madeira (2018), o grupo corresponde ao magma mais antigo em erupção das formações ácidas, chegando a alguns pontos repousar sobre os arenitos de Botucatú (próximo à cidade de Sobradinho).

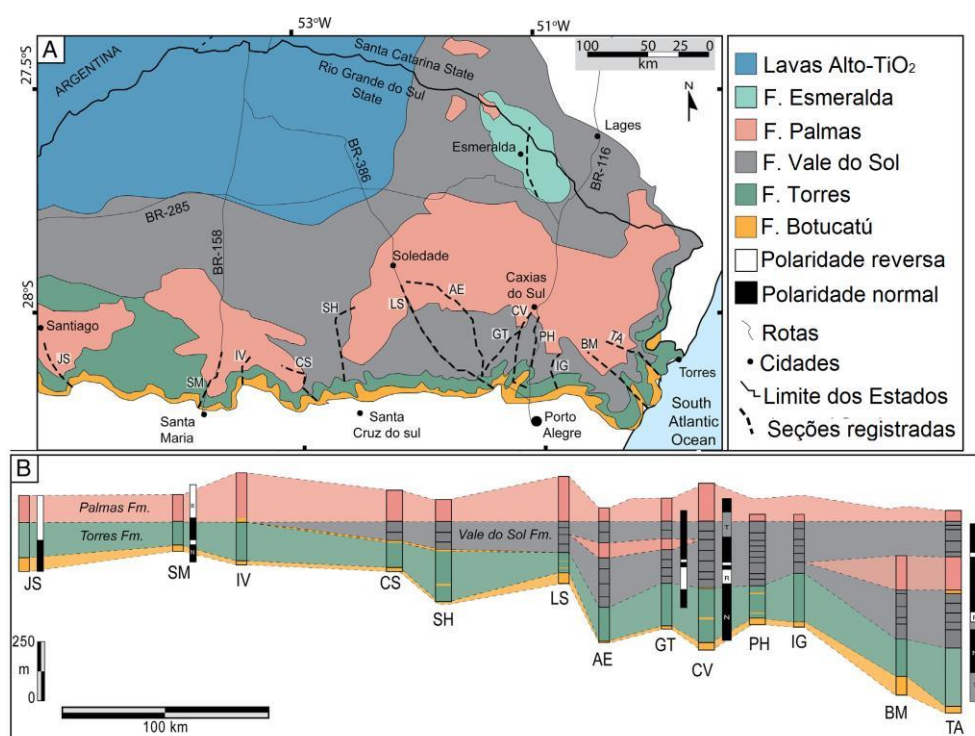
A Formação Volta Alegre encontra-se entre as cidades de Ernestina e Passo Real, com uma área de aproximadamente 100 km<sup>2</sup>, chegando a uma espessura de até 50 m (em Passo Real e Mormaço), sobre as rochas ácidas do Grupo Serra Geral. Riccomini, Sant'Ana, Fambrini (2016) apontam que a região é formada por tufos vulcanoclásticos, que consiste em penas partículas de tufos e "tuffites" vulcânicos (podendo conter cinzas vulcânicas, púmices e argilominerais), com mais de 25% de piroclastos – tufos e rochas piroclásticas. Os fragmentos (tuffites), em meio a depósitos sedimentares, são formados por riodacitos, os vidros vulcânicos aparecem na forma de púmice, na cor amarelo acastanhado, não alteradas pelo intemperismo, podendo conter quartzo, feldspato e materiais opacos.

Já a formação Tupanciretã encontra-se próximo à cidade de Tupanciretã, estendendo-se até Palmeira das Missões, Santiago, Passo Fundo e, ao sul, Júlio de Castilhos, chegando a espessuras de até 80 m (RICCOMINI, SANT'ANA, FAMBRINI, 2016). Nesta, segundo os autores, tem-se um conglomerado formado por rochas basálticas, em matriz arenítica.

Além das áreas apresentadas, a formação Vale do Sol e Torres subdividem a conhecida unidade estratigráfica dos basaltos de Gramado (ROSSETTI et al., 2018), anteriormente denominada como magma único, de mesma formação por Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992). Com isso, tem-se a formação Torres, Vale do Sol, Palmas e Esmeralda, apresentadas na Figura 24, diferenciadas devido à arquitetura,

estrutura do campo de fluxo interno, texturas e composição, compondo o baixo-Ti do Grupo Serra Geral (ROSSETTI et al., 2018).

Figura 24 – Mapa mostrando a distribuição das formações da lava na região noroeste do RS, na PMP.



Fonte: Rossetti et al. (2018, p. 102).

A formação Torres é basicamente dada por andesitos basálticos por percentuais de SiO<sub>2</sub> na ordem de 48,69% a 55,9% em peso. A Formação Vale do Sol é composta por andesitos basálticos com teores de SiO<sub>2</sub> de 51,1% a 56,8% em peso, entretanto encontra-se rochas ricas em sílica e zeólitas, e superfície também cimentada por zeólitas (ROSSETTI et al., 2018).

#### 2.2.4 Considerações quanto ao vulcanismo ácido no Rio Grande do Sul

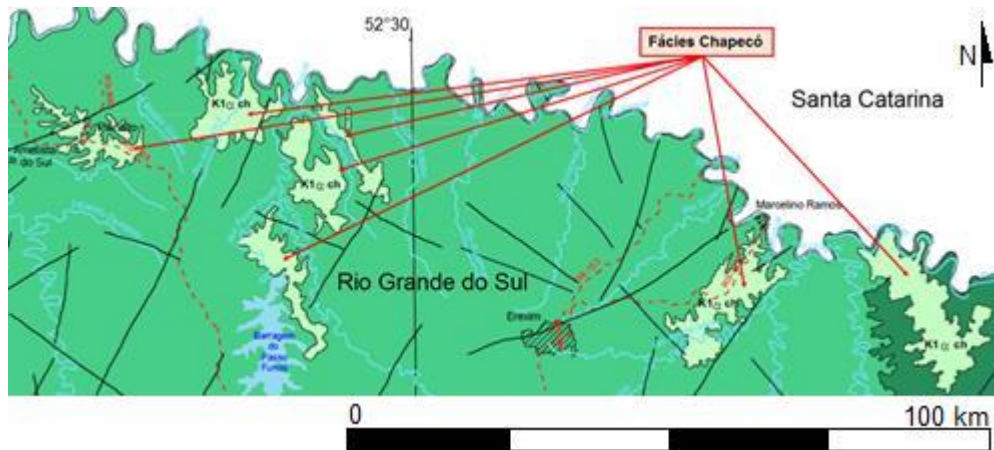
Embora seja observado na literatura um acervo considerável de informações sobre as formações ácidas da PMP, há uma grande divergência entre nomenclaturas utilizadas pelos autores. Nomes de formações, subdivisões, áreas de mapas são incoerentes entre grupos de pesquisas, o que dificulta a compressão para quem não é de formação geológica (e muitas vezes até para quem é da área). No Mapa geológico do Rio Grande do Sul (CPRM, 2006), por exemplo, apresentado na íntegra na Figura 23, os derramamentos ácidos apresentam nomenclaturas

diferentes das usadas nas demais literaturas, por exemplo. Onde, as divisões das formações Tipo Palmas e Chapecó correspondem, em parte, a Fácies Chapecó e Fácies Várzea do Cedro.

A disseminação de subgrupos e discordância das nomenclaturas, principalmente para a formação Palmas, assim como a localizações para as formações ácidas, se correlacionadas aos dois mapas apresentados (Figura 21 e Figura 23) pode ser apresentada pela abrangência de pesquisa dos autores. Isso, pois, o Mapa geológico do Rio Grande do Sul apresentado na Figura 23 abrange em macro escala as formações de toda a região de Estado, não focando, única e exclusivamente, o grupo ácido. Já autores como Nardy, Machado e Oliveira (2008), Nardy et al., (2011), Polo et al. (2017), Andrade et al. (2018) e Luchetti, Nardy, Madeira (2018) abrangem unicamente as formações ácidas, de forma detalhada, estudando especificamente suas características e, a partir disso, caracterizando-as em sub-formações (mesmo que, algumas vezes, com nomes distintos para cada formação). E, com base nisso, é observado que a área abrangente do vulcanismo ácido, pelo Mapa geológico do Rio Grande do Sul, é maior do que o realmente representado.

Com base no exposto, na formação Tipo Chapecó os dados se apresentam mais coerentes, entre os autores, em relação à localização e tamanho do derrame. Sobrepondo-se o Mapa Lito-geoquímico (Figura 21) proposto por Nardy et al. (2011) e o Mapa geológico do Rio Grande do Sul (Figura 23 e aproximado na Figura 25), proposto pelo CPRM (2006) é constatado que a formação Tipo Chapecó compreende denominação de formação Ourinhos. Ou seja, pode ser simplificado que Ourinhos corresponde a Fácies Chapecó (ou vice-versa).

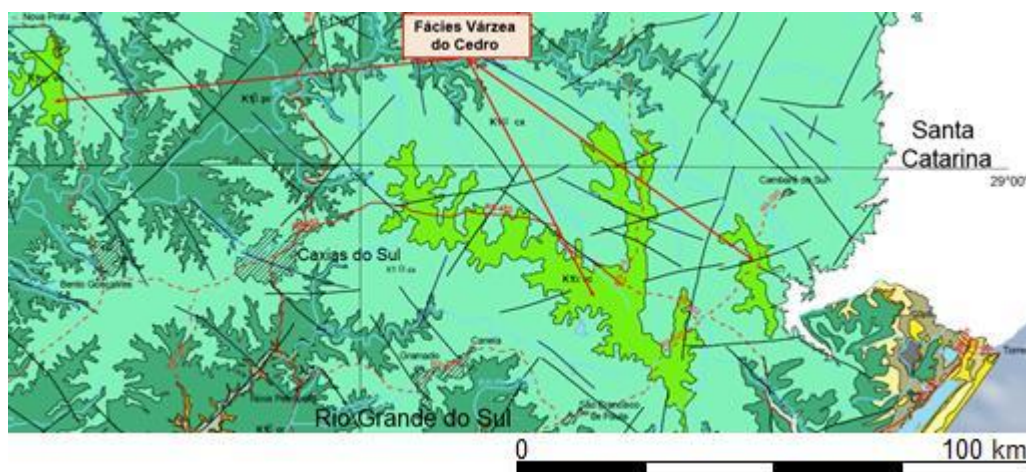
Figura 25 – Aproximação das regiões ácidas da Fácies Chapecó, com base no Mapa geológico do Rio Grande do Sul, localizadas no Alto Uruguai, próximos às cidades de Ametista do Sul, Planalto e Marcelino Ramos.



Fonte: adaptado de CPRM (2006).

A formação Tipo Palmas, por sua vez, quando sobrepostos os mesmos mapas e relacionados à aproximação da Figura 26, correspondem aos membros Caxias do Sul e parte do Jacuí, descritos por Nardy et al. (2011), Polo (2014) e Polo et al. (2017), e Polo et al. (2017) e Andrade et al. (2018). A formação espalha-se sobre a Fácies Várzea do Cedro, e parte dos basaltos das Fácies Caxias e Fácies Gramado denominados pelo CPRM (2006).

Figura 26 – Aproximação das regiões ácida da Fácies Várzea do Cedro, com base no Mapa geológico do Rio Grande do Sul, localizadas próximos às cidades de Nova Prata e entre as cidades de Caxias do Sul e Cambará do Sul.



Fonte: adaptado de CPRM (2006).

Nesta formação são observadas as maiores discordâncias, claramente observados nas Figura 21 e Figura 23. A diferença, além do já apresentado, quanto ao examinado e aprofundado pelos autores, também acentua a falta de padronização quanto aos nomes da divisão e subdivisão entre os mesmos.

Inicialmente é vista a discordância na classificação quanto ao grupo principal, que compreende os termos “Fácies” e “Tipo”, assim como o nome de sua formação, por meio da caracterização geoquímica, compreendendo “Palmas” *versus* “Várzea do Cedro”. O mesmo ocorre com os subgrupos, conforme descrito nos itens anteriores.

Com base na área de distribuição da formação Palmas, Peate (1997), Peate, Hawkesworth, Mantovani (1992) já propuseram, na década de 90, uma formação ácida superior ao descrito pelo Mapa geológico do Rio Grande do Sul, desenvolvido pelo CPRM no ano de 2006. Sequentemente, Nardy, Machado, Oliveira (2008) continuaram a descrever as divisões de Peate (1997), Peate, Hawkesworth, Mantovani (1992), desconsiderando a área proposta pelo CPRM (2006), possivelmente por já entenderem que geoquimicamente a área abrangente é maior do que a proposta pelo Mapa geológico do Estado em questão. Contudo, quando é observada a descrição dos derramamentos do Mapa geológico do RS, apresentada no Quadro 01, a Fácies Caxias, embora dada como derrame basáltico, possui composição intermediária a ácida, o que está de acordo com as informações geoquímicas propostas pelos autores. Ou seja, embora se tenha uma divergência entre nomenclatura, há uma coerência entre caracterização.

Com a apresentação da divergência de área e nomenclatura, no presente estudo serão considerados os dados de área, nomenclatura e formações correspondentes aos dois principais grupos de pesquisa nessa temática a nível nacional<sup>5</sup>. Com isso, as denominações trazidas a partir do Mapa geológico do Rio Grande do Sul, apresentadas no Quadro 1 serão desconsideradas. Isso, pois, além de corresponderem a maior parte da literatura sobre o vulcanismo ácido da PMP, os autores do grupo de pesquisa também apresentam estudos mais recentes, com publicações na última década.

### 2.3 RECURSOS VULCÂNICOS PARA MATRIZES ATIVADAS POR ÁLCALIS

Diferentes materiais têm sido utilizados como fontes precursoras de sistemas ativados por álcalis, além dos tradicionais (metacaulim, cinzas volantes e escórias de alto forno), os precursores provindos de materiais piroclásticos, como as cinzas vulcânicas e outras rochas ácidas, também são fontes de estudos. Mesmo não se

---

<sup>5</sup> No que se refere a estudos de rochas ácidas no Estado do Rio Grande do Sul, há dois grupos de pesquisa principais: O primeiro liderado pelo pesquisador Valdecir de Assis Janasi, da Universidade de São Paulo (USP). O segundo grupo é liderado pelo pesquisador Antônio José Ranalli Nardy, da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

mostrando tão estáveis à geopolimerização devido à sua diversidade geoquímica, diferenças nas condições de sua formação, em geral, por erupção, e propriedades físicas, estes materiais têm tomado o interesse para diferentes áreas de pesquisa. Estabilização de rejeitos, em solos de origem sílicoaluminosos, fontes de catalisadores, por canais e câmaras bem definidos, quando formados produtos similares à zeólitas e até mesmo pesquisas de cunho lunar estão buscando em fontes naturais a possibilidade de desenvolver novos materiais cimentantes. Isso, pois, são buscadas reduções de custos de produção e também o melhor aproveitamento de recursos disponíveis localmente.

A maior dificuldade, frente às diversas fontes de aluminossilicatos, está relacionada à sua diversidade de composições, que varia de um depósito para outro, o que dificulta a escolha dos fatores de controle para a geopolimerização destes materiais (ZHOU et al., 2021). Os depósitos vulcânicos apresentam composição químico-mineralógicas formadas a partir do tipo de erupção vulcânica, assim como a química e gases dissolvidos no magma em erupção, fase cristalina e temperatura de resfriamento (DJOBO et al., 2017; LEMOUGNA et al., 2018). Como consequência, diferentes parâmetros de controle, processos de reatividade, resistência mecânica, comportamento reológico e durabilidade são alcançados (ZHOU et al., 2021).

Por exemplo, Ndjock, Elimbi, Cyr (2017), relatam que a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , um fator de controle bastante discutido na literatura de matrizes ativadas por álcalis, superior a 3,9/4 pode ser considerada reativa para a geopolimerização de cinzas vulcânicas, ou não reativo, quando inferior a este parâmetro. Tchakoute et al. (2013a), com mesmo tipo de precursor, atribuem melhores propriedades mecânicas a pastas com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na faixa de 3 a 3,8, inferior ao recomendado por Ndjock, Elimbi, Cyr (2017). Já Lemougna et al. (2018) relatam potencial para cinzas vulcânicas com  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variando de 3,3 a 4,5, atingindo razões molares superiores aos demais autores. Claro, assim como com precursores tradicionais à ativação alcalina, outros parâmetros de controle, discutidos em capítulos anteriores, afetam a estrutura formada. Mas não há como estabelecer, de forma fácil, uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  como adequada, por exemplo, uma vez que as fases cristalinas e os tipos de minerais afetam o processo de geopolimerização e formação de fases hidratadas. Nesse sentido, Monn et al. (2014), ao observarem a formação de redes geopoliméricas, por meio de DRX síncrotron, usando como precursor cinzas basálticas ativadas com NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , identificaram a presença de fases hidratadas como C-S-H em matrizes sem adição extras de fontes de CaO. Com isso,

os autores demonstraram que pequenos percentuais de CaO (no caso 8,8%), contidos na rocha natural, podem gerar alguma reação que leve a uma resistência mecânica. Ou seja, muitas vezes, mesmo as rochas apresentando mesmo comportamento químico, apresentam desempenho distinto quanto à geopolimerização em função de sua característica e formação geológica e também fases minerais em transformação, como a devitrificação de vidros vulcânicos, por exemplo. Com isso, investigações precisas, quanto aos depósitos de precursores, caracterizações químico-mineralógicas e estudos prévios são práticas essenciais para considerar uma jazida de recurso natural apta a geopolimerização.

Com isso, assim como com os precursores tradicionais, a fase vítrea do material precursor, a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , percentual de CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , temperatura de cura, tipo e composição da solução alcalina e tamanho da partícula são analisadas para avaliação da reatividade (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018; LEMOUGNA et al., 2018; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; DJOBO et al., 2016b). A quantidade de fases amorfas presentes, tanto de espécies de Si como de Al, e a solubilidade das fases também passam a ser importantes na reatividade (NDJOCK, ELIMBI, CRY, 2017; LEMOUGNA et al., 2014; DJOBO et al., 2016b; KHALIFED et al., 2015).

Quando considerado os tipos de recursos naturais, as cinzas vulcânicas, também chamadas de tufos vulcânicos, são atrativas para a geopolimerização por apresentarem grandes proporções de fase amorfa e, em geral, serem ricas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , CaO, MgO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ZHOU et al., 2021), o que as tornam atrativas (Tabela 5). Seu conteúdo de  $\text{SiO}_2$  varia de 45 a 65% e são mais facilmente acessíveis, sem necessidade de grande investimento em mineração (DJOBO et al., 2017). Além disso, são encontradas em grande quantidade devido as elevadas atividades vulcânicas em nível mundial. São materiais que, em função do seu grau de vesicularidade e conteúdo químico, são subdivididos em púmices e escórias vulcânicas, e com isso, o termo “cinzas vulcânicas” é geralmente apresentado com mais facilidade, correspondendo a rochas constituídas de material piroclástico (DJOBO ET AL., 2017, ZHOU ET AL., 2021). Com isso, são as maiores fontes de estudo para materiais ativados por álcalis entre os recursos naturais disponíveis (KOUAMO ET AL., 2013; TCHAKOUTÉ et al., 2013a; LEMOUGNA et al., 2014; ROBAYO, GUTIÉREZ, GORDILLO, 2016; DJOBO et al., 2016a; DJOBO et al., 2016b; DJOBO et al., 2016c; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; DJOBO et al., 2017; LEMOUGNA et al., 2018; LEMOUGNA ET AL., 2018).

Tabela 5 – Composição química de alguns recursos vulcânicos utilizados para produzir materiais ativados por álcalis.

|                                | Cinza vulcânica (%) | Escória vulcânica (%) | Basalto (%) | Andesina (%) | Vidro vulcânico (%) | Púmice (%) |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------|--------------|---------------------|------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 44,04               | 46,28                 | 50,67       | 54,93        | 65,80               | 70,13      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,26               | 15,41                 | 12,97       | 16,44        | 12,90               | 11,11      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,77               | 13,32                 | 11,42       | 10,89        | 5,96                | 1,27       |
| CaO                            | 9,29                | 9,07                  | 9,36        | 8,79         | 3,35                | 2,52       |
| MgO                            | 7,00                | 6,74                  | 7,65        | 3,30         | 1,29                | 0,92       |
| Na <sub>2</sub> O              | 5,64                | 3,88                  | 2,16        | 2,84         | 3,95                | 1,01       |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,87                | 2,84                  | 1,14        | 0,75         | 0,95                | 0,14       |
| K <sub>2</sub> O               | 1,35                | 1,42                  | 1,01        | 1,72         | 2,10                | 2,25       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,53                | 0,63                  | 0,16        | -            | 0,26                | -          |
| MnO                            | 0,17                | 0,19                  | 0,17        | 0,21         | 0,10                | -          |
| SO <sub>3</sub>                | 0,01                | 0,04                  | -           | -            | -                   | -          |
| LOI                            | 1,10                | -0,40                 | 3,40        |              | 3,30                | 10,28      |

Fonte: adaptado de Tchakouté et al. (2013a, p.2); Koppe, Guindani, Mancio (2015, p.5); Djobo et al. (2016a, p.2); Koppe et al. (2017); Djobo et al. (2017, p.5).

As escórias vulcânicas, apresentam teores de SiO<sub>2</sub> um pouco superiores às encontradas em cinzas vulcânicas (são materiais quimicamente diferentes das escórias de alto forno, muito difundidas na literatura de matrizes cimentantes). Também apresentam percentuais significativos de CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fazendo com que o Al<sup>3+</sup>, na geopolimerização, seja substituído pelo Fe<sup>3+</sup> sem prejudicar a formação do gel (DJOBO et al., 2017). Para os autores, estes elementos desempenham mesma função na geopolimerização, formando ligantes poli(ferro-sialato-siloxo), poli(ferro-sialato-disiloxo) e também poli(ferro-sialato-multisiloxo). Assim como Djobo et al. (2016b) e Lemougna et al. (2013) relatam que os íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> também participam da reação alcalina de cinzas vulcânicas, podendo já estarem presentes na fase amorfa das amostras.

Estudos com cinzas basálticas também foram estudadas por Monn et al. (2014), com composição química similar às cinzas vulcânicas, demonstrando potencial de aproximadamente 50 MPa com uso de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> curados a 80 °C. Estudos preliminares com rochas basálticas também já foram realizados atingindo resistência mecânica na ordem de 25 MPa com NaOH curados a 60 °C e 80 °C (KOPPE, GUINDANI, MANCIO, 2015; KOPPE et al., 2017).



Em geral, recursos vulcânicos naturais, sem passarem por algum tipo de beneficiamento, apresentam percentuais de  $\text{SiO}_2$  interessantes para a geopolimerização, variando de 40 a 70% (Tabela 5), até mais para alguns casos particulares. Contudo, Robayo-Salazar e Gutierrez (2018), indicam que, embora apresentem elevados teores de  $\text{SiO}_2$  reativa, estes materiais são deficientes em teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  reativo. Suas fases vítreas apresentam percentuais na ordem de 30% (KOUAMO et al., 2013; DJOBO et al., 2016b; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018), mas podem variar conforme sua formação, com isso, há uma grande parte dos elementos que se encontram na forma cristalina. Minerais como a augita (silicato ferromagnésico pobre em cálcio) e a clinoptilolite (zeólita natural composta por tetraedros de Si e Al), presentes na maioria das rochas vulcânicas, se dissolvem com facilidade em ambientes alcalinos e participam da reação. Contudo, a quantidade de material inerte gera uma baixa reatividade frente à geopolimerização (NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017). Como consequência, os materiais formados após a geopolimerização, apresentam partículas não reagidas (inertes, atuando como micro agregados) misturadas ao gel polimérico formado (Monn et al., 2014; DJOBO et al., 2014; DJOBO et al., 2017). Este comportamento é claro quando observados os diferentes resultados alcançados com a ativação destes recursos publicados por diversos autores. Contudo isso não pode ser um parâmetro para descartar a possibilidade de uso destes precursores, uma vez que podem ser aproveitados em diferentes nichos do mercado da construção, como blocos, artefatos cimentícios e, em alguns casos, em concretos de cunho estrutural.

Além disso, muitas vezes, são utilizadas fontes adicionais alternativas de  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de até 60% em peso ao material precursor natural, a fim de alcançar melhores resultados na geopolimerização (DJOBO et al., 2016b; KOUAMO et al., 2013). Estas adições podem proporcionar ganhos significativos de resistência mecânica, entretanto deve-se tomar o cuidado para que as adições sejam mais reativas que o material precursor (DJOBO et al., 2017). Percentuais de até 30% de  $\text{CaO}$  adicionados, por exemplo, podem gerar a formação de aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), além do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, PUERTAS, 2017). O metacaulim é considerado uma adição atrativa à ativação alcalina de precursores naturais, isso, pois, promove a dissolução de fases ricas em Si e Al e a posterior participação do processo de alcali-ativação ou geopolimerização (ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018; KOUAMO et al. 2013). E, com isso, Kouamo et al. (2013) atribuem função de geopolimerização

a qualquer tipo de cinzas vulcânicas, quando corrigidas com teores de metacaulim. Contudo, cabe observar que as adições, em geral, requerem uma elevada quantidade de energia no seu processo de produção. E, para se tornarem viáveis ao uso, indo ao encontro a ideologia sustentável e econômica dos geopolímeros, estes materiais devem vir de locais próximos e de preferência de fontes residuais.

Abaixo são apresentados alguns estudos de matrizes ativadas por álcalis, usando como precursor recursos vulcânicos, sem tratamento (naturais), apresentando suas resistências mecânicas, com e sem uma fonte adicional de CaO:

- Bondar et al., (2011) obtiveram até 44 MPa de resistência mecânica, aos 28 dias, com pozolanas naturais, ativadas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e KOH (5 e 7,5 Mol) e curadas a 40 °C, 60 °C e autoclave. No estudo não foram utilizadas adições, entretanto foram comparadas duas pozolanas naturais, uma de baixo CaO (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2,1) e outra de alto CaO (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,1) e os melhores resultados foram alcançados com a pozolanas de alto CaO;
- Kouamo et al. (2012) obteve 68,8 MPa de resistência mecânica aos 28 dias, um aumento de 32,4% com a adição de até 40% de caulim calcinado (metacaulim) em cinzas vulcânicas ativadas com NaOH (8 Mol) curadas a 60 °C por 1h (RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando de 1,85 a 2,38 e RM Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,84 a 1,12). Na mesma idade, sem adição, a resistência mecânica alcançada foi de 41,5 MPa;
- Tchakouté et al., (2013b) obtiveram resistências de 41,5 MPa aos 28 dias em argamassas produzidas com cinzas vulcânicas (70%) e metacaulim (30%), produzidas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e curadas a 24±3 °C (RM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O = 0,13). No estudo não foram apresentados resultados sem adição;
- Djobo et al. (2014) alcançou resistências mecânicas superiores a 60 MPa aos 28 dias, com a adição de 25% de metacaulim em matrizes de escórias vulcânicas ativadas com NaOH (12 Mol), curadas a temperatura ambiente (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 1,1 e 1,4). Os autores não apresentaram a resistência mecânica alcançada sem a adição;
- Barrie et al. (2015) alcançou 30 MPa, aos 28 dias, em argamassas produzidas com vidro vulcânico (49% amorfo) com adição de 10% de argila haloisita calcinada e 12% de rejeito de mineração, ativadas com

NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (10 Mol), curadas a sete dias em cura ambiente e 24h a 60 °C. O estudo foi realizado com o intuito estabilização de rejeitos. Não são apresentados resultados sem adições;

- Nadoushan e Ramezani pour (2016) alcançaram resistências de 147,08 MPa aos 28 dias, ativadas com KOH, e 131,75 MPa, ativadas NaOH, ambas com 6 Mol, com pedras pome, adicionando 5% de escória de alto forno, e com cura ambiente de 25 °C (estudo realizado com SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 2,1 a 313). Na mesma idade, sem adição, a resistência mecânica alcançada foi de 114,17 MPa;
- Robayo-Salazar, Gutierrez, Gordillo (2016), com pozolanas naturais e adição de 30% de escória de alto forno, obtiveram resistência mecânica de 48,12 MPa, aos 28 dias, em temperatura de 25 °C, em misturas ativadas com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. O estudo abordou razões molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6,5, 7 e 7,5 e Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,6. Os autores alegam que a adição de 30% de escória acelera o tempo de reação em 143% e o início da reação de endurecimento em 87%, em função da melhora na proporção de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo. Na mesma idade, sem adição, a resistência mecânica alcançada foi de 12,96 MPa;
- Djobo et al. (2016b) alcançaram resistências à compressão de 37,9 MPa, aos 28 dias, em argamassas geopoliméricas a base de cinzas vulcânicas com adição de 10% de bauxita e 38,8 MPa com 20% de adição de pó de concha de ostra, ambas ativadas com NaOH (12 Mol) e curadas a temperatura ambiente (24±2 °C) (RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,93, CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.55). Na mesma idade, sem adição, a resistência mecânica alcançada foi de 7,48 MPa;
- Robayo-Salazar, Gutierrez, Puertas (2017) obtiveram 125 MPa, aos 28 dias, com pozolanas natural com adição de escórias de alto forno, ativadas com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, curadas a 25 °C. (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,93). Os autores observaram que a adição de 30% de escória de alto forno é responsável por 56% da resistência mecânica em mistura com pozolana natural. Entretanto, também concluíram que a pozolana natural não pode ser considerada inerte, quando curada a 25 °C, uma vez que ela alcança um percentual de resistência mecânica. A utilização da adição permitiu valores de resistência mecânica variando

de 5 e 33 MPa em 7 dias, curados a temperatura ambiente, enquanto em misturas sem adição, esta resistência só foi alcançada após 48h de cura térmica a 70°C;

- Ndjock, Elimbi e Cyr (2017) estudaram diferentes cinzas vulcânicas, sem adições, e alcançaram resistências de 4,1 MPa a 12,6 MPa com 14 dias para amostras curadas a 80 °C e preparadas com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando de 3,2 a 5,7);
- Conceição (2019) obteve resistências mecânicas de 181,8 MPa aos 28 dias, com vidro vulcânico ativado com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (10 Mol), curados a 80 °C, (razão molar do ativador SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 0,5). O autor não trabalhou com adições.

Ainda sobre o último estudo apresentando, Conceição (2019) avaliou a influência do MS da solução na resistência à compressão de pastas geopoliméricas em cinco fatores distintos – 0; 0,5; 1; 1,5 e 2 por meio de fracionamento de experimento tipo cubo e estrela. As principais barreiras observadas em seus estudos estão relacionadas à perda da resistência mecânica ao longo do tempo e a expansibilidade de algumas matrizes frente ao contato com água.

Na Tabela 6 são apresentados os fatores de controle de duas diferentes misturas produzidas pelo autor, ambas perdendo comportamento mecânico e uma apresentando expansão e outra não. É observada que a diferença entre os fatores de controle é simplesmente a temperatura de cura, porém pode supor-se que a estrutura do gel formada é distinta, uma vez que o comportamento de ganho de resistência e estabilidade geopolimérica frente à água de ambas as misturas é diferente.

Tabela 6 – Traços de Conceição (2019), com diferentes comportamentos quanto à resistência mecânica e expansibilidade, reproduzidos no estudo.

| N° | Traços     |            |     |       | Resist. (MPa) |         | Característica |              |
|----|------------|------------|-----|-------|---------------|---------|----------------|--------------|
|    | MS solução | MS mistura | Mol | S/AgI | Temp          | 28 dias |                | 91 dias      |
| 3  | 0,5        | 2,99       | 6   | 0,6   | 40 °C         | 108,3   | 48,1           | Não expandiu |
| 4  | 0,5        | 2,99       | 6   | 0,6   | 80 °C         | 58,5    | 42,1           | Expandiu     |

MS – Módulo de sílica (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O); Mol – molaridade; sol/agl – solução/aglomerante;

Temp – temperatura

Fonte: Adaptado de Conceição (2019).

A mistura n° 3, inicialmente pode ser considerada um traço atrativo ao desenvolvimento de matrizes ativadas por álcalis, uma vez que apresenta comportamento mecânico, na idade de 28 dias, superior a 100 MPa, assim como estabilidade frente à água, não deteriorando-se. Contudo, para esta foi identificada uma redução mecânica de aproximadamente 50%, de 28 para 91 dias. Já a mistura n° 4, com estrutura semelhante, variando somente a temperatura de cura, apresentou comportamento de expansão e resistência mecânica inferior a mistura 3, na idade de 28 dias. Já, na idade de 91 dias, ambas as misturas apresentaram semelhança de resistência mecânica, alcançando 48,1 MPa para o traço 3 e 42,1 MPa para o traço 4. Ambos os comportamentos identificam uma falha na estrutura geopolimérica dos géis formados, que podem ser associados a uma formação do gel de silicato de sódio, conforme associação ao obtido por Dimas, Giannopoulou, Panias (2009) e Redden Neithalath (2014). O comportamento mecânico pode indicar uma lixiviação de espécies de Na, que leva a uma alteração do pH da matriz e também a maiores canais de poros. Já a estabilidade frente à ação da água, identificada na mistura 3, pode estar associada a temperatura de cura, que, segundo Redden, Neithalath (2014) atribuem uma rede mais conectada e menos porosa são formadas quando misturas com elevadas alcalinidades ( $\geq 8$  Mol) são curadas em baixa temperatura.

Mesmo assim, sabe-se que a RM (razão molar)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , assim como RM  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ , são indicadas como parâmetros relevantes para o desenvolvimento de um gel geopolimérico (BUCHAWALD, OESTERHED, HILBIG, 2010; LEMOUGNA et al., 2013; LEMOUGNA et al., 2014; SAGOE-CRENTSIL, DE SILVA, 2015; REN et al., 2015; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; WAN et al., 2017; ROUBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, 2018). Conceição (2019) não estudou as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ . Com isso, para evitar a problemática observada, o autor deveria considerar duas ações a serem atribuídas: i) uma fonte alternativa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a fim de corrigir a RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumentando as espécies de Al no sistema para a formação do gel geopolimérico; ou ii) uma fonte de  $\text{CaO}$  para corrigir a RM  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ , atribuindo misturas binárias para alcançar a integridade do gel formado.

Além disso, a fim de se tornar viável a utilização de recursos vulcânico como fontes precursoras únicas, sem adições, também já foram empregados recursos de tratamento, melhorando o precursor para a geopolimerização. Três os processos com o intuito de melhorar a reatividade dos materiais já foram testados para melhorar o desempenho do material:

- i) O tratamento térmico, com temperaturas superiores a 900°C (BONDAR et al., 2011; KOPPE, GUINDANI, MANCIO, 2015; ROBAYO-SALAZAR, GUTIERREZ, GORDILLO, 2016);
- ii) A fusão alcalina na presença de NaOH a temperaturas de 500°C, aumentando a fase vítrea para até 76% (TCHAKOUTE et al., 2013b); e
- iii) A redução do tamanho das partículas por moagem para aumentar o grau de reatividade em rochas basálticas (DJOBO et al., 2016b, DJOBO et al., 2016c, DJOBO et al., 2017). No Quadro 2 são apresentadas as principais vantagens de cada um dos métodos citados para melhorar a reatividade dos materiais vulcânicos.

Quadro 2 – Principais processos utilizados para melhorar a reatividade de recursos naturais, melhorando-as para a geopolimerização.

| Processo           | Descrição   | Vantagens associadas ao processo   |
|--------------------|---|--|
| Tratamento térmico | Calcinação a 700 – 900 °C   | Aumento da atividade pozolânica<br>Melhor solubilidade alcalina<br>Desidroxilação de minerais de argila<br>Redução da parcela de perda ao fogo<br>Aumento da fase amorfa                         |
| Alcali fusão       | Calcinação na presença de NaOH por duas 2h (temperatura ótima 550 °C) | Aumento da fase amorfa<br>Redução do pico de intensidade dos minerais<br>Mudança na composição mineralógica<br>Decomposição de minerais de argila  |
| Ativação mecânica  | Moagem em diferentes tempos, até 120 min, usando um moinho vibratório | Redução da cristalinidade<br>Redução do pico de intensidade dos minerais<br>Mudança na composição mineralógica<br>Redução do tamanho das partículas<br>Aumento do número de centros de nucleação |

Fonte: adaptado de Djobo et al. (2017, p. 6).

Segundo Djobo et al. (2017), os processos somente são efetivos em algumas condições: i) na calcinação, quando o material precursor possuir minerais argilosos em sua composição; ii) na fusão alcalina, deve-se tomar o cuidado com o hidróxido de sódio, uma vez que a temperatura de fusão não é elevada (550 °C), sobrando solução que precisa ser consumida por outro aluminossilicato adicionado à mistura para ter efeito positivo, assim limitando o processo. E a ativação mecânica, Ndjock, Elimbi e Cyr (2017), Tchakoute et al. (2013a), Tchakoute et al. (2013b) e Djobo et al. (2016c), observaram que a resistência à compressão de argamassas geopoliméricas é aumentada com a maior finura e quantidade de fase amorfa das cinzas vulcânicas. Tal fato é associado à maior área superficial dos grãos, assim acelerando a reação da partícula. Este comportamento mostra a efetividade da moagem.

Quanto aos fatores de controle, Robayo-Salazar e Gutierrez (2018) citam, em forma de tabela, uma versatilidade destes adotados em pozolanas naturais. Os autores limitam-se a chamar o precursor de pozolanas naturais, não os classificando quanto a cinzas vulcânicas, escórias vulcânicas, pedras pomes. Os dados podem ser visualizados na Tabela 7. Outros fatores de controle também já foram apresentados com os estudos citados acima. Ou seja, não há um padrão, estes dependem da característica de cada fonte precursora, enfatizando a necessidade de caracterizar cada jazida a ser utilizada.

Tabela 7 – Síntese de fatores de controle e resultados alcançados com diferentes precursores provindos de recursos vulcânicos ativados por álcalis.

| Ativador                         | Concentração   | Condição de cura      | RC (MPa)     | Condição ótima   |
|----------------------------------|--|-----------------------|--------------|--|
| Ca(OH) <sub>2</sub>              | 5 - 50% (peso)   | 28 dias a 50 °C       | 18,8 - 38,7  | Ca(OH) <sub>2</sub> = 20%  |
| NaOH                             | Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> = 0,15 - 0,35               | 5 dias a 40 - 90 °C   | > 55         | Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> = 0,30<br>- 5 dias a 90 °C            |
| NaOH                             | Na <sub>2</sub> O = 4 - 10%                                    | 28 dias a 25 °C       | > 47         | MS = 0,60  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | MS = 0,52 - 0,68   |                       |              | Na <sub>2</sub> O = 10%  |
| NaOH                             | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,92 - 1,23 | 5 - 20 h a 25 - 85 °C | > 57,5       | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,2                   |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,98 - 6,00 |                       |              | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,9 -<br>20 h a 85 °C |
| KOH/NaOH                         | NaOH/KOH = 2 - 10 M  | 27 dias a 40/60 °C    | > 56,2       | NaOH/KOH = 5 -<br>7,5 M  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | MS = 2,1 - 3,1   |                       |              | MS = 2,1   |
| NaOH                             | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,61 - 1,23 | 28 dias a 25 °C       | > 45 (25 °C) | 27 dias a 60 °C  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | MS = 0,3 - 0,9   | 45 - 125 °C por 20 h  |              | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =<br>0,92               |

|                                  |  |                   |         |   |
|----------------------------------|--|-------------------|---------|---|
| NaOH                             | MS = 0,7 - 1,4   | 28 dias a 25 °C   | 23 - 50 | MS = 0,75   |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | NaOH/KOW = 10 M  | 1, 3, 7 e 28 dias | > 47    | MS = 1,4  |
| NaOH                             | 80%NaOH +<br>20%Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>               | 80 °C (100% UR)   |         | 28 dias a 80 °C   |
| NaOH                             | NaOH = 8 - 12 M  | 24 h a 27 - 80 °C | > 28    | 24h a 80°C  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | MS = 1,4 - 1,66  |                   |         | MS = 1,4  |
| NaOH                             | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,06 - 0,15 | 48 h a 70 °C      | > 64    | Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈<br>0,09      |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6,5 - 8,0   |                   |         | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 7,3<br>- 7,5 |
| NaOH                             | 10 M   | 25 °C 100% UR     | 10      |   |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | NaOH(10M)/NaAlO <sub>2</sub> = 3.5                             | 25 °C 100% UR     | 10      |   |

\* MS – SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, UR – umidade relativa; RC – resistência à compressão

Fonte: Adaptado de Robayo-Salazar e Gutierrez (2018, p. 112)

Quanto ao ativador, soluções de NaOH ou Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> são as principais utilizadas na geopolimerização, o que abrange grande parte da literatura, conforme apresentado. Contudo, KOH também têm apresentado resultados satisfatórios (KAWANO e TOMITA, 1997; BONDAR et al., 2011; LEMOUGNA et al., 2013; NADOUSHAN e RAMEZANIANPOUR, 2016). Autores como Ndjock, Elimbi e Cyr (2017), Tchakoute et al. (2013a), Tchakoute et al. (2013b) e Djobo et al. (2016c) estudaram cinzas vulcânicas (razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 4) com baixa fase amorfa, ativadas Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH, e observam que os piores resultados são obtidos Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. E, um artigo tratando de obsidianas ativadas por soluções de NaOH e KOH, que foi publicado por Kawano e Tomita (1997), apresenta que há mudanças na formação dos compostos modificando-se concentrações e tipos de ativador, o que já é bastante conhecido. No estudo também são alteradas as temperaturas de cura, 150 e 200 °C, que, por via de regras, são elevadas quando comparadas às utilizadas na última década para a geopolimerização. Neste estudo, os autores observaram que ao modificar a concentrações, que acaba modificando também a composição química e o pH, formam-se produtos como esmectita, phillipsita e rodesita com solução de NaOH e esmectita, merlinoita e sanidina com solução de KOH.

Pela grande diversidade de fatores de controle, gerada pelas diferenças de composição química e mineralógica, recursos vulcânicos são ainda pouco vistos como atrativos, como as cinzas volantes, metacaulins e escórias de alto forno, no campo de ativação. Contudo, é nítido que, no campo de pesquisa, tem se desenvolvido mais estudos na última década, disponibilizando uma gama maior de literatura desde 2010. Por este motivo, é esperado que estes materiais passem a



ocupar seu espaço no mercado, sempre buscando uma caracterização detalhada quanto à fase amorfa, e constituintes químico-mineralógicos, assim como compreendendo a geologia do local na natureza em que está inserido.

## 2.4 ROCHAS ÁCIDAS NA PMP COM POTENCIAL PARA ATIVAÇÃO ALCALINA

A região sul do Brasil, principalmente o Rio Grande do Sul, é a mais propícia para a localização das rochas de vulcanismo ácido para o desenvolvimento de ligantes ativados por álcalis. Contudo, a posição dos afloramentos é subjetiva, uma vez que não se tem domínio de todas as unidades com presença de vidros ácidos e pela sobreposição dos afloramentos a outras formações ou ao intemperismo. A descoberta dos afloramentos fica a cargo, muitas vezes, de novas investigações associadas a campos geológicos, mineradoras, ou pela execução de obras que necessitam de grandes movimentações de terra.

A pesquisa literária retrata estudos relativos à cartografia, à estratigrafia e à caracterização físico-química do vulcanismo no sul do Brasil. Na região de atuação, é predominante a formação de magmas de baixo teor de silício, o que colaborou para a criação da Província Magmática do Paraná quanto à extensão de sua área. Isso, pois, esses magmas tendem a escoar por maiores espaços devido ao menor percentual de tetraedros de silício do que magmas mais silicosos que dificilmente conseguem espalhar-se e tendem a ser explosivos. Com isso, no âmbito do vulcanismo da PMP, tem-se as formações do Tipo Chapecó e Palmas como as mais favoráveis para o desenvolvimento de ligantes ativados por álcalis. Tal afirmação é feita baseada nos teores de  $\text{SiO}_2$  e de presença de vidro (material amorfo) nas rochas, uma vez que ambas correspondem a episódios de vulcanismo ácido e apresentam pontos que indicam o seu rápido resfriamento, formando vidros. Chapecó e Palmas não equivalem a extrusões de basaltos toleíticos, com vulcanismo fissural, porém, podem ser formados por contaminações no momento de extrusão. Entretanto, essas observações ainda estão em análise por pesquisadores da área e não podem ser afirmadas como conclusivas.

Mesmo que corresponda a derramamentos ácidos, as formações do Tipo Chapecó e Palmas são diferentes química e mineralogicamente, o que indica que foram provindas de diferentes magmas-tipos (NARDY, MACHADO, OLIVEIRA, 2008; ANDRADE et al., 2018; LUCHETTI, NARDY, MADEIRA, 2018). Dentre a uma mesma unidade, há divisões em subgrupos que podem ter sua origem a partir de

contaminações, temperatura de resfriamento do magma e presença de água no momento da extrusão do magma e formação da unidade. Ou seja, cada unidade apresenta variações análogas, o que pode indicar que nem toda uma formação pode ser considerada adequada à ativação alcalina. Para isso, cada estrutura e seus subgrupos devem ser avaliados e classificados de forma isolada quanto às suas características químico-geológicas.

A formação Tipo Chapecó, que apresenta riolitos e dacitos com teores de SiO<sub>2</sub> variando de 63% a 68%, compreende maiores extensões nos Estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Nardy et al. (2011) apresentam, genericamente, matriz vítrea de 76% na formação Tipo Chapecó. No Rio Grande do Sul, encontra-se no subgrupo, denominado Guarapuava, ao noroeste do estado, em parte da região do Alto Uruguai.

Embora haja, na literatura, um acervo de dados da formação Chapecó (Guarapuava), poucas pesquisas direcionam-se ao estado do RS, as quais envolvem estudos de jazidas de extração de ametista. As pesquisas abordam a estratigrafia geoquímica de lavas e geodos destinados ao garimpo ou a caracterização do resíduo de mineração, um grande problema para a região.

Rosenstengel, Hartmann (2012) definiram teores de SiO<sub>2</sub> de 45 a 51%, conforme localização indicada na Tabela 8, ao extremo sul da formação Guarapuava. Nardy, Machado, Oliveira (2008) identificaram intervalo de SiO<sub>2</sub> de 64% a 65% em rochas próximo à divisa dos estados do RS e SC (Tabela 9). A variação dos teores de SiO<sub>2</sub>, entre os estudos, pode indicar que os pontos apontados por Rosenstengel, Hartmann (2012), não correspondem à formação ácida e, sim, básica, o que é comum na geologia, uma vez que não se conhece a real extensão de cada unidade. A informação não indica equívocos na elaboração do mapa geológico, mas pode indicar que a formação ácida esteja sobreposta a uma formação basáltica.

Tabela 8 – Localização e percentuais de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de algumas rochas caracterizadas por Rosenstengel, Hartmann (2012), pertencente ao Tipo Chapecó, em áreas de mineração.

| Ponto de Referência            | UTME   | UTM N   | Cota  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------------------------------|--------|---------|-------|------------------|--------------------------------|
| Município de São Valentim (RS) | 289323 | 6968708 | 518 m | 50.43%           | 12.80%                         |
| Município de São Valentim (RS) | 288381 | 6968200 | 471 m | 49.75%           | 12.38%                         |
| Ametista do Sul (COOGAMAI)     | 283612 | 6971961 | 479 m | 47.99%           | 13.11%                         |
| Ametista do Sul (COOGAMAI)     | 274822 | 6970991 | 350 m | 49.60%           | 13.03%                         |

Fonte: Adaptado de Rosenstengel, Hartmann (2012).

Tabela 9 – Localização e percentuais de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das rochas caracterizadas por Nardy, Machado e Oliveira (2008), pertencente ao Tipo Chapecó, formação Guarapuava, na divisa dos estados do RS e SC.

| Ponto de Referência                | Lat.    | Long.   | Cota  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------------------------|---------|---------|-------|------------------|--------------------------------|
| Ao norte de Goio-Ên (BR 480)       | 27.247° | 52.684° | 518 m | 64,00%           | 13.10%                         |
| Ao sul de Goio-Ên (BR 480)         | 27.303° | 52.660° | 589 m | 64.38%           | 12.83%                         |
| A sudoeste do aeroporto de Chapecó | 27.149° | 52.690° | 607 m | 65.40%           | 12.89%                         |

Fonte: Adaptado de Nardy, Machado, Oliveira (2008).

Devido ao baixo acerto literário da formação Tipo Chapecó do extremo sul da PMP, principal foco da pesquisa, e da falta de informações quanto ao acesso e ao intemperismo local, não foram consideradas rochas dessa formação para o estudo. Além disso, é visto que volumes mais expressivos de rochas ácidas no RS correspondem à formação Tipo Palmas, que contribui de forma mais significativa para a proposta da pesquisa.

A formação Palmas, além de área mais expressiva, indica ser potencialmente mais atrativa à ativação alcalina devido ao teor de SiO<sub>2</sub>, superior a Chapecó, variando de 63% a 72%. Os dacitos e riolitos da unidade também compreendem subdivisões com diferenças geoquímicas relativas ao teor de titânio (alto e baixo TiO<sub>2</sub>), elementos traços e dados isotópicos, ainda diferentes dos identificados no Tipo Chapecó.

Polo (2014) e Polo et al. (2017) destacam que as unidades chave para essa formação são os subtipos Barros Cassal, Caxias do Sul e Santa Maria, por indicarem teores de SiO<sub>2</sub> variando de 68% a 70% para Caxias do Sul, 54% a 66% para Barros Cassal e 70% a 73% para Santa Maria. Para todas, o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indica valores na faixa de 13 por cento. Mesmo assim, pode ser possível encontrar variações de teores e contaminações nos magmas que fazem com que as unidades não sejam homogêneas. Dados similares foram obtidos por Nardy, Machado, Oliveira (2008) que indicaram SiO<sub>2</sub> variando entre 66% e 69% para Caxias do Sul, e 69% a 71% para Santa Maria, indicando essas serem as unidades potencialmente mais atrativas à ativação alcalina. Nardy et al. (2011) apresentam, genericamente, 73% de matriz vítrea na formação Tipo Palmas, um pouco inferior a Chapecó.

Partindo do exposto, identificou-se na bibliografia da formação Palmas a presença de fase vítrea, matriz hipo-hialina, e/ou rochas do tipo *pichstone*, que são

relacionados às condições de resfriamento do magma, geralmente ocorrendo de forma rápida. Esse aspecto faz relação à fração amorfa da rocha, que pode indicar uma maior taxa de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma amorfa, essencial para que a ativação alcalina ocorra. Foram identificados em periódicos, de modo parcial, a presença dessas zonas, principalmente matriz hipo-hialina e veios vítreos. As brechas de *pichstone*, geralmente em forma de lentes, também foram identificadas e, muitas vezes, apresentadas em seções colunares mostrando subdivisões estratigráficas silícicas e características de depósitos. Os estudos de litoestratigrafia de Nardy, Machado, Oliveira (2008) mostram que são facilmente encontradas no domínio superior do tipo Palmas, entre corpos de até 10 m de espessura, cobertos por um maciço de basalto (básico), o que dificulta seu acesso.

Registros de Andrade et al. (2018), Polo et al. (2017), Nardy, Machado, Oliveira (2008), Giordano et al (2021). Nardy et al. (2011) manifestam que as brechas de vidros para Palmas podem ser encontradas preservadas ou devitrificadas. Os indícios de devitrificação reduzem o potencial de ativação das rochas, pois, conforme já mostrado por Staudt et al. (2017), essas não reagem com o ativador alcalino, uma vez que os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intemperizados encontram-se na forma cristalina. O que possivelmente ocorre é que, no processo de devitrificação, tem-se a conversão da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (principalmente) na forma amorfa para a forma cristalina. Com isso, identificar o grau de intemperismo ou indícios de devitrificação também são essenciais ao classificar-se uma brecha como potencial à ativação alcalina.

As evidências petrográficas de Andrade et al. (2018) indicam que a maioria das rochas hipocristalinas são produtos de devitrificação, em geral esferulitos, comuns em dacitos e riolitos. Além disso, os autores apontam que há afloramentos totalmente intemperizados (devitrificados) identificados similarmente aos depósitos sedimentares. Barros Cassal, Caxias do Sul e Santa Maria também indicam indícios de devitrificação segundo Polo et al. (2018).

Mesmo assim, brechas preservadas, com fases vítreas superiores a 70%, foram apontadas para as rochas das cidades Tainhas, Gramado Xavier e Barros Cassal (POLO et al., 2018). Staudt et al. (2017) e Conceição (2019) citam percentuais de 80% de vidro em rocha do tipo *pichstone* na cidade de Caxias do Sul, indicando áreas de vidro preservado. Andrade et al. (2018) e Polo (2014) indicam percentuais de 72,3% de matriz hipo-hialina, para o subgrupo Caxias do Sul, com 10% de fenocristais e presença de micrólitos, 65,5% de matriz hipo-hialina, para

Barros Cassal, com 10% de microfenocristais e 50,5%, para Santa Maria, com 8% de microfenocristais.

Sendo assim, foi evidenciado que, na PMP, principalmente ao sul, tem-se rochas de alto teor de  $\text{SiO}_2$  na presença de matriz vítrea preservada, o que caracterizam regiões potenciais para desenvolvimento de ligantes ativados por álcalis. E, quanto ao teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não são evidenciadas grandes variações para a formação Tipo Palmas, indicando aproximadamente 13%, o que leva a razões molares (RM)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais elevadas do que as recomendadas pela literatura para a ativação alcalina. As rochas, dentro das formações evidenciadas, misturam-se à fase cristalina que é variável, influenciadas pelas características de sua formação e de preservação. Essas, na ativação, comportam-se como inertes às reações de dissolução e de polimerização, entretanto, estudos que evidenciam o desempenho das fases minerais cristalinas em meio alcalino, ao longo do tempo, não foram identificados na bibliografia.

### 3 METODOLOGIA

O capítulo, com o objetivo de descrever a metodologia do estudo, está subdividido em materiais e métodos. Para isso, o programa foi dividido em etapas, contando com estudo geológico, beneficiamento e caracterização da matéria prima, avaliação do comportamento das pastas no estado fresco e endurecido e avaliação da degradação por expansibilidade dos materiais ativados por álcalis produzidos.

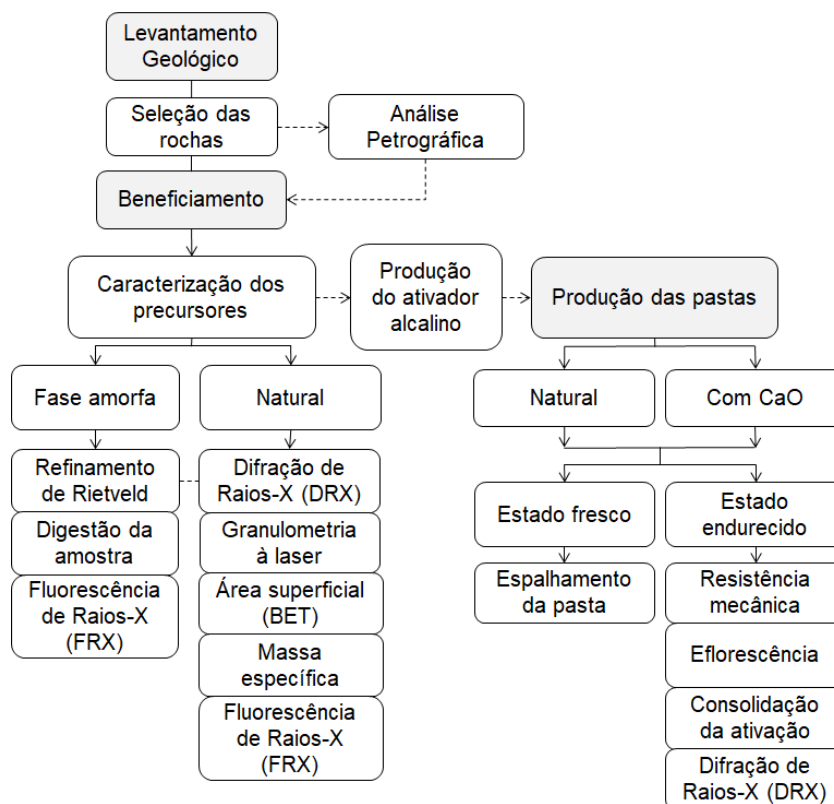
- Estudo geológico: nesta etapa foi realizado o levantamento geológico da região Sul da província Magmática do Paraná para escolha das jazidas de rochas vítreas a serem utilizadas. Posteriormente foi realizada uma análise em lâmina petrográfica das rochas pré-estabelecidas para pré-avaliação quanto a minerais presentes, estágio de devitrificação e validação para o estudo.
- Beneficiamento e caracterização: nesta etapa as rochas passaram por beneficiamento, onde foram reduzidas a pó e analisadas quanto a ensaios de granulometria a laser, fluorescência de raios-x (FRX), difração de Raios-X (DRX), BET, massa específica. As análises buscaram avaliação química e mineralógica. O refinamento de Rietveld e a digestão de amostra em solução básica foram usados para

quantificar a fase amorfa, assim como quantificar percentuais de elementos químicos que compõem a fase amorfa.

- Avaliação da pasta: nesta etapa foram confeccionadas pastas de cimentos ativados por álcalis com diferentes precursores, ativadores, temperatura de cura e com e sem adições, que buscaram melhorar as redes geopoliméricas. As pastas foram caracterizadas no estado fresco quanto ao espalhamento e no estado endurecido, quanto à resistência mecânica e difração de Raios-X para análise dos produtos formados.
- Avaliação da degradação: esta etapa foi realizada a partir das pastas produzidas. Nesta foi analisado o comportamento do material em contato com a água. As pastas foram avaliadas quanto à eflorescência, em lâmina de água, para verificar sua capacidade de lixiviação, e quanto a deformações expansivas, por meio da imersão em água, buscando compreender o seu comportamento quanto à consolidação da ativação alcalina do material.

Na Figura 27 é apresentado o fluxograma das atividades que foram desenvolvidas no estudo para o cumprimento dos objetivos geral e específicos, detalhados anteriormente.

Figura 27 – Fluxograma do programa experimental apontando as principais etapas do estudo.



Fonte: da autora.

### 3.1 MATERIAIS

Neste item é descrito o processo de escolha e obtenção dos materiais utilizados no desenvolvimento do estudo. O item é subdividido quanto à escolha dos precursores e o processo de produção do ativador alcalino.

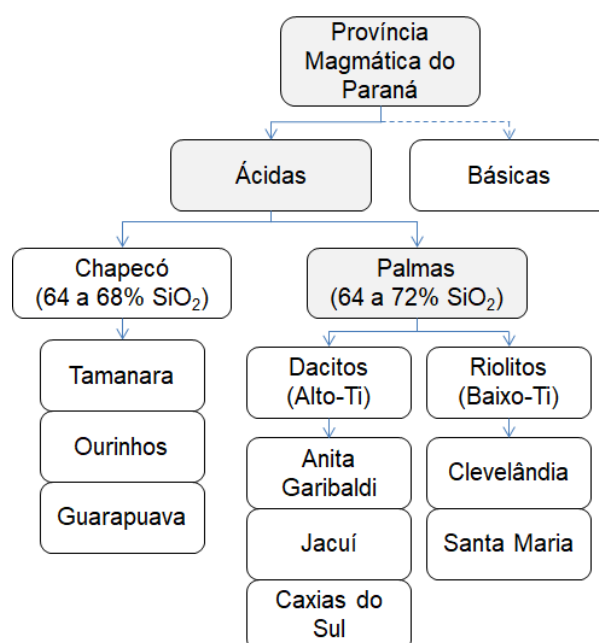
#### 3.1.1 Precursores vulcânicos

A escolha das rochas vítreas foi determinada por meio do levantamento geológico, com base na localização das rochas ácidas. O ponto de partida da pesquisa foi a partir da identificação as regiões potenciais de derrames ácidos, por meio de um levantamento de dados na literatura acadêmica. Buscaram-se palavras chaves como “vulcanismo ácido, rochas ácidas, vidros vulcânicos, *pichstone* (conjunto de vidros de natureza ácida com alguns fenocristais ricos em H<sub>2</sub>O), matriz hipo-hialina e brecha vítrea” (português e inglês), direcionadas ao Sul do Brasil.

Com a determinação das formações geológicas, a partir de dados literários, conforme apresentando na Figura 28, foram identificadas posteriormente suas localizações. As unidades foram analisadas, também por meio da literatura, quanto

às fases minerais presentes nas rochas, a presença de fase vítrea, composição química, além da acessibilidade dos derrames para coleta das rochas. Ou seja, foi adotado como parâmetro a origem e conhecimento da jazida, assim como sua reatividade potencial considerando teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e presença de vidro na análise petrográfica. Foi observada uma dificuldade de quantificação da fase amorfa, uma vez que estudos de cunho geológico não se aprofundam nestes dados.

Figura 28 – Fluxograma das formações geológicas e nomenclaturas levantadas, enfatizando as formações de vulcanismo ácido, base do estudo.



Fonte: Formações: da autora, adaptado de Peate (1997); Nardy et al. (2008); Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992); Garland et al., (1995), Nardi et al. (2011) e Andrade et al. (2018).

A principal frente de estudo se deu no estado do Rio Grande do Sul, com isso, sobre as áreas mais elevadas das formações geológicas do Tipo Palmas, uma vez que são as áreas em que se encontram 80% do volume de rochas de origem ácida conforme catalogado por Nardy, Machado, Oliveira (2008). Além disso, as formações do Tipo Chapecó encontram-se, na sua grande extensão, fora do Estado do Rio Grande do Sul e proximidades, concentrando-se mais no Estado do Paraná. Junto à pesquisa acadêmica, buscaram-se também informações com pesquisadores do CPRM e informações fornecidas pelas administrações locais de jazida, principalmente mineradoras (pedreiras).



A partir das fontes de coleta de dados, partiu-se para a determinação de três pontos, de coleta de rochas, dentro das áreas potenciais. Para isso, também foram considerados acessos e possibilidade de extração, uma vez que não se possuía grandes recursos para extrações mais profundas. Perante o exposto, ressalta-se o dito por Andrade et al. (2018), em que parte das rochas ácidas (dacitos e riolitos) do sul do Brasil encontram-se sobrepostas a outras formações, dificultando o seu acesso. Com isso, a determinação dos três pontos foi dada a partir de afloramentos expostos, facilitando a aquisição do material.

As amostras foram coletadas em tamanho de amostra de mão, com volume de amostra coletada de aproximadamente 20 kg, para poder-se selecionar amostras sem contaminantes (como argilas ou veios devitrificados). A extração foi feita com o auxílio de talhadeira e martelo e foram então reduzidas à lâmina para análise petrográfica, que será descrito no capítulo de métodos. Com base na lâmina, foram observados quantidade e tipo de minerais presentes, assim como sua fração vítrea e presença de devitrificação, demonstrando o processo de transformação natural da rocha. Foram escolhidas as três rochas com maior fração vítrea e menor incidência de devitrificação.

Com isso, pode-se resumir que os critérios de escolha da jazida foram as características químico-mineralógicas obtidas por meio da literatura, assim como a acessibilidade de jazida. A extração foi do tipo manual, com coleta de aproximadamente 20kg de amostra de mão. E a aceitação foi baseada em informações extraídas de lâminas petrográficas quanto aos minerais presentes, fase cristalina e visualização de devitrificação, escolhendo-se rochas mais íntegras (sem devitrificação).

### 3.1.1.1 Coleta de dados geológicos

Frente ao discutido no referencial teórico, foi obtido que afloramentos com características químico-geológicas potenciais são indicados a partir de estudos de Nardy, Machado, Oliveira (2008) e Nardy et al. (2011), Polo (2014), Polo, Janasi (2014), Polo et al. (2017), Andrade et al. (2018), Polo et al. (2018). Em conversas (informação verbal)<sup>6</sup> com o pesquisador Valdecir A. Janasi, autor e coordenador de

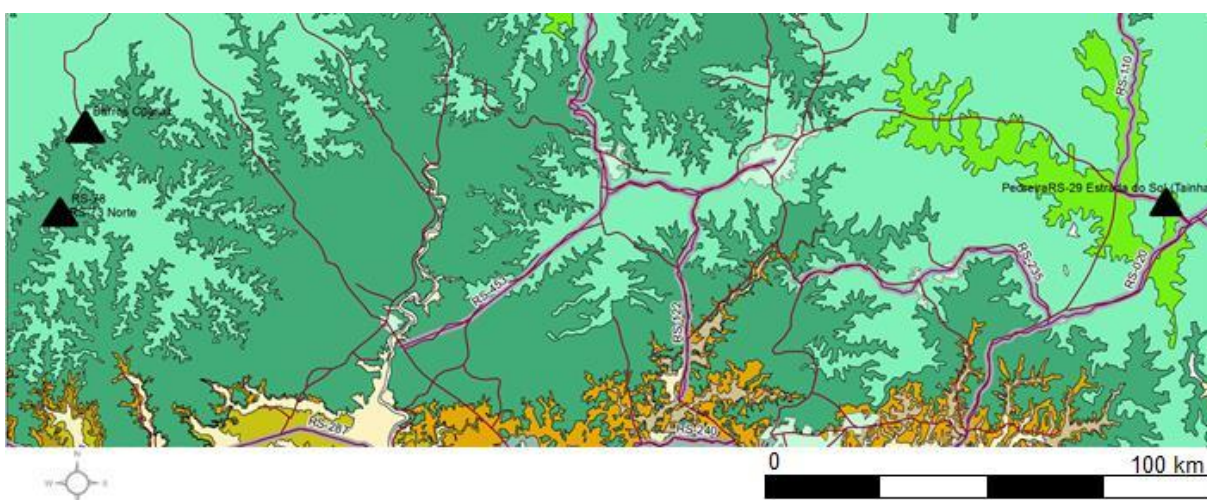
---

<sup>6</sup> Informação coletada em reunião com o pesquisador Valdecir de Assis Janasi da USP, realizada na cidade de Bento Gonçalves, no dia 29 de maio de 2019.

parte dos estudos referenciados, foram propostos três afloramentos, apresentados na Figura 29 com coordenadas listadas abaixo:

- RS-229: na Estrada do Sol, a oeste de Tainhas: UTM 22J 561492E, 6765485N, sendo um dacito tipo Caxias do Sul;
- RS-73: a norte de Gramado Xavier, dois derrames separados por arenito: UTM 340350E, 6763229. Um dos derrames corresponde a um dacito do tipo Barros Cassal e, o outro, um riolitos do tipo Santa Maria. Entretanto, há dificuldades de encontrar as unidades devido à vegetação e ao intemperismo;
- Ocorrências de obsidiana de composição riolítica na estrada RS-73, mais a norte. Pontos: (GX-26): logo a norte de RS-73: UTM 339950, 6764059 e (GX-35): a oeste da entrada norte de Barros Cassal: UTM 344765, 6780763. Ambos também cobertos pela vegetação e intemperismo, com dificuldade de identificação.

Figura 29 – Plotagem sobre o mapa geológico do Rio Grande do Sul, de três rochas potenciais a ativação alcalina (▲), propostos por Janasi, 2019 (informação verbal).



Fonte: da autora.

Uma segunda frente de pesquisa identificou lentes vítreas (Coordenadas: Lat. 29,1080, Long. 51,1724) na cidade de Caxias do Sul, junto a uma mineradora local. A cidade enquadra-se ao subgrupo Jacuí, conforme Nardy et al. (2011), na Figura 21, subdenominado como Flores da Cunha, com área de 961 km<sup>2</sup>. A jazida, composta por brechas de rocha do tipo *pichstone*, apresenta poucas publicações técnicas, entretanto, estudos do presente grupo de pesquisa já foram realizados por trabalhos de conclusão de curso e uma dissertação de mestrado. Informações

apontadas pelo CPRM, de forma verbal, e um trabalho de conclusão de curso de outra Instituição também identificam a jazida (SELMO, 2014). As rochas desta unidade estão presentes em publicações de Conceição (2019), Koppe et al. (2017) e Staudt et al. (2017). Os autores, a partir de caracterização, por lâmina petrográfica, identificaram aproximadamente 80% de matriz vítrea com presença de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio, com baixa devitrificação aparente e, por ensaio de FRX quantitativo, percentuais de 63% a 65% de SiO<sub>2</sub>. No quesito visual, a rocha apresenta coloração negra, com brilho mais opaco quando comparada a uma obsidiana.

Uma possível frente de estudos deu-se a partir da detecção de um afloramento de vidros na divisa dos Estados do Rio Grande do Sul com Santa Catarina, próximo à cidade de Timbé do Sul. O afloramento foi identificado em corte de estrada da BR 285, que liga as cidades de São José dos Ausentes (RS) a Timbé do Sul (SC), quase no topo da Serra da Rocinha (Figura 30), sob as coordenadas Lat. 28,799, Long. 49,948<sup>7</sup>. A identificação do afloramento foi visível a partir de detonações locais vinculadas a melhorias de infraestrutura local que conta com quatro obras especiais (viadutos), sendo o material identificado ao pé do quarto viaduto (Figura 30), próximo ao topo da Serra. Com isso, trata-se de um afloramento fresco. Essa brecha pode pertencer ao subgrupo Anita Garibaldi, no platô Bom Jesus ou ao subtipo Caxias do Sul, ambas as unidades da formação Tipo Palmas.

Figura 30 – Localização do afloramento na obra da BR - 285/RS/SC.

---

<sup>7</sup> TIMBÉ DO SUL. Coordenadas geográficas coletadas in GOOGLE MAPS. Google, 2020. Disponível em: <https://www.google.com/maps/place/Rio+Grande+do+Sul/@-28.7997602,-49.9495023,561m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x9504720c40b45803:0xad9fb3dbaf9f73de!8m2!3d-30.0346316!4d-51.2176986>. Acesso: 14/12/2020.



Fonte: Gestão Ambiental BR 285/RS/SC (2020).

Buscou-se, também, identificar afloramento de rochas ácidas com presença de vidro em conversa com sindicais de mineradoras. Contudo, administrações locais e sindicatos, de modo geral, eram providos de poucas informações técnicas relacionadas à presença de vidros, de material hipo-hialino ou de *pichstone*, e, algumas vezes, possuíam somente laudos de reatividade das rochas locais. A partir da pesquisa, localizou-se apenas uma jazida de conhecimento público em uma mineradora desativada na cidade de Segredo, a sudoeste da cidade de Barros Cassal, o que indica a possibilidade da jazida pertencer à formação Santa Maria, subgrupo Barros Cassal, estudado por Polo (2014), Polo, Janasi (2014), Polo et al. (2017), Polo et al. (2018) e Andrade et al. (2018). Entretanto, por não se ter dados precisos (caracterização), condição de acesso, características e estado da rocha, descartou-se o material desse local para a pesquisa.

### 3.1.2 Rochas definidas no estudo

A partir do apresentado na coleta de dados geológicos, optou-se por utilizar as seguintes rochas:

- i) o *pichtstone* encontrado em uma mineradora ativa na cidade de Caxias do Sul (CX), sob as coordenadas Lat. 29,1080, Long. 51,1724;
- ii) a rocha identificada a oeste de Tainhas (TAI), em corte de estrada, localizada na RS 453, Km 229, sob coordenadas UTM 22J 561492E, 6765485N, na Rota do Sol e

- iii) a rocha identificada no afloramento em corte de estrada da BR 285, próximo a cidade de Timbé do Sul (TIM), na divisa dos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sob as coordenadas Lat. 28,799, Long. 49,948.

A escolha do *pichtstone*, denominado CX, parte do grupo de pesquisa na qual o estudo em questão se insere, uma vez que a rocha indica resultados satisfatórios no que se refere à resistência mecânica, porém não conclusivos quanto ao comportamento frente à ativação. Embora com resistência mecânica potencial de 181 MPa, obtidos por Conceição (2019), há etapas na ativação que devem ser estudadas de forma detalhada, para inibir danos de expansibilidade levantados pelo autor. Na Tabela 10 são apresentados os dados químicos já conhecidos da rocha, obtidos por Conceição (2019).

Tabela 10 – Caracterização conhecida do *pichtstone* de Caxias do Sul.

| Ponto de Análise    | SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Matriz            | Cristais presentes                                | Devitrificação |
|---------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------|---|----------------|
| Mineradora Caxiense | 63.4                 | 12.9                               | <i>pichtstone</i> | Plagioclasio<br>Clinopiroxênio<br>Minerais opacos | Não presente   |

Fonte: Conceição (2019).

A brecha vítrea da unidade foi estimada por Selmo (2014) em 17.222.559 m<sup>3</sup>, entre áreas de devitrificação parcial e total, além da área de *pichtstone* íntegro, entretanto o volume destas unidades não foi estimado. A unidade foi avaliada pela autora a partir de sondagens em área de 537,9 m<sup>2</sup>, com furos que chegam a profundidade de 33,2m em cotas de partida que variaram de 751,6m a 739,6m. A rocha apresenta derrames vitroríficos com brilho fosco de coloração preta com traços castanhos. Encontra-se coberta por matriz de rocha devitrificada (Figura 31), conforme estudado por Koppe et al. (2017), com pontos de afloramento visíveis devido à mineração local. É uma rocha de origem ácida, altamente reativa à reação álcali-agregado (GUILLANTE, 2018), o que a impossibilita de ser utilizada como agregado na construção civil. Com isso, foi dada pela mineradora em que se encontra como resíduo local.

Figura 31 – Identificação de um dos pontos do afloramento de *pichtstone* visível em meio a rochas intemperizadas.



Fonte: da autora.

A rocha de Tainhas, denominada TAI, no estudo, foi escolhida por apresentar fácil acesso para coleta e por ser considerada como a rocha de melhor potencial entre as listadas pelo pesquisador Janasi. Trata-se de um afloramento de corte de estrada (Figura 32), coberto por vegetação rala. Não foi identificado, na literatura, um volume estimado para a brecha. Para a coleta, foi removida a capa superficial da rocha, solta, buscando a coleta de um material menos intemperizado. Polo (2014) e Andrade et al. (2018) determinam sua estrutura cristalina, listada na Tabela 11, e seu percentual de fases, por refinamento de Rietveld (R<sub>pw</sub> 7,7 e gof 1,7%), como 20,6% de plagioclásio, 31,8% de sanidina, 4,6% de augita, 23,5% de quartzo e 19,7% de vidro. Ambos os pesquisadores coletaram o material em mesma coordenada, o que traz a concordância na análise identificada. A rocha parece pertencer, a partir do mapa lito-geoquímico da Figura 21, conforme Nardy et al. (2011) e Polo (2014), a um dacito da formação Tipo Palmas, ao subgrupo Caxias do Sul. Devido à sua mineralogia, indicando sanidina, aparenta encontrar-se em processo de devitrificação, uma vez que, segundo Andrade et al. (2018) a sanidina é um indício da devitrificação.

Figura 32 – Identificação do afloramento de corte de estrada da rocha TAI.



Fonte: da autora.

Tabela 11 – Caracterização conhecida da rocha de Tainhas.

| Ponto de Análise | SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Matriz       | Estrutura cristalina presente                           | Devitrificação     |
|------------------|----------------------|------------------------------------|--------------|---|--------------------|
| Km 229 Tainhas   | 67.6                 | 12.6                               | Hipo-hialina | Plagioclasio<br>Augita<br>Ortopiroxênio<br>Ti-magnetita | Levemente presente |

Fonte: Andrade et al. (2018) e Polo (2014).

A terceira rocha escolhida, da cidade de Timbé do Sul (TIM), não apresenta estudos técnicos divulgados com mesmas coordenadas, pois foi recentemente identificada a partir de obras de infraestrutura na região. Assim, não é conhecido o volume da brecha. A escolha dessa se deu a partir da facilidade de acesso, encontrando-se já detonada em tamanho de manuseio. No local, o afloramento de corte de talude (Figura 33 A e B) apresenta dimensões métricas e está recoberto por uma espessa camada de solo de cor amarelo avermelhado (Figura 33C).

Figura 33 – Identificação de afloramento de matriz vítrea entre as cidades de São José dos Ausentes (RS) e Timbé do Sul (SC). Área de detonação (A) localizada ao pé do viaduto quatro (B); Amostra de mão (C).



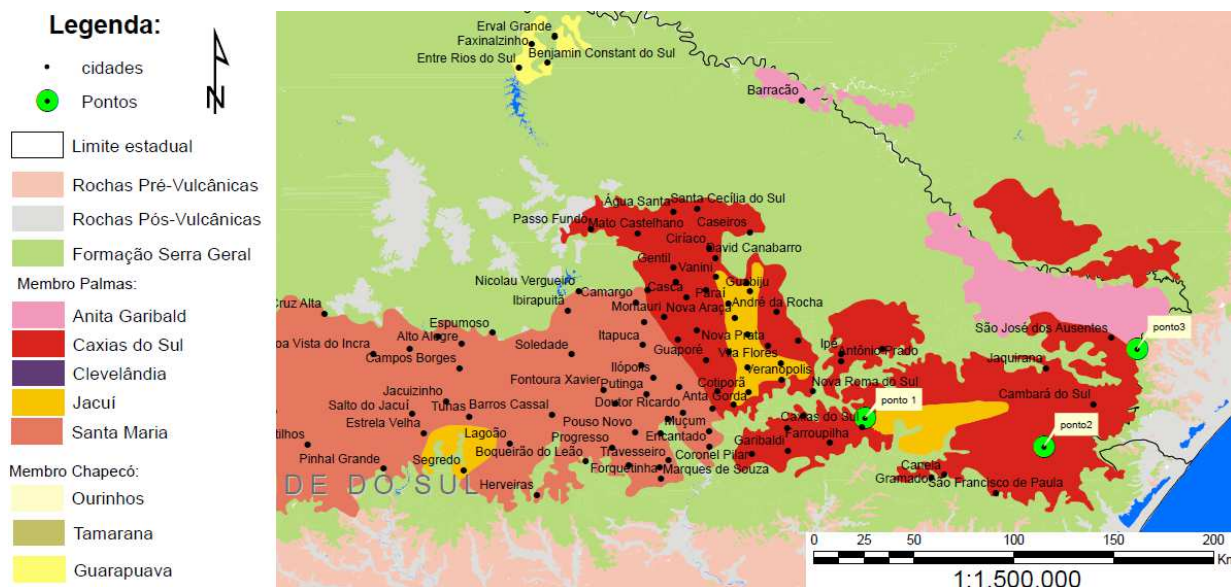
Fonte: da autora.

Ao se sobrepor as coordenadas geográficas ao Mapa geológico de Santa Catarina (CPRM, 2006), a rocha indica pertencer à formação Palmas, com composição intermediária a ácida, riolitos a riolitos, com estrutura microgranular a vitroríficas. Baseado em publicações de Nardy, Machado, Oliveira (2008), buscou-se, a partir de coordenadas mais próximas ao local do afloramento (Lat. 28,799, Long. 49,948), sua caracterização química. Com isso, teores de 67,70% de  $\text{SiO}_2$ , 12,56% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram encontrados para uma rocha com coordenada lat 28,246, long 50,776 e cota 896 m, pertencente ao subtipo Anita Garibaldi.

Por fim, a partir da sobreposição dos três pontos (Figura 34) ao mapa litogeoquímico indicado por Nardy et al. (2011) e ao mapa político da região Sul do Brasil, é classificado que ambas as rochas pertencem à formação ácida Tipo Palmas, o que as torna aptas à proposta do estudo. O mapa da Figura 34, elaborado para a pesquisa, não é conclusivo, uma vez que foi georreferenciado a partir de dados do IBGE e polígonos de contorno aos afloramentos de rochas ácidas propostas por Nardi et al. (2011). Porém, perante o mapa, as rochas podem ser subclassificadas como subtipo Jacuí, para a rocha CX (Ponto 1), subtipo Caxias do Sul, para TAI (Ponto 2), e TIM (Ponto 3), na divisa dos subtipos Anita Garibaldi e Caxias do Sul.

Figura 34 – Identificação dos pontos de coleta sobrepostos ao Mapa lito-geoquímico proposto por Nardy et al. (2011) e ao Mapa político do Sul do Brasil. Ponto 1 – CX; Ponto 2 – TAI e Ponto 3 – TIM.





Fonte: da autora.

O mapa completo pode ser encontrado no Apêndice A. A validação das rochas determinadas e o seu uso deram-se a partir de sua caracterização geológica por meio de análise de amostra de mão e de caracterização petrográfica.

### 3.1.3 Ativador alcalino

No estudo foram utilizados os dois ativadores disseminados na literatura de materiais ativados por álcalis, o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), com a finalidade de observar seu comportamento diante a ativação e precursores vulcânicos de origem ácida. O hidróxido de sódio (NaOH) utilizado foi obtido comercialmente, da marca Moderna, com pureza de 97%. Optou-se por trabalhar com NaOH por ser um ativador com menor custo comercial, quando comparado ao  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , além de gerar um menor impacto ambiental no seu processo de produção (PROVIS, BERNAL, 2014), o que por si só já valida o seu uso.

Além disso, em função das características químico geológicas das rochas ácidas, o uso de NaOH pode ser favorável, pois, estas já apresentam teores significativos de  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 60\%$ ), mas apresentam baixos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparado aos materiais tradicionalmente utilizados para geopolimerização. Em média, são encontrados percentuais de 11% a 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em rochas ácidas, conforme visualizado na Tabela 5, comparado às aproximadamente 24% de algumas cinzas volantes (BERNAL et al., 2013) e 44% de materiais como o Metacaulim (BERNAL et al., 2011). Com isso, adicionar ativadores com taxas extras de espécies de Si, pode

levar a uma supersaturação da espécie, levando a outras formações, como o gel de silicato de sódio, que é altamente solúvel em água, dependendo dos fatores de controle adotados (REDDEN, NEITHALATH, 2014; NADOUSHAN, RAMEZANIANPOUR, 2016).

Mesmo assim, o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi estudado. A sua utilização foi estabelecida por ser um ativador que induz a maior desenvolvimento de resistência mecânica nas primeiras horas da mistura (RODRÍGUES et al., 2013; NADOUSHAN, RAMEZANIANPOUR, 2016; PASSUELO et al., 2017; KAMSEU et al., 2017). O melhor desempenho é esperado, pois, no início da dissolução dos aluminossilicatos, os íons de  $\text{Al}^{3+}$  são dissolvidos rapidamente, podendo, estes, reagirem com qualquer íon de  $\text{SiO}_4^{2-}$  livre, provindos do ativador. Com isso, são obtidas maiores formações de redes oligômeros de aluminossilicatos, conforme obtidos por Rodrigues et al. (2013) e Kamseu et al. (2017).

Diferente do  $\text{NaOH}$ , no estudo optou-se por produzir o ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , baseado nos resultados obtidos por Conceição (2019), que usou como precursor uma espécie de vidro vulcânico. Conceição (2019) realizou uma avaliação de comportamento de pastas de vidro vulcânico, denominado obsidiana, ativadas com um silicato de sódio comercial e com um silicato de sódio produzido com cinza de casca de arroz. O autor observou que resultados similares foram obtidos com ambos os ativadores, não apresentando diferenças no estado fresco e endurecido e comportamento similar quanto à eflorescência. A escolha de utilizar-se o ativador produzido a partir de uma fonte de sílica também leva em consideração o fator ambiental. A sintetização de um silicato de sódio comercial envolve processos de calcinação gerando uma elevada quantidade de emissões de  $\text{CO}_2$  no processo.

O processo de sintetização do silicato de sódio a partir da cinza de casca de arroz (CCA), que consiste na lixiviação da sílica da CCA, foi originalmente realizado por Kamath e Proctor (1998) e adaptado por Conceição (2019). Para isso, foi utilizado uma CCA comercial e um hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) comercial da marca Química Moderna, com pureza de 97%. A CCA é originária da cidade de Alegrete (RS) e foi produzida a partir da geração de energia em forno de leito fluidizado com a queima de biomassa. Possui caracterização química, conforme descrito na Tabela 12, diâmetro médio de  $6,22 \mu\text{m}$  e massa específica de  $2,12 \text{ g/cm}^3$ , previamente caracterizado por Fedumenti (2013).

Tabela 12 – Composição química da cinza de casca de arroz comercial.

|         |                  |                  |                 |      |      |      |                                |                               |                                |                  |      |      |        |
|---------|------------------|------------------|-----------------|------|------|------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|--------|
| Elem.   | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Cl   | CaO  | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | P.F. | Total  |
| CCA (%) | 94,99            | 1,01             | 0,57            | 0,43 | 0,33 | 0,20 | 0,18                           | 0,10                          | 0,06                           | 0,01             | 0,01 | 2,12 | 100,01 |

Fonte: Fedumenti (2013).

O silicato foi produzido na concentração de 12 Mol, conforme Conceição (2019). Kamseu et al. (2017) apresentam estudos comprovando a eficiência da dissolução da sílica da CCA em concentrações elevadas de NaOH, quanto maior a concentração e NaOH, maior a dissolução e maiores as redes de oligômeros de silicato formados. Contudo, como consequência, tem-se o aumento a molaridade que acarreta um aumento de viscosidade.

Inicialmente foi preparada uma solução de NaOH, conforme quantitativos descritos na Tabela 13, e deixado descansando até resfriar. Posteriormente foi adicionada a CCA e homogeneizada manualmente por aproximadamente 5 minutos e então a solução resultante foi colocada em estufa a 60 °C por 6h. O processo de dissolução original inclui agitação mecânica com temperatura, porém o material foi deixado em estufa sem agitação constante, conforme Conceição (2019), mas era agitado manualmente por 1 minuto a cada 30 minutos. Isso se deu, pois não se havia condições de realizar a mistura com temperatura e agitação mecânica na quantidade de silicato preparada (5 kg), mantendo homogeneidade de todo o silicato produzido. E, para se garantir a dissolução completa da cinza de casca de arroz, o tempo de aquecimento foi aumentado para 6h. Autores como Kamath e Proctor (1998) e Passuelo et al. (2017) utilizaram 1h de agitação a 100 °C para a preparação do ativador, porém Conceição (2019) a preparou com repouso de 72h a 60 °C, aumentando o tempo para a dissolução. No estudo optou-se por um tempo de 6h, inferior ao utilizado por Conceição (2019) devido a uma possível evaporação da água da mistura. Ao final obteve-se um percentual de sólidos totais, que envolvem a parcela de SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O, água e outros, que considera a fração dos demais elementos presentes na CCA.

Tabela 13 – Dosagem e características do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sintetizado a partir da CCA.

Quantitativo de materiais e composição final do ativador.

| H <sub>2</sub> O deion.(g) | NaOH (g) | CCA (g) | Razão SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | Sólidos (%) | H <sub>2</sub> O (%) | Outros (%) | pH    |
|----------------------------|----------|---------|---|-----------------------|----------------------|-------------|----------------------|------------|-------|
| 100                        | 27,43    | 75,9    | 3,5                                       | 10,45                 | 35,46                | 45,91       | 52,22                | 1,87       | 11,42 |

Fonte: Conceição (2019).

Conforme Kamath e Proctor (1998), o material, após ser aquecido (no estudo realizado com uma estufa), deve ser filtrado para a remoção do carbono (impurezas) da fonte de sílica (CCA). Entretanto, Conceição (2019) observou que não houve diferenças no desenvolvimento de geopolímeros utilizando a solução não filtrada quando comparado a um silicato de sódio comercial, assim também não gerando resíduos no processo. Kamseu et al. (2017) acrescentam que, além de não modificar as propriedades nos geopolímeros produzidos, reduzir esta etapa também reduz o custo final do produto. Além disso, segundo os autores, a sílica amorfa não dissolvida no silicato alternativo poderá atuar na matriz como fíler (adição).

Para a produção das pastas geopoliméricas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ainda se fez uso de adição de pellets de NaOH, para ajuste da composição desejada frente a molaridade e água, conforme relação solução/aglomerante (sol/agl) e demais razões molares fixadas no estudo, assim mantendo as pastas com mesmas proporções das misturas dosadas somente com NaOH.

As soluções de cada mistura ( $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ ) foram preparadas 24h antes da mistura com o precursor. As soluções contendo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foram aquecidas até a temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  instantes antes da mistura com o precursor, a fim de melhorar a trabalhabilidade das pastas, uma vez que o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  reduz a viscosidade da mistura, dificultando a moldagem. A temperatura de aquecimento da solução ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ), que foi utilizada no trabalho de Conceição (2019), foi previamente testada e se observou que não afetou as propriedades da solução, e também não modificou os resultados de resistência mecânica alcançados em 24h.

## 3.2 MÉTODOS

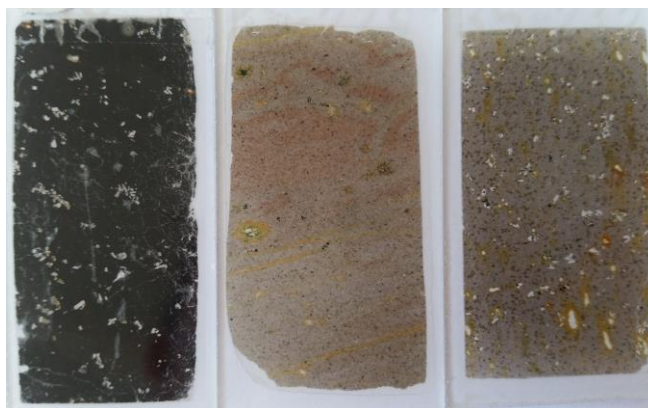
A seguir será apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do estudo. É importante ressaltar que os métodos incluem a caracterização do precursor, assim como metodologia utilizada para caracterização do produto de ativação alcalina formado.

### 3.2.1 Análise Petrográfica

A análise petrográfica, utilizada no estudo como técnica de pré-seleção das rochas determinadas, tem a função de mostrar a estrutura mineralógica do material precursor – composição mineralógica, textura, classificação modal, dimensão os

elementos contidos na rocha. Esta foi realizada por meio de análise de lâminas delgadas de rochas, conforme apresentada na Figura 35.

Figura 35 – Lâminas delgadas produzidas a partir de três rochas potenciais pré-selecionadas para o estudo.



Fonte: da autora.

As lâminas, apresentadas na Figura 35, foram inicialmente reduzidas de pequenos blocos de rocha, por meio de serra diamantada, posteriormente coladas em lâminas de vidro com resina epóxi (araldite), curadas a 40 °C, rebaixadas a 0,3 mm em politriz com abrasivos de carbetto de silício e recobertas com lamínula. Após preparadas, foram analisadas em microscópio ótico de luz plano-polarizada da marca ZEISS, modelo AX10. Foram realizadas ampliações com o microscópio de sete, 25, 40, 100, 200 e 400 vezes em todas as amostras.

### 3.2.2 Beneficiamento das rochas

O beneficiamento das rochas se deu por processo de fragmentação. Inicialmente cada material coletado foi lavado com água (rede pública), para a retirada da matéria orgânica e areias, e seco em estufa a 105° C por 24h. Foi deixado esfriar até temperatura ambiente e então triturado em um britador tipo mandíbula. O material fragmentado foi então ainda mais reduzido, passando-o duas vezes em um moinho de facas marca Mecanofar, com 1735 RPM, buscando a menor tamanho possível com o equipamento.

Posteriormente, o material foi levado a um moinho de bolas horizontal da marca Servitech, com rotação de 50 RPM, não se considerando a densidade do material, por ser ainda desconhecida. Com isso, foram utilizados 3,276 kg de esferas de Ø 20 mm, 1,457 kg de esferas de Ø 10 mm, ambas de porcelana em alta

alumina, para 2 kg de rocha passante no moinho de facas (Figura 36), em um jarro de 7,5 l. Cabe ressaltar que o triturador mandíbula e o moinho de facas foram utilizados buscando reduzir ao máximo o tamanho da rocha para otimizar o tempo no moinho de bolas horizontal. O tempo de moagem de cada rocha, no moinho de bolas, foi determinado procurando manter a finura do diâmetro médio (D50) de todas as rochas similares. Para isso, as amostras de rochas foram avaliadas em cinco tempos distintos de moagem – 2h, 4h, 6h, 8h e 10h.

Figura 36 – Forma e tamanho dos grãos antes de serem sintetizados pelo moinho de bolas horizontal, conforme tempos descritos.



Fonte: da autora.

O material moído, de acordo com os tempos determinados, foi peneirado, com o uso de pincel, na peneira de 0,045 mm (#325) e então levado à análise pelo método de Difração de Raios Laser (DRL), obedecendo aos parâmetros normativos da ISO 13320:2009. Foi utilizado um analisador de partículas da marca Microtrac S3500, do laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da Unisinos. A análise foi realizada por via úmida, preparada com defloculante de hexametáfosfato de sódio, transparente, fluxo 10%, assim evitando aglomerados de partículas e índice de refração de 1,81. Foi feito o uso do ultrassom interno, 40W em tempo de 600 segundos.

Com o tempo de moagem de cada rocha definido, o material foi moído e então peneirado de modo manual, utilizando-se uma peneira de 0,045 mm (325 mesh) e um pincel. O passante foi armazenado em local seco, vedado, e o material retido foi misturado ao material passante no moinho de facas e exposto a um novo ciclo no moinho de bolas. Já o material remanescente (passante na #325), foi

novamente misturado ao material base, voltando ao moinho horizontal até atingir a granulometria passante na malha de 0,045 mm.

### 3.2.3 Caracterização do material precursor

A caracterização de um material é de fundamental para o desenvolvimento de qualquer tipo de produto, é por meio dela que se consegue compreender e relacionar as propriedades adquiridas pelos materiais desenvolvidos. Fatores como granulometria, área superficial, composição química, mineralógica e razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  na fase amorfa são alguns dos fatores para se compreender o comportamento dos cimentos geopoliméricos (NDJOCK, ELIMBI, CRY, 2017; DJOBO et al., 2016b). Com isso, os materiais beneficiados foram caracterizados por meio de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), refinamento de Rietveld, análises de massa específica e área superficial (BET), e também por granulometria a laser, conforme já mencionado no item anterior. Todas as análises foram realizadas com o material beneficiado, conforme identificado no item anterior.

A área superficial das amostras após beneficiamento foi analisada pelo método de BET (*Braunauer, Emmet e Teller*). As amostras foram secas em estufa por  $105 \pm 5$  °C por 24h, e então levadas ao equipamento VacPrep 061, marca Micromeritics, para o aquecimento (105 °C) e evacuação. O ensaio consiste em analisar a adsorção de nitrogênio das partículas, ou seja, a quantificação de moléculas de gás fixas na superfície de um sólido até a formação de uma camada na superfície do material, com o uso do equipamento TriStar II PLUS, da Micromeritics. O ensaio foi realizado no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat), da UNISINOS.

A massa específica das amostras foi determinada utilizando-se um picnômetro com gás Hélio, da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340. A análise foi realizada inserindo-se o material precursor em uma cápsula metálica com tampa porosa, por onde foi inserido o gás Hélio, preenchendo os vazios do recipiente. A determinação da massa específica se deu pelo volume de gás inserido relacionado ao volume de material precursor inserido na cápsula metálica. A análise também foi realizada no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat), da UNISINOS.

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) quantitativo consiste em uma técnica não destrutiva. Na técnica foi usado um Espectrômetro de Fluorescência de

Raios-X por Energia dispersiva, Epsilon 1, da marca Panalytical, com tubo de anodo em prata, detector SDD5, 50 kV, que se encontra no Itt Fóssil - Instituto Tecnológico de Micropaleontologia da UNISINOS. As leituras do FRX foram realizadas na forma de óxidos. Complementar à análise, foram realizados o ensaio de perda ao fogo (LOI), no laboratório de química da própria Universidade e pastilha fundida, no próprio Itt Fóssil. A técnica de pastilha fundida foi realizada a fim de se obter os elementos maiores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) incluindo à leitura o óxido  $\text{Na}_2\text{O}$ , não lido pelo equipamento sem a análise em questão.

O ensaio de Difração de Raios X (DRX) e o refinamento de Rietveld do material beneficiado foi realizado em um Difratorômetro Bruker, Modelo D8 Advance Da Vinci com detector LYNXEYE e ótica TWIN-TWIN, com tubo  $\text{Cu } k\alpha$ , 40 Kw e  $40 \mu\text{Å}$ . Na análise foram utilizados 50% de padrão interno de corundum (mineral de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Isso, pois, ao se aumentar o percentual do padrão tem-se uma melhor leitura do halo amorfo e dos picos obtidos, o que garante maior qualidade na interpretação quantitativa das fases existentes. Cabe salientar que o padrão interno adicionado à amostra deve ser conhecido e sem grande complexidade de interpretação e sobreposição de picos para garantir boa qualidade na aquisição dos dados de análise (SNELLINGS et al., 2010). De modo geral, é identificada a utilização de apenas 10% de padrão interno para a determinação da fase amorfa (ANDRADE et al., 2018; SNELLINGS et al., 2010), entretanto, autores como Fernández-Jiménez et al. (2006b) também trabalharam com percentuais superiores ao usual, adotando 30% para suas análises. Para a interpretação dos resultados foi utilizada a base de dados COD, adaptada para o Topas. A análise e interpretação foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X – LDRX do IGc – Instituto de Geociências da USP. As medidas foram avaliadas no intervalo de 2 a 90 ( $2\theta$ ) com incremento angular de  $0.02^\circ$  em  $2\theta$  e tempo de contagem de 1 segundo por passo. Os resultados quantitativos de todos os conjuntos de dados foram interpretados no programa Topas Brucker, versão 5.0.

A investigação das fases amorfas elementar de Si, Al e Ca do material precursor é um parâmetro para compreender a formação dos arranjos poliméricos dos novos cimentos gerados. A baixa concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo (amorfo), com relação à taxa de  $\text{SiO}_2$  amorfo pode levar à elevada concentração dos silicatos alcalinos no meio, induzindo a formação de produtos que apresentam a capacidade de endurecer quimicamente, mas que podem deteriorar-se com a presença de água,



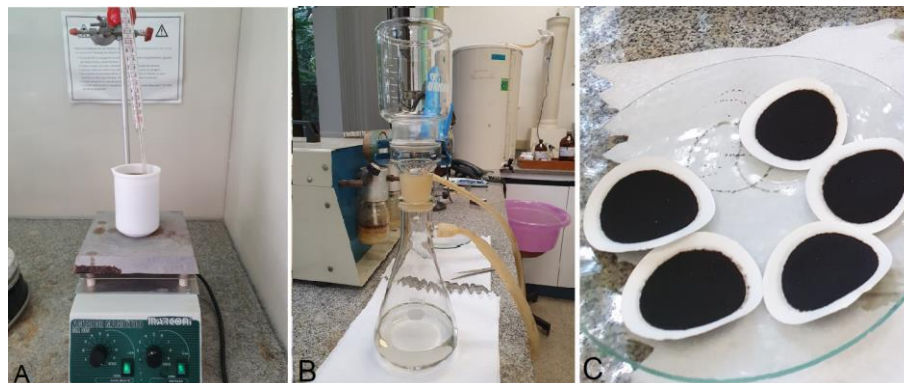
como os géis de silicato de sódio (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a). Assim também, a elevada quantidade de SiO<sub>2</sub> pode levar a uma supersaturação de Si-O no momento da dissolução dos aluminossilicatos, que ficam livres no sistema, gerando posterior eflorescência. Já o percentual de CaO pode contribuir para a formação do gel C-A-S-H. Com base nisso, a quantificação da fase elementar da Si e Al amorfa das amostras foi realizada por meio da associação das técnicas de DRX Rietveld, FRX quantitativo e digestão de amostra.

O método direto de refinamento de Rietveld, usado nos padrões de pó, pode ser usado para análise quantitativa da fase amorfa, apresentando a fase total do material em análise, entretanto, não diferencia o percentual do elemento de um mineral. Ou seja, a técnica permite quantificar a fase amorfa total na rocha, porém não identifica o percentual elementar de Si cristalina e amorfa, por exemplo. Por isso, a técnica sozinha não alcança o resultado esperado. Contudo, deve-se tomar o cuidado, pois alguns materiais cristalinos, que possuem picos de curto alcance, confundidos a ruídos de ensaio, podem não ser identificados, e então considerados e quantificados como amorfos (KERN, MADSEN, SCARLETT, 2012).

Posterior às análises mencionadas, foi realizada a digestão da amostra por meio de um ataque básico nos materiais precursores. A técnica foi utilizada para se determinar o percentual de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO amorfo, associada a fase amorfa estabelecida pelo refinamento de Rietveld. O método foi adaptado pelo estabelecido por Ruiz-Santaquiteria et al. (2013) e Lancellotti et al. (2013). O processo de digestão consistiu em diluir-se 5 g do material precursor em 500 ml de solução de NaOH na concentração de 8 M. A mistura (precursor + solução) foi aquecida (Figura 37A) em um agitador magnético, em um recipiente de teflon, até a temperatura de 80 ± 5 °C e então mantida por 5h (mantendo-se a temperatura e agitação). Posteriormente a solução foi filtrada (Figura 37B) com o auxílio de um funil de buchner, uma bomba de vácuo e um microfiltro de fibra de vidro com diâmetro de 47 mm, da marca Macherey-Nagel. O processo deve ser realizado com a solução ainda quente, pois, após resfriado, forma-se um filme sólido na superfície da mistura, que não é dissolvido na etapa de filtragem, ficando retido e atrapalhando a análise. O material remanescente no microfiltro (Figura 37C) foi novamente filtrado com água deionizada até atingir pH neutro, avaliado por meio do indicador universal fita teste de pH (da marca MColorpHast, pH 0 - 14) na solução passante. O material retido e o microfiltro foram levados à estufa a uma temperatura de 60 °C por 24h a fim de remover a umidade. Após removidos da estufa, foram colocados no dessecador até

atingir temperatura ambiente, e então o material sólido cristalino retido foi extraído do microfiltro com o auxílio de um pincel macio, e destorroado em um almofariz (gral) de ágata.

Figura 37 – Etapas do processo de digestão de amostra: A) mistura aquecida em agitador magnético em temperatura de 80 °C por 5h; B) filtragem por meio do funil de buchner, bomba vácuo e microfiltro e; C) microfiltros após etapa de filtragem.



Fonte: da autora.

A metodologia de identificação a fração amorfa original consiste em realizar um ataque básico no material precursor beneficiado, realizar a filtragem e posteriormente quantificar as fases com o uso de um ICP OES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente). Porém, a análise foi realizada substituindo-se a análise de ICP OES por dados de análise química semi-quantitativa de FRX, utilizando um pacote de calibração padrão Omnian, realizados antes e depois do ataque básico e filtragem. Com isso, o precursor remanescente, não digerido e destorroado, foi novamente levado à análise de FRX e perda ao fogo, conforme métodos descritos anteriormente. Para esta análise não foi realizada a pastilha fundida, isso, pois, os resultados obtidos podem não corresponder a valores reais, uma vez que o material foi digerido em solução de NaOH, o que poderia manter alguma contaminação e modificar significativamente o resultado obtido. Cabe salientar que os valores de FRX analisados após digestão da amostra correspondem à fração cristalina da amostra natural, sendo o amorfo digerido, permanecendo na solução e avaliado por ICP, conforme método original. Com isso, o percentual de fração amorfa dos óxidos de interesse foi calculado, conforme Equação 1, utilizando-se os resultados de FRX.

$$OX_{\text{amorfo}} = OX_{\text{nat}} - (OX_{\text{crist}} / 100 \cdot (100 - A_{\text{morf}})) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$OX_{\text{amorfo}}$  = percentual do óxido amorfo na amostra ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo);

$OX_{\text{nat}}$  = percentual do óxido na amostra, analisado por FRX, antes da digestão;

$OX_{\text{crist}}$  = percentual do óxido na forma cristalina, analisado por FRX, após digestão da amostra;

$A_{\text{morf}}$  = percentual de material amorfo na amostra, a partir do refinamento de Rietveld.

A Equação 1 foi utilizada para determinar a fração amorfa de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , elementos importantes na geopolimerização.

### 3.2.4 Fatores de controle adotados

Com base na literatura de diferentes precursores naturais é claro que os fatores de controle – módulo de sílica (RM  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), molaridade, sol/agl, razões molares (RM)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  – dependem da caracterização químico-geológica de cada precursor, o que impossibilita uma padronização até este momento. E, como materiais a base de rochas ácidas, e seus derivados – obsidianas, *pitchstones* e/ou vidros vulcânicos – ainda são pouco difundidos neste tipo de literatura, tem-se uma dificuldade ainda maior para determinar estes parâmetros para o estudo. Frente ao exposto, se optou por basear em parte nos estudos de Conceição (2019) na qual o autor avaliou a influência de parâmetros físico-químicos no comportamento mecânico e de durabilidade de geopolímeros produzidos com vidros vulcânicos, desenvolvendo um modelo matemático para tal. Com a inicial caracterização da rocha estudada por Conceição (2019), atribuída ao desenvolvimento deste estudo, foi possível identificar a fração elementar total (precursor + ativador) das misturas e com isso determinar fatores de controle como RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da mistura.

No estudo, como solução para a baixa fração e, possivelmente, fração reativa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dos precursores ácidos a serem utilizados, optou-se por realizar a adição de 10% de  $\text{CaO}$  sobre a quantidade de material precursor, buscando o desenvolvimento de misturas binárias/híbridas. O  $\text{CaO}$  utilizado foi de origem PA, da

marca Êxodo Científica, com grau de pureza de 97%. A escolha do CaO, ao invés do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deu por meio de testes preliminares. Estes foram realizados com 11 diferentes tipos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém todos arremeteram a resultados insatisfatórios, por serem de origem cristalina. Técnicas, buscando a quebra do cristalito, buscando amorfizar o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diferentes moinhos foram atribuídos, entretanto, nenhum resultado foi adquirido a fim de melhorar suas propriedades e contornar a expansão em água das pastas produzidas, o que indica que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanecia na forma cristalina. Os resultados dos estudos preliminares podem ser visualizados no Apêndice B.

Já a determinação do percentual de adição de CaO se deu por estimativa de testes preliminares. Diversos autores sugerem quantitativos de adição de CaO, ou outra fonte de espécies de Ca, conforme identificado na literatura. Porém, a complexidade de adotar algum percentual da revisão literária é alta, isso, pois, há uma grande variabilidade na composição química dos precursores, o que afeta não só a RM SiO<sub>2</sub>/CaO, mas também outros parâmetros de controle, como a RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo. Ou seja, bons resultados podem ter sido alcançados por algum autor com a adição de uma fonte de cálcio, mas a diferença na composição química do precursor natural pode ter contribuído para tal, principalmente no que se refere ao percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO reativo. Com isso, ao adotar-se um parâmetro, estabelecido por algum autor, não é garantido que resultados satisfatórios sejam alcançados uma vez que demais fatores de controle são diferentes.

Com isso, cinco testes (Tabela 14) avaliando a resistência mecânica com 24h, foram realizados buscando identificar o comportamento com adição de CaO, baseado em percentuais da literatura. As pastas foram produzidas fixando-se o a RM SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2,99, mesmo adotado por Conceição (2019), apresentando na Tabela 6, e ativador NaOH. Os testes T1 a T4 foram realizados com o mesmo precursor utilizado por Conceição (2019), variando-se o percentual de adição (T1, T3 e T4). T5 foi produzida com o precursor B, a fim de comparativo para o percentual de adição similar a T3. As misturas T1 e T2 mantiveram mesmo percentual de adição, precursor e ativador, porém fixou-se molaridade (6 Mol, conforme Conceição (2019), apresentado na Tabela 6) para T1 e sol/agl = 0,6 (também utilizado por Conceição (2019)) para T2. Os traços T2 a T5 foram produzidos com sol/agl = 0,6. As misturas foram realizadas conforme procedimento a ser descrito nos itens a seguir e analisados em uma máquina de ensaios EMIC DL 2000, com capacidade

de carga de 2000 kgf, com erro menor que 0,5% e com velocidade de deslocamento da prensa igual a 0,008 mm/s.

Tabela 14 – Resultados de testes preliminares alcançados com 24h de ensaios realizados com diferentes fatores de controle, precursores e percentuais de adição de CaO.

| Mistura | % de adição e caract. da mistura       | Potencial (MPa) | Média (MPa) | DP   | CV(%) |
|---------|--|-----------------|-------------|------|-------|
| T1      | 9,96% (prec. A, fixando 6 Mol)         | 1,01            | 0,93        | 0,08 | 0,08  |
| T2      | 9,96% (prec. A, fixando sol/agl = 0,6) | 10,64           | 9,52        | 1,12 | 0,12  |
| T3      | 4,61% (prec. A, sol/agl = 0,6)         | 5,13            | 3,87        | 1,11 | 0,29  |
| T4      | 5,75% (prec A, sol/agl = 0,6)          | 5,30            | 4,22        | 0,98 | 0,23  |
| T5      | 4,90% (Prec. B, sol/agl = 0,6)         | 5,20            | 4,88        | 0,39 | 0,08  |

Prec. – precursor; DP – desvio padrão; CV – coeficiente de variação

Fonte: da autora.

Foi observado que os melhores resultados foram alcançados com a mistura T2, com percentual de adição próximo a 10%. A mistura T1 alcançou resultados insatisfatórios, quando comparado a T2, devido à alta trabalhabilidade, relativo à maior presença de água da mistura, o que pode ter contribuído para uma maior formação de poros. Os precursores A e B apresentaram resultados similares para percentuais de adição de CaO similares. As análises de resistência potencial, média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) foram realizados sobre três exemplares de corpos de prova (CP), curados a 80°C.

Com base nos resultados, adotou-se o percentual de adição de 10% sobre o percentual de precursor utilizado nas misturas para pastas produzidas com NaOH. Assim, para o estudo em questão, fatores de controle como RM  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,99$  (módulo de sílica), sol/agl = 0,6 e temperatura de cura de 80 °C foram determinados a partir dos estudos de Conceição (2019), apresentados na Tabela 6. Uma segunda temperatura, 40 °C, adotada a partir da literatura, foi determinada a fim de comparativos, possibilitando a avaliação do comportamento da temperatura frente às matrizes produzidas. Com isso, na Tabela 15 são apresentados os fatores de controle adotados para o estudo.

Tabela 15 – Fatores de controle adotados no estudo para cada precursor.

| Ativador                              | CaO sobre prec. (%) | RM $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ | Molaridade  | MS** | Sol/Agil | Temp.         |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|-------------|------|----------|---------------|
| NaOH                                  | 0 e 10              | Equivalente                  | Equivalente | 2,99 | 0,6      | 40° C e 80 °C |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}$ | 0 e 10              | para ambos                   | para ambos  | 2,99 | 0,6      | 40° C e 80 °C |

ativadores\*   ativadores\*

---

\* Módulo de sílica da mistura.

Fonte: da autora.

Valores de RM SiO<sub>2</sub>/CaO foram mantidos iguais para as mesmas configurações de traço produzidos com os diferentes ativadores. Com isso, inicialmente foram determinados os traços para o ativador NaOH e, com base nas RM SiO<sub>2</sub>/CaO alcançadas, estas foram igualmente utilizadas para as pastas produzidas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH. O mesmo ocorre com o fator molaridade (concentração em mol/L de Na<sub>2</sub>O), que foi inicialmente identificado para as misturas com NaOH e igualmente reproduzido para as misturas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH. Com a padronização da razão molar e molaridade, foi possível realizar comparativos entre as pastas produzidas com ativadores diferentes, observando a influência do tipo de ativador no comportamento da estrutura formada.

### 3.2.5 Modelos de dosagem

A dosagem dos traços do programa experimental baseou-se na proporção dos fatores de controle adotados, simplificados na Tabela 15. As misturas foram, então, inicialmente divididas em dois grupos: (1) somente com NaOH e (2) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH. Para ambas, foi determinado e considerado somente o percentual de SiO<sub>2</sub> e CaO amorfo das rochas, com base na digestão das rochas. Valores de Na<sub>2</sub>O naturais, presentes em cada rocha, foram considerados.

Com isso, para misturas contendo somente NaOH, o teor de CaO foi fixado em 0 e 10% sobre a quantidade de precursor. A quantidade de NaOH foi determinada a partir do MS (RM SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) da mistura. Para esta, foi considerando a proporção de SiO<sub>2</sub> amorfa e a quantidade de Na<sub>2</sub>O natural no precursor somada a quantidade de Na<sub>2</sub>O a ser adicionada por meio do NaOH. Já a quantidade de água (em massa) da solução foi determinada a partir da relação sol/agl ( $[(\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O})/(\text{Prec}+\text{CaO})] = 0,6$ ) e da quantidade total (em massa) de NaOH da mistura, determinado pelo MS desejado, o que acarretou em uma molaridade variada para cada mistura.

Com a RM SiO<sub>2</sub>/CaO e molaridade determinada, partiu-se para a estruturação dos traços das misturas contendo Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH. O teor de CaO foi fixo a partir da RM SiO<sub>2</sub>/CaO encontrado (para cada rocha). O mesmo foi realizado com a molaridade, conforme descrito. O MS e a RM SiO<sub>2</sub>/CaO foram determinados

considerando-se proporções de SiO<sub>2</sub> amorfo do precursor e do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. A sol/agl foi determinada considerando-se a quantidade de CaO adicionada corrigindo-se RM SiO<sub>2</sub>/CaO. A quantidade de água foi determinada considerando-se a concentração de Na<sub>2</sub>O em mol/L (molaridade) do ativador e a quantidade de solução a ser adicionada. E, por fim a quantidade de NaOH foi adicionada baseado nos parâmetros de MS, considerando o Na<sub>2</sub>O do precursor e a quantidade correspondente na quantidade presente na solução. Por ter-se uma grande quantidade de incógnitas dependentes uma das outras (RM SiO<sub>2</sub>/CaO, MS, sol/agl e molaridade) foi necessário o uso da extensão solver da ferramenta Excel para a determinação dos traços. A extensão foi usada para determinar a quantidade de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> da mistura, uma vez que o ativador possui SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O que influencia na determinação de parâmetros como MS, RM SiO<sub>2</sub>/CaO e sol/agl.

Por adotarem-se duas temperaturas de cura, as estruturas puderam ser divididas em quatro blocos, conforme Tabela 16:

- Letras A – F representando o ativador NaOH e
- Letras G – L representando o ativador Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>;
- Números 1 a 12 para temperaturas de 80 °C e
- Números de 13 a 24 para temperaturas de 40 °C;

Tabela 16 – Estrutura dos traços adotados no estudo.

| Cód. | Prec. | CaO (%) | Ativador | Temp. Cura                       | Cód.  | Prec. | CaO (%) | Ativador | Temp. Cura |                                  |       |
|------|-------|---------|----------|----------------------------------|-------|-------|---------|----------|------------|----------------------------------|-------|
| A    | 1     | CX      | 10       | NaOH                             | 80 °C | A     | 13      | CX       | 10         | NaOH                             | 40 °C |
| B    | 2     | CX      | 0        | NaOH                             | 80 °C | B     | 14      | CX       | 0          | NaOH                             | 40 °C |
| C    | 3     | TAI     | 10       | NaOH                             | 80 °C | C     | 15      | TAI      | 10         | NaOH                             | 40 °C |
| D    | 4     | TAI     | 0        | NaOH                             | 80 °C | D     | 16      | TAI      | 0          | NaOH                             | 40 °C |
| E    | 5     | TIM     | 10       | NaOH                             | 80 °C | E     | 17      | TIM      | 10         | NaOH                             | 40 °C |
| F    | 6     | TIM     | 0        | NaOH                             | 80 °C | F     | 18      | TIM      | 0          | NaOH                             | 40 °C |
| G    | 7     | CX      | 10       | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | G     | 19      | CX       | 10         | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |
| H    | 8     | CX      | 0        | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | H     | 20      | CX       | 0          | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |
| I    | 9     | TAI     | 10       | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | I     | 21      | TAI      | 10         | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |
| J    | 10    | TAI     | 0        | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | J     | 22      | TAI      | 0          | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |
| K    | 11    | TIM     | 10       | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | K     | 23      | TIM      | 10         | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |
| L    | 12    | TIM     | 0        | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 80 °C | L     | 24      | TIM      | 0          | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 40 °C |

Fonte: da autora.

Além dos três tipos de precursores – CX, TAI e TIM – dois percentuais de adição de CaO – 0% e 10% - foram adotados. Ou seja, os traços podem ser divididos em quatro blocos similares, variando-se ativador, ou temperatura de cura: A1 a F6 (NaOH ,80 °C); G7 a L12 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 80 °C), A13 a F18 (NaOH ,40 °C) e G19

a L24 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 40 °C). Com as quatro estruturas de mistura elaboradas, foi possível investigar o comportamento das misturas quanto ao precursor, a ação do ativador, do CaO e da temperatura de cura frente as pastas no estado fresco e endurecido.

### **3.2.6 Produção, moldagem e cura das pastas ativadas por álcalis**

O preparo das soluções ativadoras para a produção das pastas foi dado pela mistura do NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$  e também do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  produzido, nas misturas que o compete, ambos nas proporções determinadas conforme os fatores de controles adotados. As soluções foram preparadas no dia anterior à mistura com o precursor, mantidas em sala climatizada ( $23 \pm 2$  °C,  $\approx 60\%$  UR), descansando, vedadas com filme plástico, a fim de manter a água da mistura, evitando a evaporação da mesma. Para fins de cuidado, as soluções preparadas foram dosadas em volume 10% superior ao necessário, sendo pesadas na quantidade correta, após agitação, no dia da moldagem. Mesmo procedimento foi realizado por Tchakoute et al. (2013a), Djobo et al. (2014) e Zhang et al. (2018b), Djobo et al., (2016c) e Conceição (2019).

As misturas contendo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  foram aquecidas até a temperatura de 80 °C, com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento e banho térmico, antes de serem misturadas com o precursor. Conceição (2019), Provis, Bernal (2014) e Rodríguez et al. (2013) observaram que a solução em temperatura ambiente apresenta uma elevada viscosidade, dificultando a mistura e reduzindo a trabalhabilidade das pastas produzidas, o que afeta o adensamento dos corpos de prova. Com isso, testes iniciais foram realizados a fim de observar mudanças no comportamento mecânico com soluções aquecidas. Os resultados induziram que as resistências mecânicas alcançadas com a solução aquecida foram melhores devido à redução de vazios e imperfeições de moldagens, encontrados em maior quantidade em misturas produzidas com a solução a temperatura ambiente. Com isso, o procedimento foi adotado.

Para as misturas contendo a adição de 10% de CaO, foi usado, como padrão, a mistura e agitação do mesmo com a solução de forma manual, com o auxílio de um bastão de vidro, por um minuto antes da inserção do precursor. Posteriormente os materiais foram misturadas por 10 minutos em um misturador mecânico, adaptado, com rotação de  $1.000 \pm 200$  RPM, com disco dispersor dentado, produzido em aço inox, de 40 mm de diâmetro e espessura de 1,5 mm.

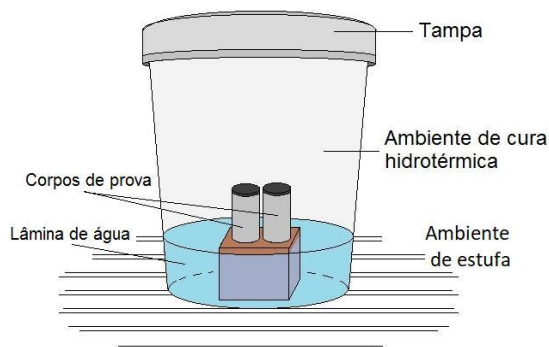


As misturas foram vazadas em formas cilíndricas de 17 x 40 mm, confeccionadas com tubos de policloreto de vinila clorado e tampos de EVA, previamente preparados com vaselina (desmoldante). A moldagem se deu de duas formas distintas, uma para cada tipo de ativador. Para misturas contendo somente NaOH, o adensamento foi realizado em duas camadas, preenchendo-se a forma até a metade do molde, dando-se batidas suaves da forma na bancada, com o intuito de reduzir possíveis vazios. O mesmo procedimento foi adotado para a segunda camada. Em função da trabalhabilidade alcançada, não houve a necessidade de adensamento. Já para as pastas produzidas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ , o adensamento também se deu em duas camadas, entretanto para cada, foi adicionado o adensamento com 10 golpes, com o uso de soquete adaptado, de 10 mm de diâmetro, com ponteira arredondada, produzido em aço inox, antes das suaves batidas na bancada. O procedimento foi adotado devido à redução da viscosidade das pastas, que gerava uma grande quantidade de vazios na moldagem dos corpos de prova.

Após, o conjunto (pasta + forma) foi vibrando por 5 minutos em chapa elétrica vibratória com o objetivo de retirar o ar aprisionado pela moldagem. As formas então moldadas e vibradas foram vedadas com plástico filme, impedindo a evaporação da água da mistura, e levadas a cura hidrotérmica. O procedimento moldagem condiz com os procedimentos adotados por Lemougna et al. (2014), Djobo et al., (2014), Lemougna et al. (2013) e Tchakoute et al. (2013b) e Conceição (2019).

A cura hidrotérmica foi descrita por Zuhua et al. (2009) e Provis (2018) como o procedimento mais adequado para misturas ativadas por álcalis, por gerar melhores propriedades mecânicas. Isso, pois, associa à temperatura, que atua como catalizador, e, ao mesmo tempo, mantém a umidade das pastas, evitando a formação de poros na matriz. O procedimento foi realizado em uma estufa por 24h nas temperaturas de cura determinadas nos fatores de controle ( $40 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para isso, foi utilizado um recipiente hermeticamente fechado, contendo água da rede pública no fundo e um suporte interno para manter os corpos de prova vedados fora da lâmina de água (Figura 38). Este procedimento também foi adotado similarmente por Zuhua et al. (2009), Zhang et al. (2014), Conceição (2019) e Longui et al. (2020).

Figura 38 – Representação da cura hidrotérmica.



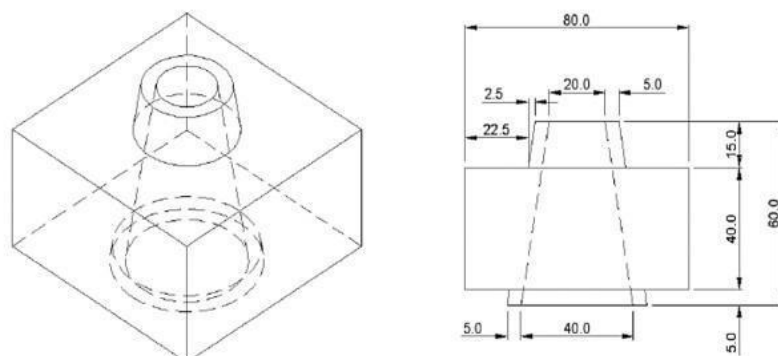
Fonte: da autora.

Após 24h os corpos de prova foram removidos da cura hidrotérmica, desmoldados e mantidos em cura de ambiente climatizado ( $23\pm 2$  °C e  $\approx 60\%$  UR) até a idade de rompimento. Durante o período estes não receberam nenhum outro processo de cura, permaneceram expostos em ambiente climatizado.

### 3.2.7 Teste de espalhamento da pasta

O ensaio de fluidez foi usado para a análise do comportamento das pastas no estado fresco. Suas propriedades alcançadas estão diretamente influenciadas pela composição químico-mineralógica do precursor e do tipo de ativador usado nas misturas. A fluidez, avaliada pelo espalhamento é um ensaio muito comum em concretos como os autoadensáveis, sendo considerado um parâmetro de aceitação dos concretos de cimento Portland. Na prática, a análise é realizada por meio do cone de Abrams, tipicamente utilizado para o ensaio de abatimento de tronco de cone (*slump test*) em concretos convencionais, medindo-se a abertura de espalhamento da massa do concreto com capacidade de fluir. Em pastas, o método foi adaptado ao método proposto por Kantro (1980). O ensaio é realizado por meio de um minicone, também chamado de mini-slump, com dimensões padronizadas, conforme apresentado na Figura 39.

Figura 39 – Representação da forma e dimensões do mini-slump para ensaio de fluidez em pastas.



Fonte: Monte (2003).

Para o ensaio as pastas foram misturadas obedecendo-se os procedimentos descritos no anterior e, antes de serem moldadas, foram ensaiadas quanto ao espalhamento. O cone, apoiado sobre uma base de vidro (ambos levemente umedecidos, em local plano), foi preenchido pela pasta em camada única e sem adensamento. Em seguida, a superfície do cone foi rasada para remoção do excesso de pasta, e a base de vidro limpa lateralmente, removendo todas as possíveis interferências do espalhamento. O cone foi então removido e a pasta, já espalhada sobre a base de vidro, medida. Para a técnica são usadas duas medidas de diâmetro a fim de realizar a média do espalhamento da massa da pasta.

### 3.2.8 Resistência Mecânica

As análises de resistência mecânica foram realizadas nas idades de 1, 7, 28 e 56 dias. Em função do baixo desvio padrão e coeficiente de variação alcançado com os testes prévios, visualizados na Tabela 14, com o uso de três corpos de prova por idade de ensaio, o procedimento foi adotado para o restante do estudo. O ensaio de resistência mecânica à compressão foi realizado em uma prensa MTS Landmark, com capacidade de carga de 2000 kgf, e velocidade de aplicação de carga de 0,008 mm/s. Para o ensaio de compressão, os corpos de prova foram retificados em lixa mecânica, de gramatura 80 com rotação de 1180 RPM. O ajuste fino final de acabamento da superfície foi realizado manualmente com lixa de gramatura 600.

### 3.2.9 Controle da eflorescência

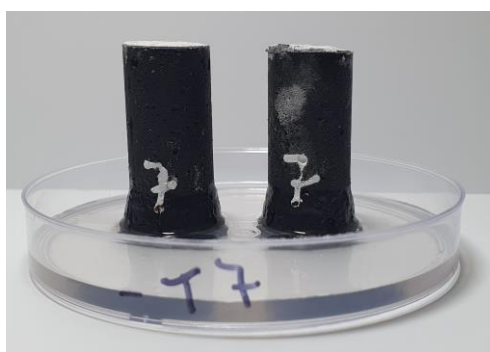
A floração esbranquiçada, também chamada de eflorescência é recorrente a lixiviação de álcalis livres em matrizes ativadas por álcalis devido ao uso e

concentração de ativadores alcalinos. Cátions de  $\text{Na}^+$ , não ligados quimicamente, são trazidos à superfície e, ao entrarem em contato com o  $\text{CO}_2$ , reagem formando depósitos de carbonatos. Este processo, por expelir somente cátions livres, não são vistos como uma forma de agressão à estrutura do gel formado, afetando mais o efeito estético. De modo geral, a eflorescência não causa alterações nas características das matrizes formadas, contudo, como a perda de álcalis pode afetar a resistência mecânica, devido à pressão de cristalização dos sais no interior dos poros da matriz, pode, assim, gerar danos estruturais (ZHANG et al., 2018a).

Autores como Zhang et al. (2018a) alegam que a eflorescência é um comportamento intrínseco de misturas geopoliméricas e não apenas uma probabilidade, isso pela elevada alcalinidade e mobilidade dos álcalis do meio de ativação. Entretanto, devido ao tipo de precursores adotados, que carregam em sua composição grande quantidade de material cristalino, é esperado que o fenômeno ocorra.

A análise foi adaptada do proposto por Zhang et al. (2014); Najafi, Allahverdi, Provis (2012); Kani, Allahverdi, Provis (2012) e Zhang et al. (2018a), que mantinham os corpos de prova em 40 ml de água, até que a água tenha evaporado por completo. Com isso, para a investigação da severidade da eflorescência, foram moldados dois corpos de prova de cada traço estudado. Com o intuito de induzir e acelerar o processo de formação da eflorescência, por meio da movimentação de álcalis na estrutura do poro, os corpos de prova foram colocados em contato com lâmina de 3 mm de água (Figura 40). A necessidade de ajuste de água, avaliado com o uso de paquímetro, foi realizada uma vez ao dia, mantendo-se padrão a lâmina em 3 mm. As análises foram realizadas em todas as misturas propostas no programa experimental.

Figura 40 – Representação gráfica da análise de eflorescência.



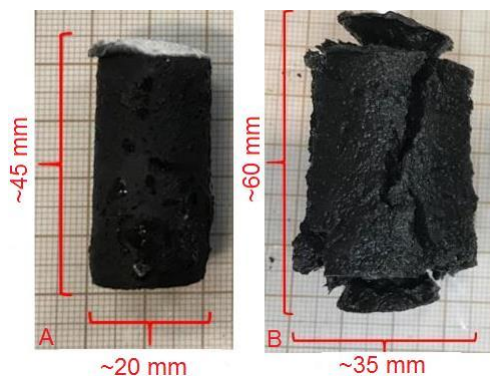
Fonte: da autora.

A análise foi realizada durante sete dias, iniciada aos 28 dias. A análise qualitativa de eflorescência foi realizada por meio de registro fotográfico, realizado diariamente, por até sete dias (dia zero até dia sete). Para isso, os corpos de prova foram removidos da lâmina de água, secos, na base com o auxílio de um pano umedecido. Logo após o registro fotográfico, os mesmos foram novamente imersos na lâmina de água. Com isso, foi possível investigar se o afloramento esbranquiçado apresenta maior relação com o tipo de rocha, tipo de ativador, assim como avaliar se o percentual de adição de CaO corrobora com a redução dos carbonatos gerados.

### 3.2.10 Consolidação da ativação alcalina

A expansibilidade de matrizes ativadas por álcalis não é uma forma de deterioração facilmente identificada pela literatura. Dentre os estudos sugeridos na literatura, Conceição (2019) identificou a perda de estabilidade das matrizes em contato com água (Figura 41) e, ao avaliar por termogravimetria e análise semi-quantitativa da estrutura estabelecida, foi identificada a lixiviação de grande parte do  $\text{Na}^+$  do sistema. De fato, é conhecido que, elevados conteúdos de sódio e também sílica, em matrizes de baixa reatividade tendem a formar produtos que não são associados a géis geopoliméricos, que apresentam estabilidade em água, ou ainda permanecerem livres no meio. Ou seja, ao imergir-se uma matriz ativada por álcalis, em água, e este solubilizar-se, é estabelecido que não houve a consolidação da geopolimerização. A formação de alguns destes géis foi prescrito por Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), Giannopoulou, Panias (2010), Redden, Neithalath (2014).

Figura 41 – Corpo de prova produzido com vidro vulcânico e ativado por  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  (A) apresentando deterioração após imergido em água por 24h (B).



Fonte: adaptado de Conceição (2019).

Com isso, a análise foi realizada com as misturas do estudo a fim de correlacionar a estabilidade com os produtos gerados, buscando identificar a presença de géis solúveis. Para isso, um corpo de prova de cada mistura foi moldado e envelhecido em cura ambiente (assim como os de eflorescência) até a idade de ensaio, aos 28 dias. Nesta, inicialmente foi pesado o corpo de prova para registro de massa inicial e então imergido em 60g de água, de rede pública, e mantido em ambiente climatizado por 24h.

Após 24h, as matrizes que se mantinham íntegras foram removidas da água com uso de uma pinça tenaz, sobrepostos a papel toalha e secas superficialmente. Os corpos de prova repousaram, então, por 30 minutos para que a água superficial, não absorvida pelo papel toalha (devido a possíveis irregularidades superficiais) pudesse escoar. Foram então pesados, a fim de obter-se a massa final. Cabe ressaltar que a análise somente foi realizada em matrizes que mantiveram sua integridade de estrutura, não se partindo e perdendo massa granular (lâminas e/ou pedaços) na água de imersão.

A água de imersão foi avaliada quanto ao pH, antes e após imersão. Estes podem contribuir com a identificação da lixiviação. A avaliação foi realizada em um medidor de pH de bancada, da marca TECNAL, com faixa de trabalho de 0 a 14, e precisão de  $\pm 0,001$ , previamente calibrado em pH 4 e pH 7 com tampão de calibração. Em função do corpo de prova não apresentar mesmo volume para todas as amostras, o dado pode ser apenas considerado a nível comparativo. A variação de volume foi gerada em função da retração da pasta ainda em condição de cura e optou-se por não nivelar o tamanho do CP para manter a matriz íntegra para análise, sem desconsiderar uma possível sedimentação e/ou afloramento de precursor e/ou solução.

### **3.2.11 Identificação de fases cristalinas por DRX**

A identificação as fases cristalinas remanescentes do precursor e as novas formadas foram identificadas por meio da difração de Raios-X. Com a análise foi possível identificar a presença e o tipo de géis estruturados com a ativação e realizar uma correlação ao encontrado na literatura de ativação de precursores naturais ativados com álcalis.

Para isso, foram preparadas aproximadamente dois gramas de pasta endurecida para análise a partir de corpos de prova rompidos na idade de 28 dias.

Logo após o rompimento, parte do corpo de prova rompido foi fragmentado e destorroado manualmente em almofariz de ágata. Com o intuito de interromper a reação, foi utilizado o procedimento de paralização da hidratação do cimento Portland, proposto por Winnefels, Schöler, Lothencach (2016), adaptado para misturas geopoliméricas. Com isso, o material foi destorroado no almofariz na presença do reagente analítico álcool Isopropílico P.A., da marca Química Mordena, até a granulometria (toque de talco, passante na #200) e até que o álcool estivesse evaporado por completo. O material foi, então, lavado com Éter Etilico (Éter Sulfúrico), da marca Synth, e levado à estufa após o Éter ter evaporado por completo, a 40 °C por 30 minutos. Posteriormente o material seco foi armazenado em recipiente vedado até a sua caracterização. Procedimento similar foi utilizado por Longui et al. (2016).

Para isso, foi utilizado um Difrátometro da marca PANalytical modelo EMPYREAN, com detector PIXcel3D-Medipix3 1x1, tubo Cu  $\alpha$ , 40 Kw e 40  $\mu\text{Å}$ , com fenda Soller 0,02 rad no feixe difratado. Os resultados do conjunto foram interpretados através do software X'pert HighScore Plus, utilizado as bases de dados COD 2016 e ICDD 2000 e ICDD 2004. As medidas foram interpretadas no intervalo de 2 a 90° ( $2\theta$ ) com incremento angular de 0,02° em  $2\theta$  e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### 3.3 QUANTITATIVO DE AMOSTRAS PRODUZIDAS

Na Tabela 17 são apresentados os quantitativos de material moldado.

Tabela 17 – Volume de corpos de prova para análises no estado endurecido.

| Ensaio (endurecido)           | Amostras |
|-------------------------------|----------|
| CP's Resistência à Compressão | 15       |
| CP's Expansibilidade          | 1        |
| CP's Eflorescência            | 2        |
| CP Reserva                    | 1        |
| CP's totais para cada mistura | 19       |
| CP's totais por precursor     | 152      |
| Total de CP's Moldados        | 456      |

Fonte: da autora.

No estudo foram produzidas, ao total, 24 pastas, e, com isso, foi utilizado 2880 kg de precursor, sendo 960 g de cada rocha estudada, 173,06 g de CaO, 578,083 g de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 583,80 g de NaOH e 853,149 g de água deionizada. Neste

quantitativo não estão sendo considerados os materiais utilizados para digestão das amostras, produção do ativador, assim como, para testes preliminares.



## 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir, serão apresentados os resultados da pesquisa. O capítulo foi dividido em itens a fim de auxiliar na compreensão de cada etapa estudada, buscando responder aos objetivos propostos. Ressalta-se que a escolha dos precursores, que envolve o objetivo específico A, foi abordada e discutida na Metodologia, no item 3.1.2 Rochas definidas no estudo.

### 4.1. AMOSTRAS DE MÃO E CARACTERIZAÇÃO PETRÓGRÁFICA

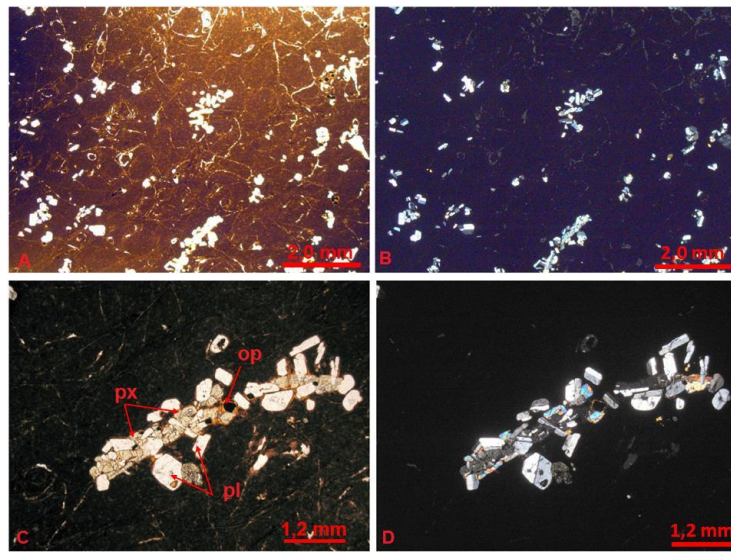
As rochas definidas apresentam textura diferenciada e com quantidade variável de vidro em sua composição. E, a partir de lâminas, não foi identificado indícios de devitrificação.

A rocha Caxias do Sul (CX), em amostra de mão, é de cor preta, com brilho vítreo e fratura conchoidal, indicando caráter vítreo e elevada acidez. A textura é afanítica (cristais < 1 mm que só podem ser observados com o uso de um microscópio) com grande presença de fratura perlítica. Estruturalmente, apresenta cavidades milimétricas não preenchidas.

Por caracterização petrográfica, Figura 42, com ampliação de sete (A e B) e 25 (C e D) vezes (luz natural e polarizada), a amostra CX apresenta textura hemicristalina com grande presença de fratura perlítica, composta por cristais de plagioclásio (pl), piroxênio (px) e minerais opacos (op). A presença de vidro é identificada pela coloração castanho escuro, detalhado na Figura 42(A) e preto na Figura 42(B), o que indica corresponder a uma grande parcela da amostra.

Figura 42 – Fotomicrografia apresentando uma textura hemicristalina com presença de vidro, fraturas e cristais de plagioclásio (pl), piroxênio (px) e opacos (op) da rocha

CX. Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B).  
Ampliação de 25 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D).



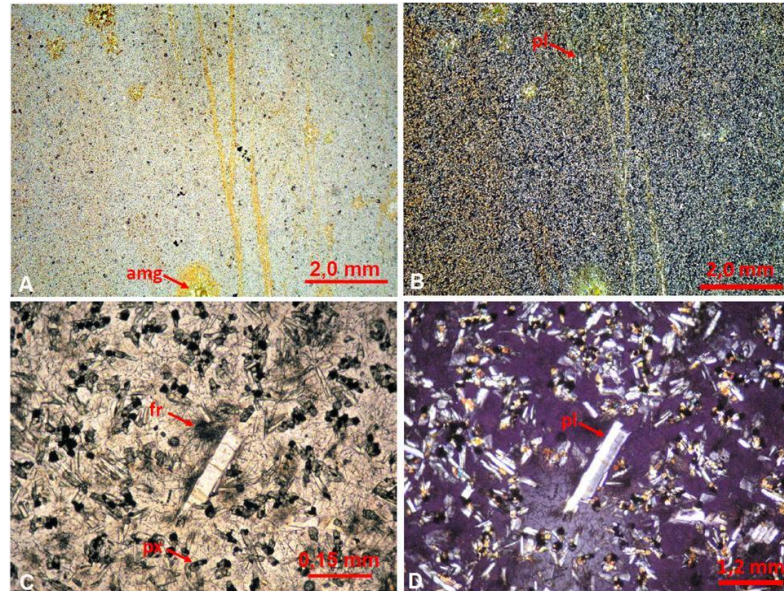
Fonte: da autora.

A partir da ampliação de 25 vezes (Figura 42 C) é possível observar, com maior precisão, as fraturas perlíticas (traços de cor castanho) no detalhe da matriz vítrea. Além disso, é indicado uma textura porfirítica com fenocristais de grãos finos com dimensão de até 1,2 mm (Figura 42 D). Esses são encontrados geralmente em glomeroporfíricos e eventualmente isolados (Figura 42 A e B), de plagioclásio, clinopiroxênio rosado, fracamente anisotrópico e minerais opacos. Quando se observa o vidro, é identificada a ausência de cristálitos, indicando a ausência de devitrificação, mas há presença de estruturas que podem ser fraturas.

A amostra de mão de Tainhas (TAI) que constitui uma rocha de fratura fresca indica uma coloração castanho claro, cor preta, brilho vítreo e de textura microporfirítica. Eventualmente, ocorrem cavidades (amígdalas- amg) preenchidas. Na fotomicrografia da Figura 43 é observada a presença de microfenocristais de plagioclásio, em geral isolados, de grãos finos e microfenocristais de minerais opacos, ambos com grãos inferiores a 0,5 mm. Os microfenocristais encontram-se em matriz vítrea à microcristalina, na presença de cristálitos de plagioclásio e de máficos. As cavidades (amg) observadas, na amostra de mão, apresentam-se como minerais verdes de baixa cristalinidade, sendo possivelmente argilomineral – clorita ou saponita.

Figura 43 – Fotomicrografia apresentando uma textura microporfirítica com a presença de microfenocristais de plagioclásio (pl), amígdalas (amg) e arranjos

fibrorradiados (fr) da rocha de Tainhas (TAI). Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B). Ampliação de 100 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D).



Fonte: da autora.

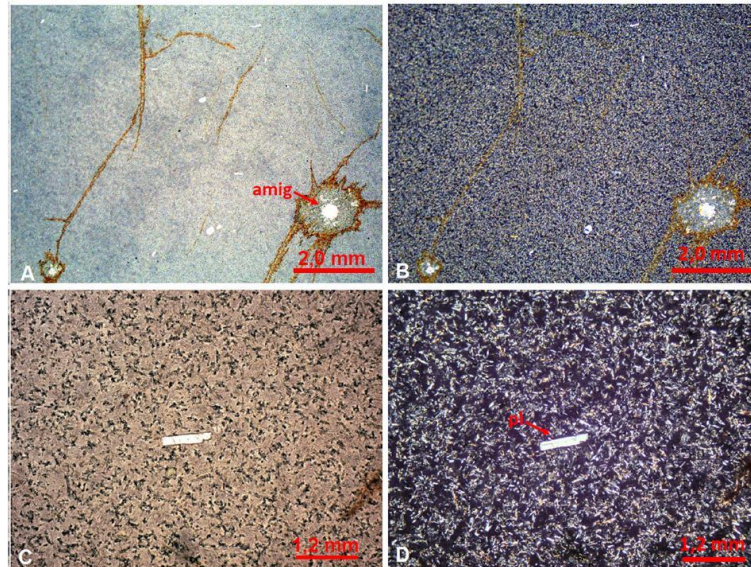
Na ampliação de 100 vezes (Figura 43 C e D), são observados microfenocristais de plagioclásio (pl) e uma matriz vítrea, rica em cristálitos de plagioclásio incolor (pl) e clinopiroxênio (px) globulares e prismas curtos de coloração esverdeada. Os cristálitos, por vezes, formam arranjos fibrorradiados (fr), conforme observados na Figura 43 C.

Já a amostra de mão de Timbé do Sul (TIM) apresenta coloração castanho-amarelada, na fratura natural, e cor preta e brilho vítreo, na fratura fresca. São observadas frequentes fraturas conchoidais, com presença de vesículas e de amígdalas milimétricas a centimétricas interconectadas, sendo as últimas preenchidas possivelmente por ágata, por calcedônia (quartzo criptocristalino) e por zeólitas.

Essa amostra, quando analisada microscopicamente, Figura 44, apresenta maior similaridade com a amostra TAI do que com a amostra CX. Possui textura microporfirítica, com a presença de raros microfenocristais de plagioclásio que ocorrem de forma isolada. A matriz é rica em cristálitos de plagioclásio e glóbulos de clinopiroxênio de cor esverdeada. As cavidades observadas na amostra de mão são preenchidas por minerais de sílica de baixa cristalinidade, possivelmente calcedônia.

Figura 44 – Fotomicrografia apresentando uma textura microporfirítica com rara presença de microfenocristais de plagioclásio (pl), amígdalas (amg) da rocha de

Timbé do Sul (TIM). Ampliação de sete vezes, luz polarizada plana (A) e luz polarizada cruzada (B). Ampliação de 25 vezes, luz polarizada plana (C) e luz polarizada cruzada (D).



Fonte: da autora.

Sendo assim, as rochas determinadas possuem características distintas, sendo a TAI e a TIM de maior similaridade, visível em amostra de mão, pois CX trata-se de uma feição do tipo *pichstone*. Nas amostras TAI e TIM, a matriz vítrea é turva devido à presença de microfenocristais. Já a amostra CX apresenta uma estrutura vítrea mais homogênea, possivelmente por se tratar de um *pichstone*. TIM apresenta uma matriz composta por microfenocristais, com percentual superior à amostra TAI, visível quando comparada às Figura 43B e Figura 47B. Contudo, em TIM, os cristais apresentam-se com dimensões inferiores a 0,15 mm, muito pequenos, o que pode ser estruturalmente interessante para a dissolução.

Todas as rochas são compostas por cristais de plagioclásio (pl), podendo ser de composição andesina ou labradorita, clinopiroxênios (px), ou ser augita ou pigeonita, com dimensões variadas, conforme amostra. Nos exemplares CX e TAI são encontrados minerais opacos, possivelmente ilmenita ou magnetita. Com relação à textura da matriz, é observado que CX apresenta maior proporção de vidro e cavidades milimétricas não preenchidas, assim como uma menor proporção de microfenocristais. Já TAI e TIM indicam maior proporção de cristálitos de plagioclásio e glóbulos de clinopiroxênios, inexistentes em CX, junto às cavidades maiores preenchidas por materiais de baixa cristalinidade, possivelmente argilominerais.

Todas as fotomicrografias apresentam-se como típicas rochas vulcânicas da formação Tipo Palmas. Análises similares são identificadas em estudos de Andrade et al. (2018), Nardy et al. (2011), Polo (2014) e Polo et al. (2017). A presença de possíveis argilominerais podem indicar indícios de devitrificação. Com base na caracterização levantada, presença de matiz vítrea e a não presença de devitrificação, as rochas foram dadas como aptas ao desenvolvimento do estudo.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS

A Tabela 18 indica os valores de D50, denominados diâmetro médio das partículas, obtidos a partir da cominuição das rochas em diferentes tempos de moagem. A amostra TAI foi analisada com maiores ciclos a fim de acompanhar a evolução da redução da faixa granulométrica ao longo do tempo. CX e TIM foram expostas a menos tempos de moagem e, posteriormente, foram comparados aos resultados obtidos com TAI. Foi constatado que, a partir da redução das amostras em britadores e posterior moinho de bolas, as rochas alcançaram uma granulometria com tamanho de partículas satisfatório para a ativação alcalina. Além disso, também se identificou que não se obtiveram reduções significativas do tamanho de partículas com períodos superiores à 2h, na qual se obteve D<sub>50</sub> de 4,63 µm para a rocha TAI.

Tabela 18 – Análise dos tempos de moagem das rochas naturais.

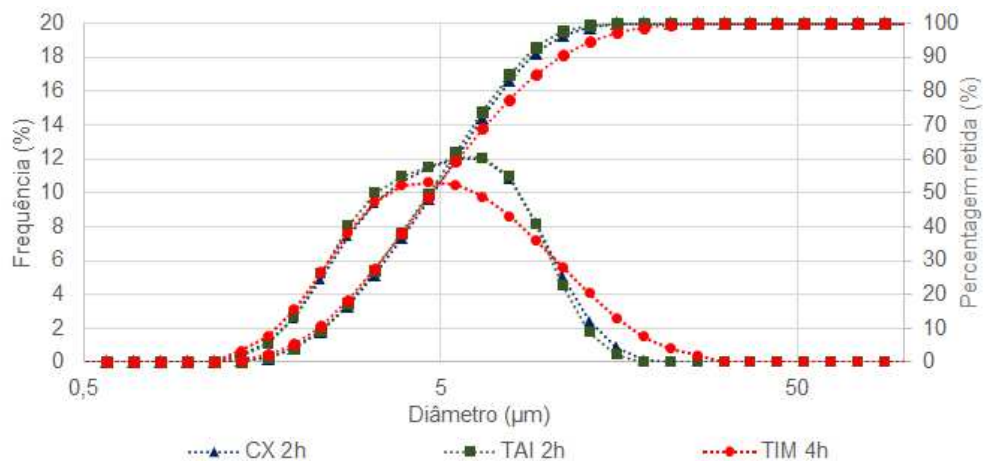
| Amostra | Tempo de moagem | D10 (µm) | D50 (µm) | D90 (µm) |
|---------|-----------------|----------|----------|----------|
| TAI     | 2h              | 2,352    | 4,63     | 8,58     |
|         | 4h30            | 2,082    | 4,37     | 9,36     |
|         | 6h              | 2,050    | 4,33     | 9,86     |
|         | 8h              | 1,984    | 4,15     | 9,52     |
|         | 10h             | 1,919    | 3,69     | 7,32     |
| CX      | 2h              | 2,365    | 4,75     | 8,95     |
|         | 4h              | 2,384    | 4,29     | 7,19     |
|         | 6h              | 2,371    | 3,93     | 5,81     |
| TIM     | 2h              | 2,400    | 5,36     | 12,70    |
|         | 4h              | 2,271    | 4,71     | 10,79    |
|         | 6h              | 2,179    | 4,31     | 8,57     |

Fonte: da autora.

As rochas CX e TAI apresentam comportamento similar quanto à redução granulométrica, atingindo D<sub>50</sub> de 4,75 e 4,63 µm respectivamente com 2h de moagem. Já TIM apresenta maior resistência à redução do tamanho das partículas,

possivelmente devido às características dos minerais que compõem a rocha (e possivelmente suas proporções), o que levou a valor  $D_{50}$  de  $5,36 \mu\text{m}$  para mesmo tempo de análise. Sendo assim, tempos de 2h foram padronizados para CX e TAI, enquanto o tempo de 4h foi definido e padronizado para TIM. Com isso, ambas as rochas alcançam diâmetro médio de partícula inferior a  $5 \mu\text{m}$ , variando de  $4,63$  a  $4,75 \mu\text{m}$ . A Figura 45 mostra as curvas de composição granulométrica dos precursores para os tempos de moagem padronizados, com ambos os precursores passantes na peneira #325.

Figura 45 – Plotagem da composição granulométrica padronizada para os precursores com tempos de moagem de 2h para CX e TAI e 4h para TIM.



Fonte: da autora.

A partir da Figura 45, é visto que CX e TAI apresentam, além de  $D_{50}$ , sua distribuição granulométrica para todos os tamanhos de grãos também similares, sendo CX levemente mais fina na fração mais grossa. Já a amostra TIM apresenta granulometria similar a CX e TAI na composição mais fina, até aproximadamente  $D_{50}$ , e, para a fração mais grossa, apresenta-se com finura mais expressiva.

Estudos de Barrie et al. (2015) e Conceição (2019), ambos com vidros vulcânicos, utilizaram  $D_{50}$  de  $10 \mu\text{m}$  e  $5,22 \mu\text{m}$ , respectivamente, e alcançaram resultados de resistência mecânica satisfatória, com  $180 \text{ MPa}$  em misturas de Conceição (2019). Ou seja, para ambos, o tamanho de grão e a distribuição granulométrica utilizados não se apresentaram como fatores que interferiram na ativação alcalina. Assim, é possível ativar alcalinamente precursores com dimensão média de grãos na faixa de  $10 \mu\text{m}$ . Embora o comportamento mecânico obtido no estudo de Barrie et al. (2015) não tenha obtido resistências mecânicas próximas às

obtidas por Conceição (2019), esse fato aparenta relação maior com os fatores de controle e composição das misturas escolhidas pelos autores, do que com o tamanho das partículas. Considerando-se os tempos selecionados e faixa granulométrica alcançada, inferior aos utilizados pelos autores, é esperado que a finura definida no estudo atue positivamente à ativação alcalina.

Para as demais análises de caracterização dos precursores, o material foi moído conforme tempos determinados e encontra-se com grãos passantes na peneira de # 325. Em função do peneiramento, alguns cristais de maior dureza que acabaram não se fragmentando em partículas passantes na #325 podem ter permanecido retidos na peneira e, com isso, a caracterização a seguir pode não representar a realidade da rocha bruta. Contudo, as análises foram realizadas com o material passante, uma vez que, na condição de uso, essa seria a real característica do precursor.

#### 4.2.1 Caracterização física

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de área superficial específica, realizados pelo método de BET, e massa específica das partículas, correspondentes às propriedades físicas de tamanho de grão, de energia de superfície e da porosidade dos precursores. Isso indica que não há relação entre ambos os resultados. Quanto às análises de BET, é identificado que o precursor CX apresenta menor área de superfície específica do que os demais precursores. TAI, embora com composição granulométrica praticamente idêntica a CX, apresenta valor duas vezes superior (4,26 m<sup>2</sup>/g). Ou seja, embora a distribuição granulométrica seja similar, pode-se considerar que a estrutura dos grãos é distinta para ambas as amostras, propondo que TAI apresente um grão com porosidade e/ou de superfície mais rugosa que CX. Isso, pois BET avalia a área de superfície específica interna e externa, e não apenas a área de superfície externa das partículas, como uma análise de Blaine, por exemplo.

Tabela 19 – Área de superfície específica e massa específica das rochas após beneficiamento e peneiramento (passante na #325).

| Material | D50  | Área de superfície esp. (m <sup>2</sup> /g) | Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|------|---|---------------------------------------|
| CX       | 4,75 | 2.1025 ± 0,0023                             | 2,4872 ± 0,0013                       |
| TAI      | 4,63 | 4.2652 ± 0,0018                             | 2,5072 ± 0,0019                       |
| TIM      | 4,71 | 3.0687 ± 0,0019                             | 2,5168 ± 0,0014                       |

Fonte: da autora.

Quanto à massa específica, TIM alcançou 2,51 g/m<sup>3</sup>, superior às demais, mesmo com dimensão de grãos superior a TAI. Isso indica que os minerais que compõem a maior fração do precursor TIM apresentam maior densidade. Mesmo assim, é identificada similaridade entre os resultados obtidos e pode-se indicar que a relação de massa específica acompanha a massa de microfenocristais existentes na rocha, superiores para TIM, seguidos por TAI e CX respectivamente. Ou seja, pode haver uma relação de massa específica do precursor com a sua proporção de microfenocristais, seja por densidade do mineral ou por quantidade.

A caracterização física – área superficial específica, massa específica e composição granulométrica – é uma análise que pode auxiliar na compreensão do comportamento das pastas ativadas por álcalis no estado fresco, e do comportamento mecânico no estado endurecido. Autores como Ndjock, Elimbi e Cyr (2017), Tchakoute et al. (2013a), Tchakoute et al. (2013b) e Djobo et al. (2016c) alegam que, quanto maior a finura e área de superfície dos grãos, melhores são os resultados de resistências mecânicas devido à maior facilidade de dissolução da partícula na ativação alcalina.

#### 4.2.2 Caracterização química por FRX

Mesmo com características físicas distintas, visível em amostra de mão, (CX *versus* TAI e TIM), foi identificada similaridade entre os percentuais dos elementos que compõem as rochas. Na Tabela 20 são expressos os resultados da análise química semiquantitativa de ambos os precursores em que se observa que as rochas brutas apresentam percentual de SiO<sub>2</sub> na faixa dos 64 a 65% e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13 por cento. A soma de ambos os elementos, para todos os precursores, indica ser superior a 75% do total do precursor. Quantidades de CaO e MgO, possíveis modificadores de rede, também são encontrados presentes com percentuais variando de 3,6 a 4,13% de CaO e 0,53 a 1,12 de MgO. Esses, embora em pequenas proporções, podem se ligar quimicamente para a formação de produtos ativados por álcalis. Elementos com percentuais em proporção de ppm não foram apresentados.

Tabela 20 – Análise semiquantitativa das rochas brutas com partículas passantes na peneira #325.

| Elementos | CX (%) | TAI (%) | TIM (%) |
|-----------|--------|---------|---------|
|-----------|--------|---------|---------|



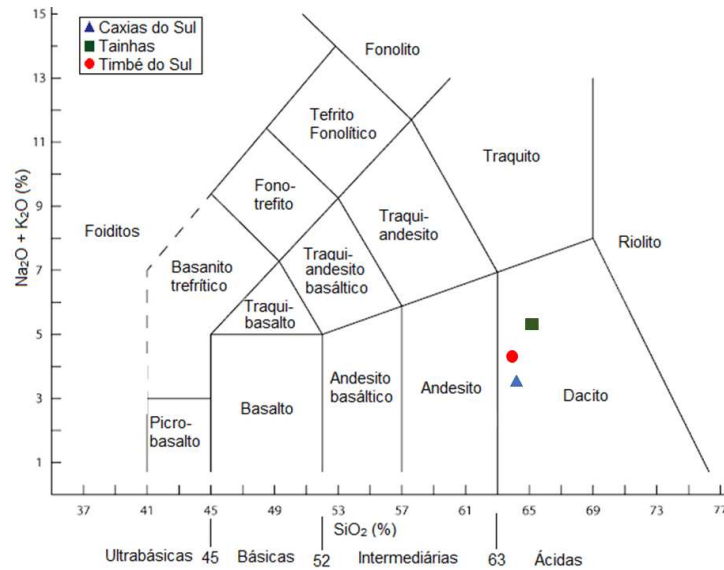
|                                |       |       |        |
|--------------------------------|-------|-------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64,25 | 65,09 | 64,16  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,21 | 13,77 | 13,33  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,49  | 6,19  | 6,55   |
| K <sub>2</sub> O               | 2,85  | 3,77  | 4,12   |
| CaO                            | 4,13  | 3,60  | 3,73   |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,12  | 0,97  | 1,01   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,82  | 1,56  | 0,22   |
| MgO                            | 1,12  | 0,66  | 0,53   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,24  | 0,27  | 0,25   |
| MnO                            | 0,12  | -     | 0,10   |
| LOI                            | 4,35  | 3,75  | 6,03   |
| Total                          | 99,70 | 99,64 | 100,03 |

Fonte: da autora.

Comparando-se os resultados aos dados pré-obtidos na literatura (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente) – CX 63,4% e 12,9% (CONCEIÇÃO, 2019), TAI 67,6% e 12,6% (ANDRADE et al., 2018 e POLO, 2014) – é visto que as composições químicas obtidas indicam percentuais inferiores quanto à composição de SiO<sub>2</sub> e superiores para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mesmo assim, vale salientar que as análises foram realizadas com partículas passantes na peneira # 325, e, com isso, pode haver grãos retidos que distinguem a caracterização realizada com a real composição química das rochas brutas. Além disso, diferenças são normais e aceitas quando se trata de rochas naturais justamente por corresponderem a formações a partir de processos naturais, influenciados pelas condições do meio no momento de sua formação.

Os valores obtidos estão de acordo com o esperado para caracterização dos precursores para o estudo. Geologicamente, ambas as rochas podem ser consideradas pertencentes ao grupo Tipo Palmas, com baixo TiO<sub>2</sub>, com teores < 2%, o que condiz com os estudos de Peate, Hawkesworth, Mantovani (1992), Nardy, Machado, Oliveira (2008), e Polo (2014). A fração volátil (LOI), que corresponde ao conteúdo de água, de minerais de argila ou de matéria orgânica da amostra (TCHAKOUTÉ et al., 2015; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; DJOBO et al., 2017; ANDRADE et al., 2018), é maior para a amostra TIM. Na Figura 46 é representado o diagrama de TAS (Total-Álcali *versus* Sílica) com a classificação dos precursores quanto ao tipo de rocha eruptiva. Com isso, é obtido que ambas as amostras se enquadram como dacitos, sendo TAI mais rica em SiO<sub>2</sub> e em álcalis.

Figura 46 –Diagrama de TAS – SiO<sub>2</sub> *versus* álcalis (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) – com a plotagem das rochas adotadas no estudo.



Fonte: da autora.

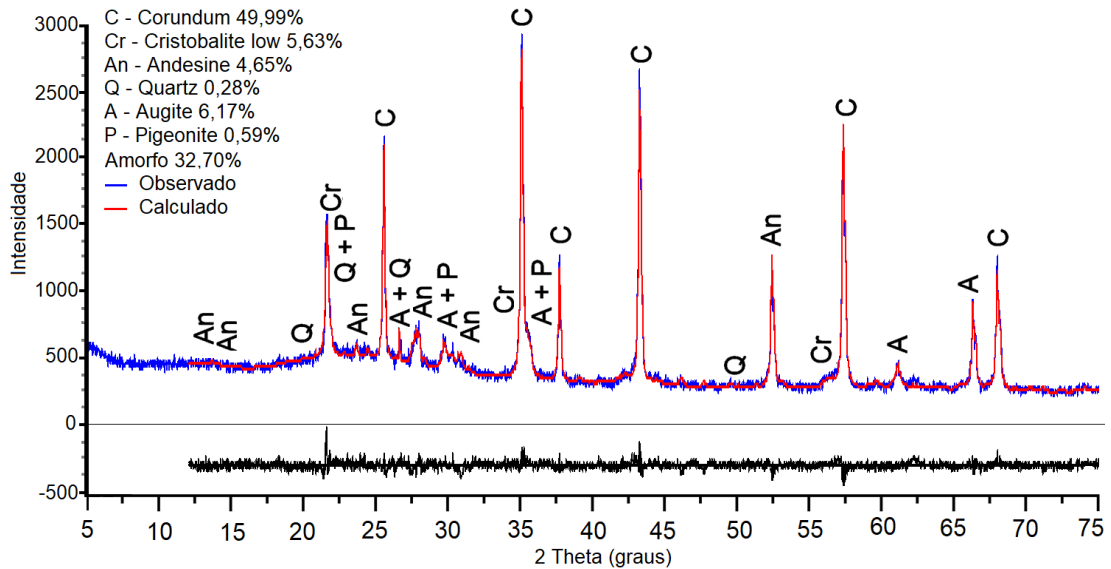
Baseado na classificação, indicando pertencer à formação ácida da PMP, ainda não é possível afirmar o real potencial das rochas para a ativação alcalina. Isso, pois a caracterização apresentada, até este ponto, corresponde à fração total da rocha, considerando proporções cristalinas e amorfas. E, a partir da caracterização por lâmina, é identificada a presença de plagioclásio (andesina ou labradorita), de clinopiroxênios (augita ou pigeonita) e minerais opacos (ilmetita ou magnetita), todos elementos cristalinos carregados de elementos Si e Al em sua composição. Sendo assim, é necessário averiguar a proporção desses na estrutura amorfa.

#### 4.2.3 Caracterização química por DRX e refinamento por método de Rietveld

As amostras foram também caracterizadas por meio da análise de DRX associado ao refinamento de Rietveld. Com os resultados, as objeções implantadas, na análise petrográfica, em lâmina delgada, são resolvidas e também quantificadas. Os dados referentes a análise podem ser encontrados na íntegra no Apêndice C.

Para a caracterização do precursor CX, pelas técnicas propostas, foi utilizado 50,01% de amostra e 49,99% de padrão interno Corundum ( $Al_2O_3$ ). Na análise qualitativa, foram identificadas cinco fases cristalinas: andesina, quartzo, augita, pigeonita e cristobalita low. Foi também identificado a presença de Corundum, utilizado na análise como padrão interno. A caracterização da amostra é indicada na Figura 47.

Figura 47 – Difratograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra CX.



Fonte: da autora.

Baseado na análise qualitativa, foi processado o refinamento de Rietveld, com  $GOF = 1,19$ ,  $R_{exp} = 5,02$  e  $R_{wp} = 6,00$  (grandezas que atribuem o fator de qualidade do ajuste do refinamento). Os resultados são apresentados na Tabela 21. O percentual da fração amorfa que corresponde à parcela vítrea da amostra é de 65,40% para CX. Cristais como augita, cristobalita low e andesina representam a maior parcela cristalina do precursor. A pigeonita e, principalmente, o quartzo foram obtidos em menor percentual, sendo a soma deles inferior a 2% do total da amostra.

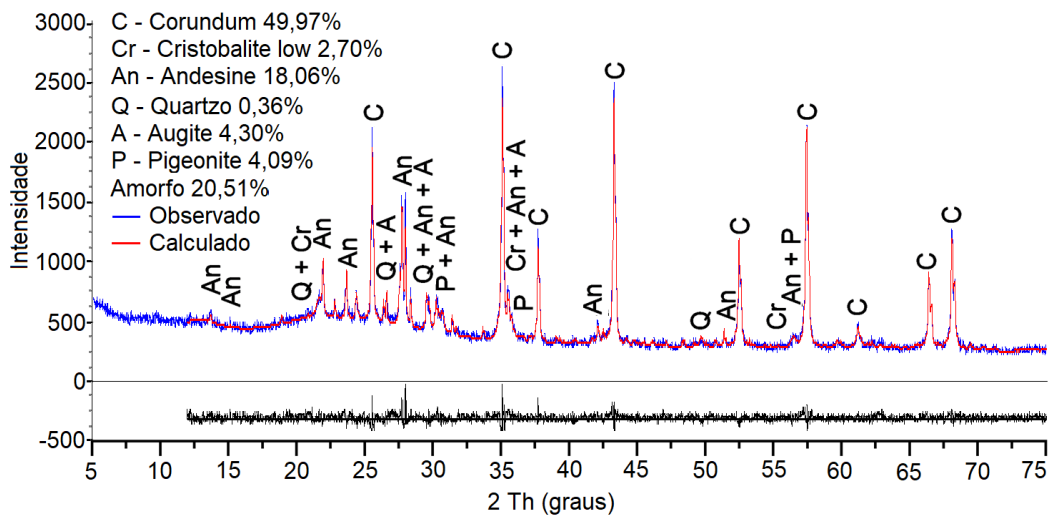
Tabela 21 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra CX.

| Fase             | % Rietveld | % em peso de adição | % em peso com adição de padrão | % em peso original da rocha |
|------------------|------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Corundum         | 74,284     | 49,990              | 49,990                         | 0,00                        |
| Andesina         | 6,903      | -                   | 4,645                          | 9,289                       |
| Quartzo          | 0,410      | -                   | 0,276                          | 0,552                       |
| Augita           | 9,167      | -                   | 6,169                          | 12,335                      |
| Pigeonita        | 0,877      | -                   | 0,590                          | 1,180                       |
| Cristobalita low | 8,359      | -                   | 5,625                          | 11,248                      |
| Amorfo           | -          | -                   | 32,705                         | 65,400                      |

Fonte: da autora.

Para a análise qualitativa da amostra TAI, foram utilizados 50,01% de amostra + 49,99% de padrão interno Corundum. Similarmente ao obtido no precursor CX, foram identificadas as mesmas cinco fases cristalinas: andesina, quartzo, augita, pigeonita e cristobalita low, além da fase amorfa e do padrão Corundum. A Figura 48 apresenta o difratograma da amostra TAI, com os picos cristalinos correspondentes à caracterização quantitativa por refinamento de Rietveld.

Figura 48 – Difratograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra TAI.



Fonte: da autora.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados da análise quantitativa, porcentagem em peso original, obtida pelo refinamento de Rietveld da amostra TAI. Para os resultados alcançados, obtêm-se  $GOF = 1,17$ ,  $R_{exp} = 4,99$  e  $R_{wp} = 5,84$  como grandezas de fator de qualidade do ajuste do refinamento. Foi obtido um percentual de 41% da fração amorfa do precursor, inferior ao obtido na amostra CX. Com isso, é estimado que a amostra TAI apresente maior parcela de cristais de plagioclásio que a amostra CX, que corresponde a cristais de andesina.

Tabela 22 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra TAI.

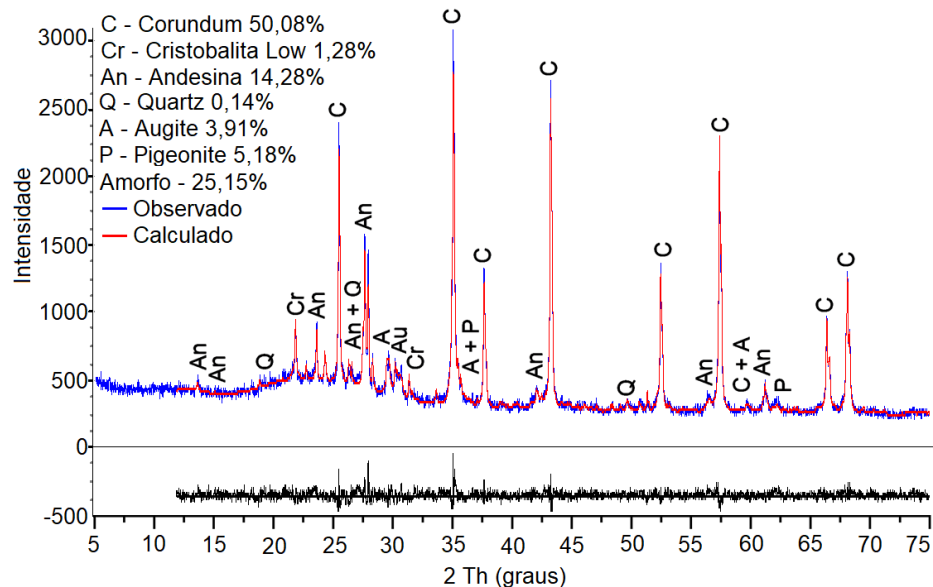
| Fase             | % Rietveld | % em peso de adição | % em peso com adição de padrão | % em peso original da rocha |
|------------------|------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Corundum         | 62,865     | 49,970              | 49,970                         | 0,00                        |
| Andesina         | 22,724     | -                   | 18,063                         | 36,104                      |
| Quartzo          | 0,458      | -                   | 0,364                          | 0,728                       |
| Augita           | 5,414      | -                   | 4,303                          | 8,601                       |
| Pigeonita        | 5,140      | -                   | 4,086                          | 8,167                       |
| Cristobalita low | 3,398      | -                   | 2,701                          | 5,399                       |

|        |   |   |        |        |
|--------|---|---|--------|--------|
| Amorfo | - | - | 20,510 | 41,000 |
|--------|---|---|--------|--------|

Fonte: da autora.

Por fim, na Figura 49 é apresentado o difratograma da análise qualitativa com refinamento de Rietveld da amostra TIM. Para a análise, foram utilizados 49,52% de amostra e 50,08% de padrão Corundum. Também foram identificadas cinco fases cristalinas, além da fase amorfa e do padrão Corundum. Igualmente às demais amostras, as fases cristalinas identificadas são andesina, quartzo, augita, pigeonita e cristobalita.

Figura 49 – Difratograma de DRX com refinamento de Rietveld da amostra TIM.



Fonte: da autora.

No refinamento de Rietveld, para a amostra TIM, obtêm-se um GOF = 1,18,  $R_{exp} = 5,08$  e  $R_{wp} = 6,00$ . O percentual amorfo identificado foi de 50,38%, sendo superior a amostra TAI, porém, inferior à amostra CX. Foram identificados maiores percentuais de cristais de andesina, assim como em TAI, mas em quantidade inferior de pigeonita. A Tabela 23 apresenta os percentuais, em peso, originais da amostra.

Tabela 23 – Percentuais de fase da amostra original e com padrão para refinamento de Rietveld da amostra TIM.

| Fase     | % Rietveld | % em peso de adição | % em peso com adição de padrão | % em peso original da rocha |
|----------|------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Corundum | 66,906     | 50,080              | 50,080                         | 0,000                       |
| Andesina | 19,075     | -                   | 14,278                         | 28,601                      |
| Quartzo  | 0,193      | -                   | 0,144                          | 0,289                       |

|                    |       |   |        |        |
|--------------------|-------|---|--------|--------|
| Augita             | 5,220 | - | 3,907  | 7,827  |
| Pigeonita          | 6,921 | - | 5,180  | 10,377 |
| Cristobalita (low) | 1,686 | - | 1,262  | 2,528  |
| Amorfo             | -     | - | 25,148 | 50,380 |

Fonte: da autora.

Comparando-se os três precursores, foi observado que, embora as fases cristalinas encontradas sejam as mesmas, o percentual correspondente de cada fase é distinto. As amostras TAI e TIM apresentam maior similaridade, com maior proporção de plagioclásio do tipo andesina (36,10% e 29,60%, respectivamente), de sistema cristalino triclinico, compreendendo elementos como Al, Ca, Na, O e Si (MINDAT<sup>1</sup>, 2021). Trata-se da fonte abundante em CaO. Pode ser considerado o elemento de maior influência para os resultados de BET (Tabela 19), uma vez que seus percentuais acompanham a análise, sendo superiores para TAI, seguidos por TIM e CX respectivamente.

Por vez, a amostra CX indica maior composição amorfa (65,40%), o que pode representar maior quantidade de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma amorfa no precursor. Com relação à base cristalina, CX apresenta maior proporção de augita (12,33%), um mineral do grupo dos piroxênios, subgrupo clinopiroxênios, que apresenta um sistema cristalino monoclinico, conduzindo elementos como Ca, Fe, Mg, O e Si (MINDAT, 2021). Também apresenta uma proporção similar de cristobalita low (11,25%), um polimorfo de sílica, que possui sistema cristalino tetragonal, composta por elementos Si e O. A cristobalita low é normalmente encontrada como cristais em cavidades que se originaram a partir da presença de vapor no resfriamento da rocha, ou esferulitos em obsidianas, apresentando-se como produto de devitrificação (MINDAT, 2021; ANDRADE et al., 2018; POLO, 2014). Com isso, pode corresponder ao material encontrado nas cavidades de TAI e TIM e uma possível devitrificação, não observada por fotomicrografia na amostra CX, porém identificada a partir de estudos de Andrade et al. (2018), Polo (2014), Polo et al. (2018) e Koppe et al. (2017).

A pigeonita pertencente ao grupo dos piroxênios, subgrupo clinopiroxênios, um mineral com sistema cristalino monoclinico, com presença de elementos de Ca, Fe, Mg, O e Si, apresenta-se presente em maior proporção nas amostras TAI (8,17%) e TIM (10,38%). Esse cristal pode corresponder aos cristalitos, presentes em ambas as amostras. Já o quartzo, o mineral mais comumente encontrado na crosta terrestre, representa menor fração (inferior a 1%) em todos os precursores. Pode corresponder

<sup>1</sup> MINDAT corresponde ao maior banco de dados mineralógicos online.

à calcedônia, que é formada por SiO<sub>2</sub> e outras pequenas quantidades de polimorfos, encontradas nas cavidades, junto à cristobalita identificada. Todos os minerais encontrados possuem SiO<sub>2</sub> em sua composição, entretanto, somente a andesina apresenta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como elemento comum. Mesmo assim, minerais, como quartzo, augita e cristobalita low, podem conter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como impureza.

#### 4.2.4 Análise da fração reativa das rochas vulcânicas

A partir das análises semiquantitativas das rochas naturais e do conhecimento da fração amorfa de cada precursor, foi realizada a verificação da composição da fração reativa à ativação alcalina (fase amorfa) correspondente à cada precursor. A técnica que envolve a digestão da rocha bruta com posterior análise de FRX foi realizada com o intuito de identificar a proporção cristalina dos óxidos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Tabela 24 é apresentada a análise química, por FRX, das amostras após processo de digestão, correspondendo à composição unicamente cristalina do precursor (a fração amorfa fica retida na solução após digestão em ambiente alcalino). Na apresentação dos dados químicos da Tabela 24, os valores iguais e inferiores a 0,09% não foram apresentados a fim de facilitar a leitura.

Tabela 24 – Caracterização química dos precursores após digestão alcalina.

| Elementos                      | CX (%) | TAI (%) | TIM (%) |
|--------------------------------|--------|---------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 47,40  | 45,33   | 50,85   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,05  | 15,27   | 16,37   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,25  | 16,00   | 14,87   |
| K <sub>2</sub> O               | 1,61   | 1,22    | 2,14    |
| CaO                            | 9,76   | 9,33    | 8,26    |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,38   | 2,14    | 2,03    |
| MgO                            | 3,69   | 2,52    | 2,56    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,01   | 1,00    | 1,04    |
| Cl                             | 0,16   | 0,11    | 0,12    |
| MnO                            | 0,27   | 0,28    | 0,26    |
| NiO                            | -      | 0,56    | 0,11    |
| RbO                            | 0,16   | -       | -       |
| SrO                            | 0,47   | -       | -       |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,13   | -       | -       |
| ZrO <sub>2</sub>               | -      | -       | 0,33    |

|       |        |       |       |
|-------|--------|-------|-------|
| LOI   | 3,02   | 5,99  | 0,90  |
| Total | 100,34 | 99,75 | 99,84 |

Fonte: da autora.

Correlacionando-se os dados da Tabela 24 a Tabela 20, é identificado que, na digestão alcalina, parte dos elementos são dissolvidos, enquanto outros se mantêm íntegros, indicando caráter cristalino. A integridade é observada com a identificação de elementos que apresentam percentual na composição da rocha digerida superior a amostra natural, indicando que esses não se encontram na forma amorfa, somente cristalina. Esses elementos, provindos das fases minerais cristalinas, permanecem inativos, ou podem ser apenas parcialmente ativados ao longo do tempo em ambiente alcalino. Sendo assim, a proporção de elementos essenciais à ativação alcalina, como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando encontrados em fase cristalina, não indicam participar da polimerização da rede geopoliméricas, tornando-se possivelmente inertes, atuando simplesmente como enchimento em misturas do ligante. Esse comportamento é observado em estudos com precursores de resíduos de construção ou cerâmicas de argilas vermelhas, conforme estudado por Keppert et al. (2018). Mesmo assim, é indicado que parte do material cristalino pode participar da ativação ao longo do envelhecimento do ligante, porém, estudos específicos devem ser realizados para comprovar tal hipótese.

Como resultado da digestão, quanto à composição de  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é identificado que TIM apresenta a maior composição de  $\text{SiO}_2$  na forma cristalina, seguido por CX e TAI. Quanto ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TIM também indica maior fase cristalina, seguida por TAI e CX, respectivamente. Ou seja, o precursor TIM apresenta menor fase dos elementos disponíveis à ativação alcalina dissolvidos, indicando que a maior desses elementos encontram-se no precursor de forma cristalina. Contudo, isso não classifica que TIM seja a rocha com menor potencial para a ativação alcalina, uma vez que o percentual de cada elemento na rocha natural não é equivalente para todas as rochas, assim como o teor de amorfo determinado por Rietveld.

Para isso, os resultados obtidos na digestão alcalina foram associados ao refinamento de Rietveld das amostras naturais, a partir da Equação 1, e, então, determinado o percentual dos elementos na fração amorfa. Os valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na forma amorfa, para cada precursor, são apresentados na Tabela 25. O mesmo cálculo foi realizado para o  $\text{CaO}$ , em que se identificou que toda a fração do elemento é cristalina para ambas as rochas. O resultado é atrelado aos conteúdos de



CaO, apresentados nas Tabela 20 e Tabela 24, em que se identifica que, após a digestão alcalina, o percentual de CaO é superior para as amostras digeridas do que para as amostras dos precursores naturais.

Tabela 25 – Quantificação da fração reativa, passíveis de ativação alcalina, dos precursores do estudo.

| Material | Fase amorfa (%) | SiO <sub>2</sub> amorfo (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorfo (%) | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Razão Molar) |
|----------|-----------------|-----------------------------|---|--|
| CX       | 65,40           | 47,85                       | 8,70                                      | 9,34   |
| TAI      | 41,00           | 38,34                       | 4,76                                      | 13,66  |
| TIM      | 50,38           | 38,93                       | 5,21                                      | 12,69  |

Fonte: da autora.

Baseado nos resultados, o precursor CX indica uma maior proporção de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma amorfa, apresentando-se como a rocha de maior potencial, entre as rochas determinadas para o estudo, à ativação alcalina. As amostras TAI e TIM, embora com fase amorfa distinta, superior para TIM, apresentam valores finais elementares de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passíveis à ativação similares, o que pode indicar semelhança de propriedades a serem obtidas a partir da ativação. A partir do exposto, é comprovada a importância de se quantificar não somente a composição química do precursor, mas também as fases elementares amorfas envolvidas na ativação alcalina. Os dados indicam que possíveis precursores, que podem ser vistos como pouco atrativos à ativação, como a rocha TAI, podem apresentar desempenho mais satisfatório que outros com maior fase amorfa, como a rocha TIM.

Sendo assim, as proporções molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as rochas do presente estudo correspondem a 9,34, para CX, 13,66, para TAI, e 12,69, para TIM. Maiores valores são obtidos com TAI e TIM, devido à baixa proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo, sendo aproximadamente 55% e 60% inferior para TAI e TIM, respectivamente, quando comparado a CX. Referentes às RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que são recomendados valores inferiores a quatro para a ativação alcalina (LEMOUGNA et al., 2013; LEMOUGNA et al., 2014; REN et al., 2015; SAGOE-CRENTSIL e De SILVA, 2015; NDJOCK, ELIMBI, CYR, 2017; WAN et al., 2017; LAHOTI, et al., 2017; ROBAYO-SALAZAR e GUTIERREZ, 2018), é observado que os valores alcançados com os precursores não apresentam potencial satisfatório. O resultado parece ser representativo (similar) para as rochas do vulcanismo ácido da PMP.

Os elevados valores de RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançados são associados à baixa proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passível de ativação, o que significa uma menor proporção de Al<sup>3+</sup>

na polimerização. Como consequência, redes fracamente formadas podem ser obtidas, que levam a um comportamento mecânico pobre, assim como uma durabilidade duvidosa.

Com base nisso, é plausível que, ao se submeter às rochas do presente estudo a um processo de ativação alcalina sem fornecer uma fonte alternativa de  $Al^{3+}$ , ou outro modificador de rede, não se adquira resultados satisfatórios quanto ao comportamento mecânico e, até mesmo, à consolidação da geopolimerização. A falta de espécies de  $Al^{3+}$  impede que a polimerização ocorra, ou induz a formação de outros géis, conforme composição do precursor. Esse efeito foi visualizado por Buchwald, Oesterheld, Hilbig (2010), onde os autores obtiveram a formação do gel de silicato de sódio amorfo a partir de precursores com  $RM\ SiO_2/Al_2O_3 > 6$ , em vez de um gel geopolimérico. Giannopoulou, Panias (2010) e Redden, Neithalath (2014) também indicam a formação do mesmo gel para razões molares obtidas com baixa proporção de modificadores de rede disponíveis no precursor.

#### 4.3 ESTRUTURA DOS TRAÇOS DE ESTUDO

Com a baixa proporção de  $Al_2O_3$  reativo, optou-se por trabalhar com a adição de CaO. A estrutura dos traços foi determinada conforme fatores de controle descritos na Tabela 15, considerando-se as quatro estruturas mencionadas no item “3.2.5 Modelos de dosagem” – dois tipos de ativadores, duas temperaturas de cura e adição de CaO. Na Tabela 26 são apresentados os quantitativos de materiais de cada mistura. Cada traço foi produzido em duplicata para a moldagem dos exemplares curados a 40 °C e também a 80 °C, conforme códigos (A1, B2, C3, etc.) indicados na Tabela 16.

Tabela 26 – Quantitativos de insumos utilizados em cada mistura.

| Nome           | Precursor (g) | CaO (g) | $Na_2SiO_3$ (g) | NaOH (g) | Água (g) |
|----------------|---------------|---------|-----------------|----------|----------|
| A CX_NaOH_CaO  | 240           | 24,74   | -               | 50,11    | 108,73   |
| B CX_NaOH_Nat  | 240           | -       | -               | 50,11    | 93,89    |
| C TAI_NaOH_CaO | 240           | 24,74   | -               | 37,26    | 121,58   |
| D TAI_NaOH_Nat | 240           | -       | -               | 37,26    | 106,74   |
| E TIM_NaOH_CaO | 240           | 24,74   | -               | 42,19    | 116,66   |
| F TIM_NaOH_Nat | 240           | -       | -               | 42,19    | 101,81   |
| G CX_Sil_CaO   | 240           | 32,06   | 95,83           | 52,39    | 15,03    |
| H CX_Sil_Nat   | 240           | -       | 84,05           | 52,11    | 7,85     |
| I TAI_Sil_CaO  | 240           | 33,28   | 89,57           | 39,39    | 35,02    |

|   |             |     |       |       |       |       |
|---|-------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| J | TAI_Sil_Nat | 240 | -     | 80,29 | 39,17 | 24,54 |
| K | TIM_Sil_CaO | 240 | 33,49 | 93,2  | 44,4  | 26,5  |
| L | TIM_Sil_Nat | 240 | -     | 82,59 | 44,15 | 17,26 |

Fonte: da autora.

Os valores de razões molares (RM) para cada mistura proposta, assim como a concentração em mol/l de Na<sub>2</sub>O (molaridade) e água/aglomerante (a/aglo) são indicados na Tabela 27. Para isso, foram consideradas as proporções elementares SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ambos amorfos) e Na<sub>2</sub>O dos precursores, CaO da adição (desconsiderando a proporção do precursor) e os elementos Na<sub>2</sub>O e silicatos solúveis de ambos os ativadores. Evidencia-se que os parâmetros fixos correspondem a MS, sol/agl, temperatura de cura e percentual de CaO das amostras contendo NaOH. Os demais parâmetros foram dados como consequência das proporções entre precursor, adição e ativadores.

Tabela 27 – Fatores de controle não padronizados no estudo.

| M* | a/agl | RM**<br>Si/Al | RM**<br>Al/Na | RM**<br>Si/Ca | RM**<br>Na/Ca | Mol*** | RM**<br>H <sub>2</sub> O/Na | RM**<br>(Na+K+Ca)/Al |
|----|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|-----------------------------|----------------------|
| A  | 0,41  | 9,34          | 0,32          | 4,47          | 1,45          | 9,23   | 9,44                        | 5,56                 |
| B  | 0,39  | 9,34          | 0,32          | x             | x             | 10,18  | 8,15                        | 3,47                 |
| C  | 0,46  | 13,66         | 0,22          | 3,58          | 1,16          | 6,86   | 13,18                       | 9,29                 |
| D  | 0,44  | 13,66         | 0,22          | x             | x             | 7,57   | 11,57                       | 5,47                 |
| E  | 0,44  | 12,69         | 0,24          | 3,63          | 1,18          | 7,77   | 12,45                       | 8,58                 |
| F  | 0,42  | 12,69         | 0,24          | x             | x             | 8,57   | 10,87                       | 5,09                 |
| G  | 0,24  | 12,1          | 0,25          | 4,47          | 1,45          | 9,39   | 4,36                        | 7,11                 |
| H  | 0,22  | 11,76         | 0,25          | x             | x             | 10,59  | 3,57                        | 4,28                 |
| I  | 0,30  | 18,38         | 0,16          | 3,58          | 1,16          | 7,03   | 6,59                        | 12,18                |
| J  | 0,28  | 17,89         | 0,17          | x             | x             | 7,96   | 5,5                         | 6,89                 |
| K  | 0,27  | 17,17         | 0,17          | 3,63          | 1,18          | 7,91   | 5,93                        | 11,32                |
| L  | 0,25  | 16,66         | 0,18          | x             | x             | 8,97   | 4,91                        | 6,42                 |

\* M – mistura; RM - razão molar em óxido; \*\* Mol – concentração mol/l de Na<sub>2</sub>O. Dados expressos por “x” não indicam resultados devido à inexistência de adição do CaO

Fonte: da autora.

Baseado na Tabela 27 foi obtida uma estrutura distinta frente às razões molares e às proporções de água para cada mistura. Maiores RM  $H_2O/Na_2O$  são obtidos para o ativador NaOH, uma vez que a solução corresponde ao NaOH +  $H_2O$ , diferente das misturas contendo  $Na_2SiO_3$ , em que a solução total corresponde a de  $Na_2SiO_3$  (com 52,22% correspondendo à  $H_2O$ ) + NaOH +  $H_2O$ . Com isso, as relações a/aglo variam de 0,39 a 0,44, para os traços com NaOH, e 0,22 a 0,30, para os traços com  $Na_2SiO_3$ , em geral 35% a 45% inferiores a NaOH. Menores relações são alcançadas com o traço CX devido ao maior conteúdo de  $SiO_2$  vítreo presente no precursor, utilizado para fixar o MS ( $SiO_2/Na_2O$ ). Com isso, quanto mais  $SiO_2$ , mais  $Na_2O$ , mais NaOH e menos água.

Por se tratar de matrizes ativadas por álcalis, a água não desempenha o mesmo papel observado em matrizes de cimento Portland, participando da hidratação e sendo responsável pela porosidade da matriz. Em ligantes geopoliméricos, a água atua simplesmente como um intermediário de reação, sendo liberada na condensação (Figura 5). Com isso, a proporção a/aglo por si só não desempenha papel tão significativo quanto à proporção sol/agl no desenvolvimento da resistência mecânica dos ligantes (LAHOTI et al., 2017; UPSHAW, CAI, 2021). Entretanto, é correto pensar que o volume de água pode trazer consequências quanto à resistência mecânica, mesmo não atuando frente à reação ou à porosidade, a qual fica a cargo da química da solução (alcalinidade), nesse caso. Isso, pois o volume do poro sofre influência do conteúdo nominal de água presente que se move em seu interior, gerando, assim, maiores volumes do poro que afeta o comportamento mecânico.

Mesmo com a hipótese defendida indicando que a água não participa da reação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2009a; KOUAMO et al., 2013; LAHOTI ET AL., 2017), autores como Fang, Kayali (2013) concluem que nem toda a água é liberada, ficando uma parcela combinada. Mesmo assim, os dados não são conclusivos e pedem estudos mais aprofundados. Porém, ao considerar-se misturas binárias com CaO, Upshaw, Cai (2021) acreditam que haja uma parcela de água combinada, uma vez que essa reage com o CaO e forma  $Ca(OH)_2$ , que posteriormente é consumido na reação de ativação.

As RM  $SiO_2/Al_2O_3$  dos traços encontram-se na ordem de 9,34 a 18,38, com valores superiores para as misturas de  $Na_2SiO_3$  que apresentam 35,46% de silicatos solúveis presentes no ativador. Misturas preparadas com NaOH indicam RM  $SiO_2/Al_2O_3$  originais do precursor, o que permite a avaliação da polimerização para o precursor natural, mesmo indicando valores superiores ao recomendado pela

literatura ( $< 4$ ). Mesmo em estruturas binárias, a parcela de  $\text{Al}^{3+}$  é essencial para combinar-se com o C-S-H e N-A-S-H, formando (C,N)-A-S-H. Caso contrário, tem-se uma falha na posição de ligação dos tetraedros na formação do (C,N)-A-S-H, desfavorecendo a rede de cadeias que leva a má formação (ou não formação) de estruturas ativadas por álcalis.

A alcalinidade, dada como molaridade, compreende valores distintos que variam de 6,86 a 10,59. A variabilidade de molaridade para os traços contribui para a interpretação dos resultados obtidos após a ativação. Isso, pois há duas linhas de pesquisa a serem consideradas, que levam a melhor formação de C-S-H em baixa alcalinidade e melhor formação de rede polimérica com alta alcalinidade. Autores como Temuujin, Riessen, Williams (2009), Provis (2014), Garcia-Lodeiro et al. (2011), Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez (2015a) demonstram que a maior alcalinidade permite a maior dissolução dos aluminossilicatos, a qual gera uma maior rede na polimerização. Porém, a elevada alcalinidade dificulta a solubilidade e hidratação completa do CaO, dificultando a formação de C-S-H, o que leva a menores resistências mecânicas. Assim, a menor alcalinidade ( $< 10$  Mol) é favorável para o desenvolvimento de misturas binárias, quanto à formação do C-S-H, enquanto a maior alcalinidade favorece a formação de cadeias geopoliméricas. O efeito foi visualizado por Kim (2012). É indicado, também, que a baixa alcalinidade pode ser favorável em termos de custo absoluto do ligante (não avaliado no estudo) e quanto ao seu manuseio, evitando maiores lesões quando em contato acidental com a pele.

A RM  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  compreende a compensação da carga negativa, provinda da substituição do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  na coordenada tetraédrica que forma as redes de aluminossilicatos tridimensionais. Longhi et al. (2020) e Longhi et al. (2021) indicam RM  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$  como ideal para a formação de matrizes ativadas por álcalis, indicando o máximo conteúdo de  $\text{Na}^+$  quimicamente ligado à estrutura do gel, com uma boa mitigação da eflorescência. Porém, para os autores, é complexo alcançar o equilíbrio perfeito entre os elementos, devido à influência da reatividade do precursor, dissolução e quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quimicamente disponível e ligada à rede.

Por fim, as RM, envolvendo o conteúdo de CaO, apresentam-se significativamente inferiores às comparadas a RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As proporções  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  correspondem a 4,47 para CX, 3,58 para TAI e 3,63 para TIM, com ambos os ativadores. Menores valores são obtidos para CX devido ao maior conteúdo de  $\text{SiO}_2$  disponível no precursor. A RM  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  indica 1,45, para CX, 1,16, para TAI, e 1,18, para TIM.

A RM  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  indica o equilíbrio entre a carga negativa da cadeia de polimerização de Si-O-Al. Essa relaciona o conteúdo de ativação total presente na mistura – Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O relativos à ativação alcalina, e CaO na formação do C-S-H – com o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo. Ou seja, a razão dá ênfase, mesmo em matrizes binárias, ao conteúdo de espécies de Al disponíveis no sistema. Valores próximos a 0,95 são considerados adequados por Zhao et al. (2019) quanto à formação de C-S-H e formação do gel (C;N)-A-S-H para promover a alta resistência e durabilidade dos materiais ativados por álcalis. No estudo, foram obtidos RM variando de 3,47 a 12,18, superiores a 0,95, o que indica a coexistência dos géis de C-S-H e N-A-S-H. As misturas C, E, I e K correspondem aos maiores valores de RM, afetados pelo conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da rocha natural, em que C e I representam o precursor TAI, e E e K o precursor TIM. CX apresenta a RM mais próxima da recomendada por Zhao et al. (2019), porém com valores ainda distantes do ideal.

As combinações das razões molares apresentadas neste capítulo são importantes para a compreensão do comportamento das misturas em estado fresco e endurecido. De modo geral, é observado que os parâmetros não se encontram dentro dos recomendados pela literatura, ocasionado pelo baixo teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo do sistema e padronização de fatores de controle, como o MS. Mesmo assim, as combinações são utilizadas para avaliar o desempenho do ligante ativado por álcalis.

#### 4.4 COMPORTAMENTO DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO

O comportamento das pastas no estado fresco, principalmente quanto à consistência, reflete na otimização de seu manuseio e na qualidade de sua moldagem. Misturas de maior ou menor consistência tendem a apresentar maior ou menor trabalhabilidade e dificuldade de moldagem, principalmente quanto à remoção de vazios que afeta o comportamento mecânico.

Durante a mistura, foi observado que cada traço obteve um comportamento distinto. Na Tabela 28 estão listados os resultados do espalhamento das pastas obtidos a partir do teste de minicone. Os valores D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> correspondem a duas diagonais de espalhamento, gerando o D<sub>médio</sub>, que consiste na média entre D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>. Não foi observado exsudação em nenhuma das misturas produzidas.

Tabela 28 – Valores de espalhamento obtidos com as pastas estudadas.

| Traço | D <sub>1</sub> (mm) | D <sub>2</sub> (mm) | D <sub>médio</sub> (mm) |
|-------|---------------------|---------------------|-------------------------|
|-------|---------------------|---------------------|-------------------------|

|   |              |        |        |        |
|---|--------------|--------|--------|--------|
| A | CX_NaOH_CaO  | 86,46  | 87,43  | 86,95  |
| B | CX_NaOH_Nat  | 73,83  | 76,00  | 74,92  |
| C | TAI_NaOH_CaO | 90,61  | 89,34  | 89,98  |
| D | TAI_NaOH_Nat | 93,66  | 93,19  | 93,43  |
| E | TIM_NaOH_CaO | 109,88 | 111,57 | 110,73 |
| F | TIM_NaOH_Nat | 109,01 | 107,72 | 108,37 |
| G | CX_Sil_CaO   | -      | -      | -      |
| H | CX_Sil_Nat   | -      | -      | -      |
| I | TAI_Sil_CaO  | -      | -      | -      |
| J | TAI_Sil_Nat  | -      | -      | -      |
| K | TIM_Sil_CaO  | -      | -      | -      |
| L | TIM_Sil_Nat  | -      | -      | -      |

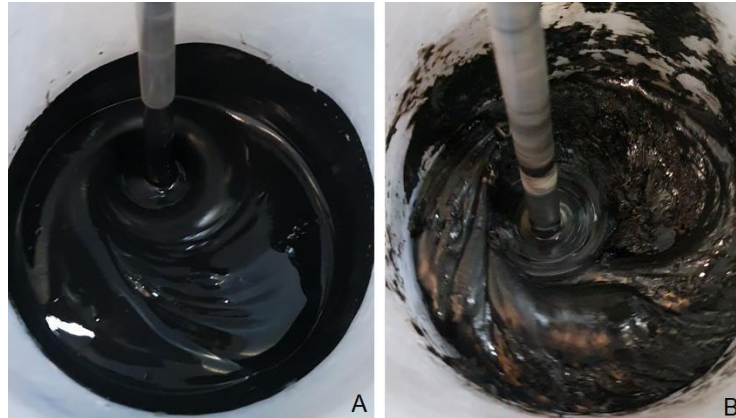
Dados expressos por “-” não indicam resultados.

Fonte: da autora.

O comportamento de espalhamento indica relação com o tipo de ativador utilizado nas misturas. Pastas produzidas com NaOH levam a um maior espalhamento, enquanto pastas com silicatos solúveis não puderam ser ensaiadas devido à alta viscosidade provocada pelas espécies de Si tetraédricos que reduziram drasticamente a consistência e trabalhabilidade. Os resultados são condizentes com Zhao et al. (2019), que alegam que o uso de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  reduz a trabalhabilidade das pastas devido à alta viscosidade gerada pela elevada carga de íons de Si disponíveis na solução, traçando a interação entre as partículas. Mesmo aquecendo a mistura de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , que tende a contribuir com o aumento da trabalhabilidade, as misturas não apresentaram fluidez passível de análise no minicone, mas permitiram a moldagem da pasta. Além disso, a baixa trabalhabilidade pode estar também relacionada ao tipo de fonte de silicatos utilizados para produzir o ativador alcalino. Mejía, Gutiérrez, Montes (2016) identificaram a influência da morfologia da fonte de sílica no comportamento das pastas no estado fresco. Por isso, misturas com ativador produzido com CCA, que apresenta morfologia porosa e rugosa, solicitam maiores demandas de água para atingir maiores espalhamentos.

Assim, dois fatores podem estar envolvidos na baixa trabalhabilidade alcançada com as pastas que contém os silicatos solúveis: a morfologia da fonte de sílica e a viscosidade gerada pela carga de Si tetraédrica. Na Figura 50 demonstra-se a diferença visual das pastas A e G, ainda durante a mistura, produzidas com o precursor CX, ambas com adição de CaO, mas com ativadores diferentes, com mesmo tempo de mistura. É perceptível a menor trabalhabilidade da pasta contendo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Figura 50 – Diferença de trabalhabilidade entre as misturas A e G, produzidas com a rocha CX e diferentes ativadores, com aproximadamente 5 minutos de mistura. A) Mistura A, produzida com NaOH; B) Mistura G, produzida com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



Fonte: da autora.

Entre as pastas produzidas com silicatos solúveis (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), a mistura “I” apresentou melhor fluidez, o que possibilitou que o conteúdo misturado fosse vertido para o minicone. O comportamento pode ser associado à quantidade de SiO<sub>2</sub> dissolvido na mistura, Tabela 29, o que indica que o traço apresenta menor quantidade de SiO<sub>2</sub> quando comparado às demais misturas. Como consequência, é obtida a menor viscosidade da pasta, o que contribui com a maior trabalhabilidade. Mesmo assim, as medidas de espalhamento obtidas não foram consideradas devido ao grande acúmulo de pasta aderida ao minicone, indicando que os valores obtidos não condizem para o volume total de pasta inserida ao minicone. Esse comportamento reflete haver uma força de interação entre as partículas o qual impediu que toda a pasta se desprendesse da superfície do minicone, dificultando sua trabalhabilidade.

Tabela 29 – Composição das misturas quanto à concentração de elementos essenciais à ativação alcalina.

| Ativador                         | Traço | % SiO <sub>2</sub> | % NaOH | % H <sub>2</sub> O | % Na <sub>2</sub> O |
|----------------------------------|-------|--------------------|--------|--------------------|---------------------|
| NaOH                             | A     | 27,11              | 11,83  | 25,67              | 9,35                |
|                                  | B     | 29,91              | 13,05  | 24,45              | 10,32               |
|                                  | C     | 21,73              | 8,80   | 28,70              | 7,50                |
|                                  | D     | 23,96              | 9,70   | 27,80              | 8,27                |
|                                  | E     | 22,06              | 9,96   | 27,54              | 7,61                |
|                                  | F     | 24,33              | 10,99  | 26,51              | 8,40                |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | G     | 34,19              | 12,03  | 14,95              | 12,12               |
|                                  | H     | 37,67              | 13,57  | 13,47              | 13,00               |

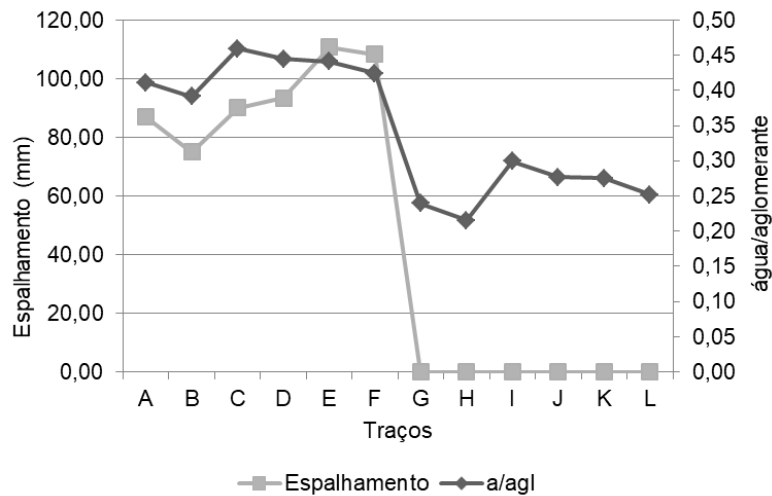


|   |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
| I | 28,31 | 9,01  | 18,70 | 10,08 |
| J | 31,38 | 10,20 | 17,31 | 10,83 |
| K | 28,91 | 10,15 | 17,18 | 10,30 |
| L | 31,96 | 11,50 | 15,73 | 11,03 |

Fonte: da autora.

As menores trabalhabilidades das pastas contendo silicatos solúveis foram alcançadas com as misturas G e H, evidenciando que o precursor CX apresenta maior dificuldade de fluir, possivelmente devido ao maior percentual  $\text{SiO}_2$  (34,19% para a mistura G e 37,67% para a mistura H). Mesmo comportamento foi observado nas misturas de NaOH (misturas A e B) em que se obteve o menor espalhamento para o precursor CX, tanto com adição de CaO, quanto se utilizando somente o precursor natural, ambos com maior % de  $\text{SiO}_2$ . Keppert et al. (2018) apresentam que a forma das partículas também pode afetar o comportamento de espalhamento, entretanto, a hipótese foi descartada para o estudo devido à padronização da cominuição das amostras, da composição granulométrica, além da similaridade de fases minerais. Ou seja, é visto que a ação que atua frente à trabalhabilidade, assim como na viscosidade, possivelmente corresponda à maior proporção de silicatos, que também eleva o percentual de NaOH. Entretanto, o efeito não pode ser descrito para os demais precursores devido à dificuldade de se observar diferenças na trabalhabilidade atingida.

Já as pastas produzidas com NaOH parecem não apresentar relação com o percentual de  $\text{SiO}_2$  da mistura. Os melhores espalhamentos foram obtidos para o precursor TIM que apresenta proporções de  $\text{SiO}_2$  superiores a TAI. Por outro lado, a sol/agl, que afeta a trabalhabilidade das misturas de cimento Portland, por estar fixa em 0,6, não pode ser usada para descrever as diferenças de espalhamento, assim como o conteúdo que compõe a fração líquida – NaOH e  $\text{H}_2\text{O}$  (Tabela 29). O percentual de NaOH sobre a massa total da mistura é maior para CX (11,83% e 13,57%), seguido por TIM (9,96 e 10,99%), e menor para TAI (8,80 e 9,70%), assim não acompanha a tendência de espalhamento – TIM, TAI, CX – obtido. Já a proporção de água, avaliada a partir da razão a/aglo, também não apresenta relação com o espalhamento. Na Figura 51 é demonstrada graficamente a interação entre ambos os fatores que indica semelhança de comportamento para CX e TAI, porém distinto para TIM. Razões molares, como  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , e demais descritas na Tabela 27, também foram utilizadas para tentar descrever uma relação, entretanto, não foi observada nenhuma semelhança.

Figura 51 – Espalhamento das pastas *versus* a/aglo.

Fonte: da autora.

Quanto ao precursor, por TAI e TIM apresentam similaridade quanto à disponibilidade de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  (Tabela 20), elementos esses que podem atuar na ativação alcalina (PROVIS, 2014). Devido à similaridade química e à diferença no comportamento das pastas no estado fresco, é descartada a hipótese de o comportamento estar relacionado à composição química. Caracterizações físicas, granulometria, massa específica e área superficial também foram usadas com o intuito de justificar o comportamento, mas nenhuma relação foi estabelecida, assim como a fase amorfa das rochas.

Entretanto, o efeito pode estar relacionado à dissolução e à interação entre os minerais do precursor com o ativador, como a cristobalita low ( $\text{Si}_4\text{O}_8$ ). É observado que o maior espalhamento é obtido para o precursor TIM que possui menor percentual de cristobalita low (2,52%), e o menor espalhamento é visualizado para CX, com maior proporção do mineral (11,24%). Mesmo efeito é observado para a pigeonita, em que, quanto menor a proporção do mineral no precursor (Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23), maior o espalhamento das misturas. Mesmo assim, acredita-se que a cristobalita low seja o principal mineral envolvido no fenômeno, devido à sua composição química. É indicado que, quanto maior a dissolução da fase  $\text{Si}_4\text{O}_8$ , maior a quantidade de tetraedros de silicatos solubilizados disponíveis na mistura. E, como para o ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , quanto maior a quantidade de silicatos solúveis, menor a trabalhabilidade das pastas. Ou seja, como TIM apresenta menor proporção de cristobalita low, menor é a influência dos silicatos na trabalhabilidade das pastas.

Assim, acredita-se que a fase da cristobalita low é facilmente dissolvida, podendo influenciar o comportamento das pastas logo após 10 minutos de mistura mecânica.

Ao se comparar as misturas frente a adição de CaO, observou-se que a adição de CaO apresenta influenciar o espalhamento da pasta em função da fase amorfa do precursor. As amostras CX e TIM, com maior percentual de fase amorfa, 65,40% e 50,39%, respectivamente, demonstraram um aumento no espalhamento com a adição de CaO, enquanto TAI indica redução no valor de minicone.

A influência da interação do CaO com o percentual de fase amorfa pode estar relacionada principalmente à química de ativação. Esse comportamento foi também descrito por Keppert et al. (2018), os quais afirmam que o CaO influencia, não só na química do sistema, mas também na força de interação entre as partículas, trazendo efeito sobre a reologia das pastas e, conseqüentemente, sobre sua trabalhabilidade. O comportamento pode ser descrito por meio da interação do CaO com a solução (NaOH).

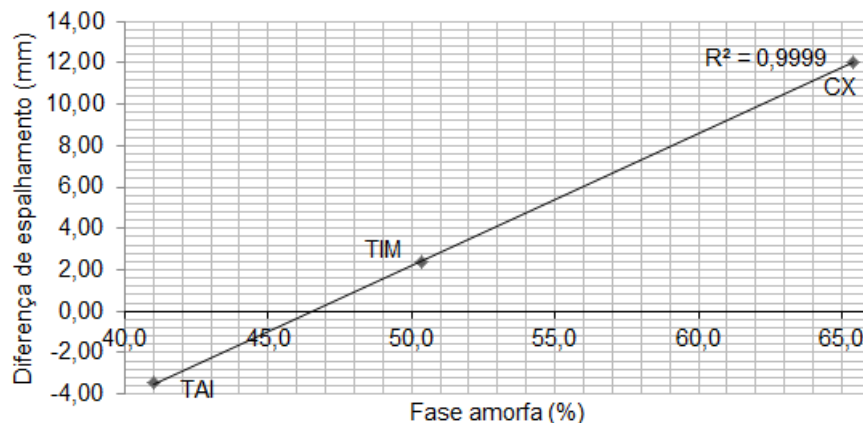
A partir disso, é visto que o precursor CX apresenta maior teor amorfo (65,40%), maior diferença de espalhamento com a adição de CaO (12,03 mm) e também maior molaridade (10,18 M para a mistura B e 9,23 para a mistura A). Ou seja, a adição de CaO e a quantidade da fase passíveis de dissolução pelo ativador NaOH induzem a formação de gel geopolimérico em elevada molaridade. Já a rocha TAI, por sua vez, apresenta valores contrários, menor teor amorfo (41,00%), perda de espalhamento com a adição de CaO (3,45 mm) e apresenta menor molaridade das misturas (7,57 para a mistura D e 6,86 para a mistura C). Com isso, a adição de CaO e a fase passível de geopolimerização não conseguem formar o gel geopolimérico, mas podem proporcionar a formação da fase C-S-H. O comportamento apresenta relação, quando observados os dados de TIM, com 50,39% de fase amorfa, diferença de espalhamento de 2,36 mm e valores intermediários, comparados a CX e TAI, de molaridade.

Com isso, pode-se indicar que o C-S-H formado reduz a trabalhabilidade, o que está de acordo com Keppert et al. (2018) que sugeriu que as ligações de C-S-H apresentam maior coesão, atração entre as partículas, diferente da reação da ativação alcalina que tem menor coesão, facilitando o espalhamento. Zhao et al. (2019) também atribuem que os géis C-S-H formados fazem algumas mudanças de água livre para água combinada em sistema ativado por álcalis, o que influencia o comportamento das pastas. Contudo, em alta molaridade, tem-se maior dificuldade de formar C-S-H. Logo, as ligações que baixam a trabalhabilidade possuem dificuldade

de se formar. Já com baixo teor amorfo, tem-se uma menor quantidade de espécies disponíveis para a formação do gel geopolimérico, e, associado à menor molaridade, a tendência de formar C-S-H é aumentada, o que induz à atração entre as partículas, dificultando o espalhamento. Em função de não se modificar o teor de adição de CaO para as misturas, o comportamento de espalhamento para o mesmo precursor apresentou maior influência pela molaridade associado ao teor de amorfo, que afeta a maior ou menor facilidade de formação de gel geopolimérico e/ou C-S-H.

A partir do obtido, foi representada a diferença de espalhamento (mistura com e sem adição) proporcionada pela adição – CX com 12,03 mm, TAI com -3,45 mm e TIM com 2,36 mm. Os dados são expressos na Figura 52 e indicam uma relação linear ( $R^2 = 0,99$ ) entre a diferença de espalhamento das pastas *versus* a fase amorfa.

Figura 52 – Influência do CaO no comportamento de espalhamento das pastas *versus* o percentual de fase amorfa do precursor.



Fonte: da autora.

Assim, baseado no espalhamento das pastas, é visto que as pastas são afetadas pela quantidade de silicatos do precursor solubilizados pelo ativador e/ou pelos disponibilizados pelo ativador. A fase mineral de cristobalita low parece ser o principal mineral dissolvido responsável por aumentar a quantidade de silicatos solubilizados que afetam negativamente o espalhamento das pastas. Como consequência, a baixa fluidez induz ao aumento da viscosidade, o que dificulta a moldagem das pastas. Mesmo assim, as misturas contendo NaOH tornaram-se mais promissoras quanto à capacidade de manuseio e de moldagem, melhorando a qualidade das matrizes moldadas, com maior facilidade de compactação e de remoção de vazios. Também foi observado que, mesmo após 5 minutos de vibração

mecânica para adensamento, não houve exsudação de nenhuma das pastas, mostrando-se estáveis.

#### 4.5 COMPORTAMENTO DAS PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO

As pastas, após moldadas, foram colocadas em cura hidrotérmica por 24 horas. Mesmo assim, os exemplares somente foram desmoldados quando, ao se comprimir a superfície, essa permanecia sem marcas, indicando resistência à compressão. Com isso, os tempos de desmolde foram distintos conforme a necessidade de reação de cada mistura e são indicados na Tabela 30. Foi visto que as pastas curadas a 80 °C necessitam de menor tempo de cura hidrotérmica, mantendo o período proposto inicialmente (com exceção da mistura F6). Esse comportamento é justificado pela ação da temperatura sobre a ativação alcalina, que afeta o grau de polimerização dos precursores, atuando como um catalisador. Com isso, à medida que a temperatura é aumentada, a taxa de polimerização é acelerada. Zuhua et al. (2009) e Zhang et al. (2018b) justificam esse comportamento pela maior liberação de calor que induz e aumenta o grau de dissolução e condensação nas reações geopoliméricas.

Tabela 30 – Tempos de cura hidrotérmica das misturas estudadas.

| Mistura | Temp. de cura | Tempo de cura | Mistura | Temp. de cura | Tempo de cura |
|---------|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|
| A1      | 80 °C         | 24h           | A13     | 40 °C         | 72h           |
| B2      | 80 °C         | 24h           | B14     | 40 °C         | 27 dias       |
| C3      | 80 °C         | 24h           | C15     | 40 °C         | 72h           |
| D4      | 80 °C         | 24h           | D16     | 40 °C         | 27 dias       |
| E5      | 80 °C         | 24h           | E17     | 40 °C         | 96h           |
| F6      | 80 °C         | x             | F18     | 40 °C         | x             |
| G7      | 80 °C         | 24h           | G19     | 40 °C         | 19 dias       |
| H8      | 80 °C         | 24h           | H20     | 40 °C         | 27 dias       |
| I9      | 80 °C         | 24h           | I21     | 40 °C         | 72h           |
| J10     | 80 °C         | 24h           | J22     | 40 °C         | 27 dias       |
| K11     | 80 °C         | 24h           | K23     | 40 °C         | 72h           |
| L12     | 80 °C         | 24h           | L24     | 40 °C         | 27 dias       |

Fonte: da autora.

Já as misturas curadas a 40 °C necessitaram de períodos maiores de cura, com tempos mínimos de 72h para que pudessem ser desmoldadas. Os traços B14, D16, H20, J22 e L24 não puderam ser desmoldados e ensaiados, permanecendo em

cura por 27 dias. Robayo-Salazar, Gutierrez, Puertas (2017) alegam que a temperatura é essencial, principalmente, para misturas que apresentam precursores com baixos conteúdos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{CaO}$ , que se encontram desfavorecidos quanto a espécies disponíveis para a reorganização estrutural. A afirmação está de acordo com o verificado no estudo, uma vez que os precursores apresentam baixa quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nessas condições a polimerização é postergada, necessitando de maiores períodos para a dissolução e para a formação de cadeiras geopoliméricas.

Para essa condição (40 °C), as pastas que apresentaram capacidade de desmolde com menores tempos (72h e 96h) são as misturas comportas por adição de  $\text{CaO}$ . Ou seja, a adição de  $\text{CaO}$  contribui para o ganho de resistência inicial que influencia a capacidade de desmolde dos exemplares. A maior resistência mecânica, por sua vez, pode indicar uma maior formação de produtos de hidratação de C-S-H formando associados ao gel N-A-S-H, que possui dificuldade de se estabelecer devido ao baixo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo disponível. Temuujin, Riessen, Williams (2009) observaram esse comportamento e descreveram como uma precipitação de C-S-H fragilmente ordenada, ou fases amorfas, ou um aluminossilicato de cálcio hidratado, a partir da baixa quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formado que se liga à solução. Esse efeito, afetado pelo aumento da alcalinidade, permite uma maior dissolução dos aluminossilicatos existentes que pode se reorganizar e formar maiores cadeias polimerizadas, atribuindo melhores resistências mecânicas.

A mistura G19, por sua vez, mesmo com adição de  $\text{CaO}$  não pode ser desmoldada e ensaiada em idades iniciais, o que foi possível apenas após 19 dias de cura hidrotérmica. É visto que a mistura foi produzida com o precursor CX e ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , com maior conteúdo de  $\text{SiO}_2$  (34,19% conforme Tabela 29) entre as pastas que continham a adição de  $\text{CaO}$ . O maior conteúdo de  $\text{SiO}_2$  e a elevada molaridade (9,39 Mol) podem ter dificultado a formação do C-S-H, e a falta de temperatura e a baixa quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo podem ter impedido a formação do gel geopolimérico. Mesmo comportamento pode ser usado para justificar o tempo de cura da pasta E17 (TIM, com  $\text{CaO}$ ), mas, por possuir molaridade inferior ao traço G19 (7,77 Mol), o desmolde pode ser realizado com 96 horas.

Já as demais pastas, sem a adição de  $\text{CaO}$ , as quais não puderam ser desmoldadas antes dos 27 dias, são induzidas a partir da configuração da matriz e de condições de exposição, a formar gel geopolimérico. Entretanto, a falta de temperatura (maior) dificulta a formação do gel. O tempo de desmolde foi determinado em 27 dias para que as pastas pudessem ser preparadas para os demais ensaios

(eflorescência, DRX, imersão em água). Assim, com 28 dias, algumas misturas que indicavam maior resistência ou estabilidade da mistura foram levadas a ensaio de compressão. Mesmo assim, algumas indicavam a predominância de marcas na superfície dos exemplares quando submetidos a algum esforço com objeto ou a fricção de uma unha.

Por fim, é atribuída uma análise ao traço F6, com cura a 80 °C, que não adquiriu resistência inicial, não podendo ser desmoldado ao longo de seus 27 dias de cura hidrotérmica. O traço produzido com precursor TIM, solução NaOH, sem a adição de CaO, foi feito em duplicata, buscando erros de moldagem, entretanto, mesmo comportamento foi observado em ambas as moldagens. Seu par, F18, curado a 40 °C, também apresentou comportamento distinto às demais pastas, sedimentando o precursor e aflorando a solução na superfície dos exemplares moldados (Figura 53) ao longo do período de cura. O comportamento foi observado em todos os 19 corpos de prova moldados, o que demonstra problemas com a mistura e não com o procedimento de moldagem adotado.

Figura 53 – Mistura F18 após 72h de cura hidrotérmica a 40 °C. Ponto “1” demonstrando sedimentação do precursor e ponto “2” o afloramento da solução no topo dos corpos de prova moldados.



Fonte: da autora.

Embora o traço F apresente estrutura de traço similar às misturas D (TAI) quanto à composição químico-mineralógica do precursor que acarretou pequenas variações de razões molares, conforme Tabela 27, esse também indicou maior espalhamento. Com isso, sugere-se que, devido à condição de exposição da mistura, assim como sua composição – precursor + ativador – não houve a dissolução do precursor, o que impediu a reação entre os elementos que permanecem livres. O aumento de trabalhabilidade está de acordo com o proposto e o descrito no capítulo

anterior, em que a menor fase dissolvida leva ao maior espalhamento das pastas. Com o comportamento frente às demais pastas, para ambas as temperaturas é concluído que a mistura F não apresenta estrutura cabível à ativação alcalina ou à formação de produtos de hidratação.

#### 4.5.1 Desempenho mecânico

No presente capítulo, foi realizada uma análise da influência da temperatura, tipo de ativador e adição de CaO no comportamento mecânico. Foram averiguadas diferenças quando à forma de compressão, observando o esmagamento (compressão dúctil (D)), o rompimento por fratura (compressão frágil (F)) e, traços que não puderam ser ensaiados. Com isso, na Tabela 31 e Figura 54 são apresentados os resultados potenciais de resistência à compressão alcançada para cada idade. Os dados de resistência mecânica média, desvio padrão e coeficiente de variação podem ser encontrados na íntegra no Apêndice D.

Tabela 31 – Resultados potenciais de resistência à compressão com apresentação do comportamento mecânico e deformações: F – compressão frágil (fratura); D – compressão dúctil (esmagamento).

| T   | 1 dia  |      | 7 dias |        | 28 dias |        | 56 dias |        | 91 dias |        |
|-----|--------|------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
|     | MPa    | Def. | MPa    | Def.   | MPa     | Def.   | MPa     | Def.   | MPa     | Def.   |
| A1  | 9,34   | F -  | 9,95   | F -    | 15,42   | F -    | 19,38   | F -    | 19,32   | F -    |
| B2  | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 0,86    | D 3 mm | 2,03    | D 3 mm | 4,25    | D 3 mm |
| C3  | 17,84  | F -  | 16,83  | F -    | 19,53   | F -    | X       | - -    | X       | - -    |
| D4  | 0,00   | - -  | 0,68   | D 2 mm | 4,31    | D 3 mm | 10,62   | F -    | 17,36   | F -    |
| E5  | 14,20  | F -  | 16,08  | F -    | 18,51   | F -    | X       | - -    | X       | - -    |
| F6  | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 0,00    | - -    | 0,00    | - -    | 0,00    | - -    |
| G7  | 83,51  | F -  | 93,42  | F -    | 93,17   | F -    | 111,41  | F -    | 113,52  | F -    |
| H8  | 130,28 | F -  | 85,06  | D 3 mm | 77,48   | F -    | 53,97   | F -    | 76,95   | F -    |
| I9  | 43,84  | F -  | 39,05  | F -    | 43,65   | F -    | 50,97   | F -    | 56,06   | F -    |
| J10 | 52,53  | F -  | 20,68  | D 3 mm | 20,25   | D 3 mm | 53,91   | D 3 mm | 54,30   | D 3 mm |
| K11 | 59,64  | F -  | 42,82  | F -    | 38,63   | F -    | 63,82   | F -    | 61,82   | F -    |
| L12 | 70,44  | F -  | 16,35  | D 3 mm | 16,97   | D 3 mm | 52,38   | D 3 mm | 38,51   | D 3 mm |
| A13 | 0,00   | - -  | 2,84   | D 3 mm | 2,80    | D 3 mm | 4,70    | D 3 mm | 5,74    | F -    |
| B14 | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 0,00    | - -    | 0,39    | D 3 mm | 0,90    | D 3 mm |
| C15 | 0,00   | - -  | 4,88   | D 3 mm | 7,01    | D 3 mm | 17,97   | F -    | 25,81   | F -    |
| D16 | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 0,00    | - -    | 4,76    | D 3 mm | 9,98    | D 3 mm |
| E17 | 0,00   | - -  | 4,14   | D 3 mm | 6,03    | D 3 mm | 14,14   | F -    | 16,69   | F -    |
| F18 | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 0,00    | - -    | 0,00    | - -    | 0,00    | - -    |
| G19 | 0,00   | - -  | 0,00   | - -    | 5,46    | D 3 mm | 6,31    | D 3 mm | 11,59   | D 3 mm |

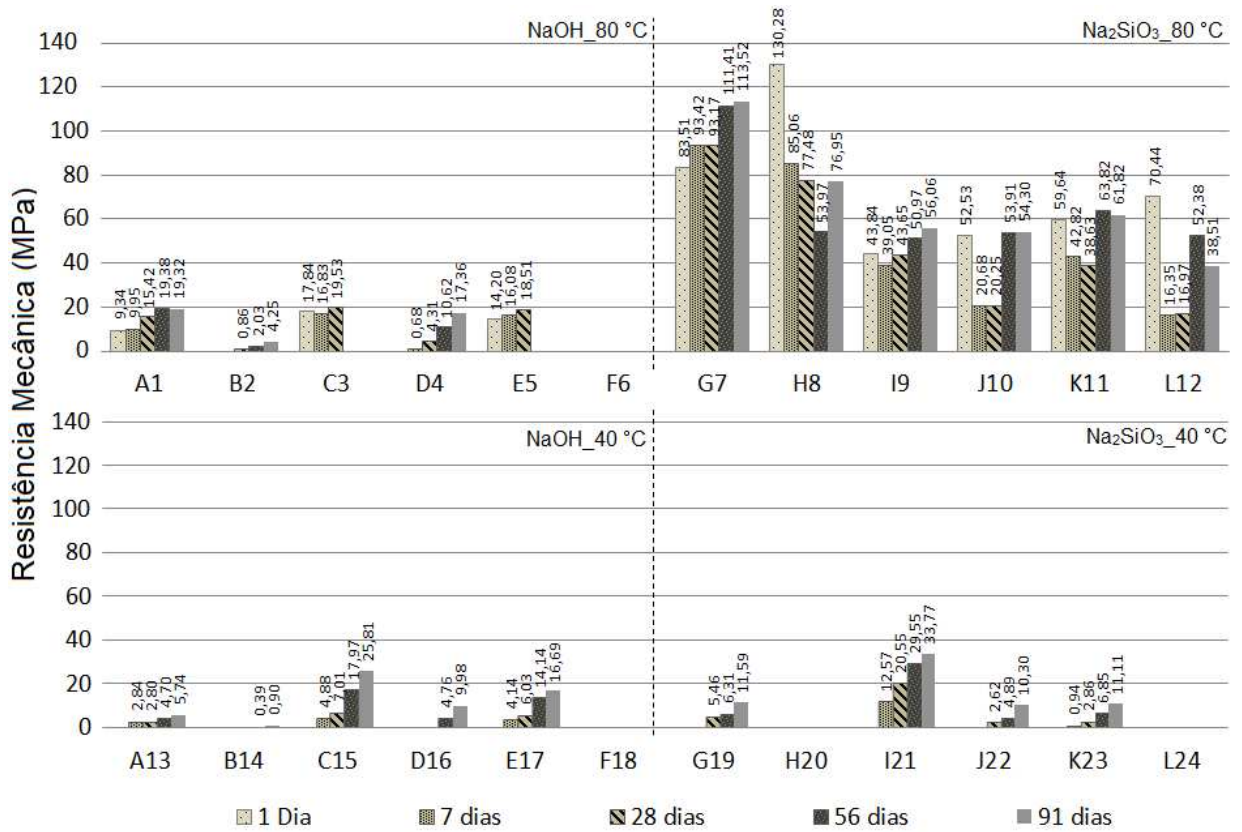


|     |      |   |   |       |   |      |       |   |      |       |   |      |       |   |      |
|-----|------|---|---|-------|---|------|-------|---|------|-------|---|------|-------|---|------|
| H20 | 0,00 | - | - | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    |
| I21 | 0,00 | - | - | 12,57 | D | 3 mm | 20,55 | F | -    | 29,55 | F | -    | 33,77 | F | -    |
| J22 | 0,00 | - | - | 0,00  | - | -    | 2,62  | D | 3 mm | 4,89  | D | 3 mm | 10,30 | D | 3 mm |
| K23 | 0,00 | - | - | 0,94  | D | 3 mm | 2,86  | D | 3 mm | 6,85  | D | 3 mm | 11,11 | F | -    |
| L24 | 0,00 | - | - | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    | 0,00  | - | -    |

Dados expressos por "x" não indicam resultados devido a perda de exemplares.

Fonte: da autora.

Figura 54 – Resistência à compressão potencial de corpos de prova das misturas produzidas.



Fonte: da autora.

#### 4.6.1.1 Forma de rompimento

Em relação à compreensão, a ação de esmagamento, também chamado de efeito barril, devido à forma da deformação, é associada a materiais dúcteis que tendem a sofrer grandes deformações antes de seu rompimento. São associados a polímeros ou ao próprio aço. Já o comportamento frágil, como oposto, não apresenta

grandes deformações antes do rompimento e é associado ao concreto, e desejado no desenvolvimento de cimentos ativados por álcalis.

Para as misturas em que foi atribuído o efeito de esmagamento, não é possível afirmar que os valores alcançados sejam considerados resistência mecânica potencial, uma vez que o esmagamento foi limitado a uma deformação, em geral, de 3 mm, sendo  $\pm 10\%$  da altura dos exemplares (Tabela 31). Essa limitação foi atribuída ao comportamento da pasta na compressão, demonstrando pouca fratura e grandes deformações, com o aumento da seção da base, sem acusar rompimento e com pouca elevação da resistência mecânica. Como consequência, houve um aumento significativo no valor de desvio padrão e coeficiente de variação desses traços (Apêndice D). Esse também pode ser atribuído ao equipamento de ensaio adotado, visto que sua célula de carga corresponde a 250 kN e tem base rígida, diferente do equipamento que foi utilizado durante a realização dos ensaios pilotos, com 20 kN e tem base rotulada. A troca do equipamento deu-se por problemas mecânicos e, com isso, todos os rompimentos foram padronizados no mesmo equipamento de 250 kN.

O comportamento de esmagamento (dúctil) foi observado em todas as misturas curadas a 40 °C que puderam ser ensaiadas à compressão nas idades iniciais. Observou-se uma mudança de comportamento, de dúctil para frágil, para I21 aos 28 dias, que manteve seu comportamento para as idades posteriores. O mesmo ocorreu com os traços C15 e E17 a partir dos 56 dias e A13 e K23, para os 91 dias.

Já para as misturas curadas a 80 °C foi observada que todas as pastas que puderam ser analisadas com um dia apresentaram ruptura frágil (F). No entanto, ao longo do envelhecimento, foi visto que as misturas sem adição do modificador de rede mudaram de frágil para dúctil – misturas H8, J10 e L12, ambas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . H8 voltou a apresentar comportamento frágil aos 28 dias, mas J10 e L12 permaneceram com ruptura de esmagamento. B2 e D4 indicaram esmagamento, quando puderam ser ensaiados, porém D4, a partir dos 56 dias, já indicou ruptura frágil, mantendo-se para as demais idades.

Com base no apresentado, para ambas as temperaturas, é observada uma tendência na compressão, baseando-se, principalmente, nas alterações de fenômeno das misturas indicadas. Conforme a matriz foi envelhecendo, uma maior rede de oligômeros foi se formando, e, com isso, a compressão passa de “dúctil” (D) para “frágil” (F). O comportamento, por sua vez, não possui relação com o alcance da resistência mecânica das pastas, pois traços que possuem similaridade de carga rompem-se de forma distinta, principalmente, nas pastas produzidas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

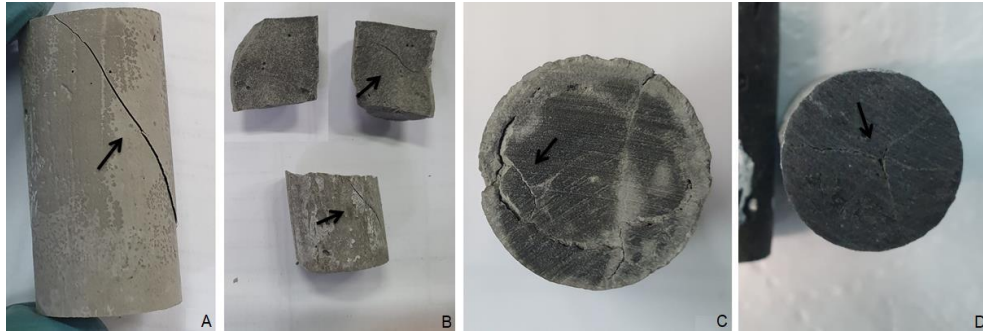
Para essas, a mudança no comportamento na ruptura, para sete dias, é acompanhada pela redução da resistência mecânica, que será discutido abaixo. Perante isso, é sugerindo que, durante o envelhecimento, as matrizes passem a se tornar mais resistentes, seja por produtos de hidratação ou por géis geopoliméricos formados, e, conseqüentemente, a matriz passará a mudar sua forma de ruptura.

O fenômeno esmagamento, segundo Fletcher et al. (2005), apresenta relação com a RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 24$ , em que maiores conteúdos de  $\text{SiO}_2$  proporcionam misturas com propriedades elásticas e com maiores deformações, gerando uma ruptura dúctil. No estudo, as RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas variam de 9,34 a 18,38 (Tabela 27), ainda inferiores ao proposto pelos autores, mesmo assim, são elevados frente às recomendações da literatura de geopolímeros que atribuem valores inferiores a quatro como ideais. Assim, o conteúdo de  $\text{SiO}_2$  não pode ser considerado o principal fator envolvido no fenômeno que aparenta ter maior relação com a força de ligação entre as cadeias formadas. Ou seja, conforme a rede geopolimérica vai se estabelecendo, aumentando suas ligações, as misturas tornam-se mais estáveis, o que leva ao material a se romper de forma frágil.

#### 4.6.1.2 Fissuração da matriz

Ao longo do envelhecimento das amostras, foram perdidos corpos de prova das misturas C3 (TAI) e E5 (TIM), produzidas com NaOH e curadas a 80 °C, por fissuração (Figura 55 A e B). O fenômeno que fragmentou os exemplares, passou a ser observado a partir do décimo dia para ambas as misturas em condições de cura controlada ( $23 \pm 2$  °C,  $\approx 60\%$  UR). Dano similar foi também identificado para amostras da mistura K23, visível aos 50 dias, mas não levaram a perda da integridade total dos exemplares ao longo do envelhecimento.

Figura 55 – Fissuras em exemplares de misturas produzidas com NaOH: A) C3 com fissuração lateral com 10 dias; B) E5 partido em três pedaços com 10 dias; C) D4 com fissuras identificadas no topo após 28 dias e D) G19 com fissuras no topo após 50 dias.



Fonte: da autora.

Para C3 (TAI), E5 e K23 (ambos do precursor TIM) sugestiona-se que o fenômeno envolvido ao dano seja a retração por perda de água, gerada por um desequilíbrio estequiométrico. Conforme indicado por Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), Fernández-Jiménez, Palomo, (2009a) e Redden e Neithalath (2014), matrizes de baixo teor de  $Al_2O_3$  são propensas à formação de fissuras e à porosidade, provocadas pela remoção da água fisicamente ligada na superfície do gel silanol<sup>2</sup>.

Porém Tchakoute et al. (2013a) também alegam que a fissuração em matrizes de precursores naturais pode estar relacionada a menor quantidade de  $Al_2O_3$  reativo – quando  $RM Na_2O/Al_2O_3 > 1$ . Com isso, a reação de geopolimerização não é suficiente, indicando a falta de formadores de rede que leva à retirada das espécies de Na, conduzindo, assim, a fissuração na matriz. Essa hipótese também pode ser considerada, uma vez que as misturas do estudo são produzidas com ativador a base de Na e apresentam  $RM Na_2O/Al_2O_3 > 1$ , atingindo 4,57 para C3 e 4,24 para E5.

Além disso, esse dano pode também ser associado à presença de argilomineral nas rochas (não identificado no estudo devido à forma de caracterização por difração de Raios-X). A hipótese é levantada, pois os argilominerais são produtos expansivos e associados a uma possível devitrificação dos precursores. Mesmo assim, acredita-se que o causador do dano esteja relacionado à retração da matriz por perda de água fisicamente ligada.

Uma segunda forma de fissuração é também identificada para as misturas D4 (TAI) e G19 (CX) (Figura 55 C e D). O dano indica fraturas no interior da matriz, não levando a perda de integridade do exemplar, sendo visível somente com o alinhamento da base e/ou topo dos CP's. Para D4, o dano foi identificado aos 28 dias, mostrando-se mais salientes do que em G19, que somente foi visível com 50 dias (Figura 55D). Fissuras similares foram identificados em matrizes de basalto ativadas

<sup>2</sup> Silanol – composto químico, de fórmula  $SiH_3OH$ , indicando a ligação do silício com uma hidroxila.

com NaOH em parte da pesquisa de Koppe, Guindani, Mancio (2015). Ambos os estudos apresentam similaridade no tipo de ativador e baixa reatividade do precursor, indicando falta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativa. Sugere-se que essas fissuras são associadas à carbonatação, uma vez que nem todo o sódio adicionado à mistura permanece ligado, sendo direcionado à superfície, formando carbonatos em contato com o  $\text{CO}_2$ . O mesmo fenômeno foi apresentado por Longui et al. (2020) em matrizes de argilas calcinadas ativadas. Mesmo com fase reativa maior que um precursor natural, os autores afirmam que fissuras tardias podem ser geradas por estresse interno atribuído à formação de carbonatos concentrados em uma mesma região de uma matriz porosa. Porém, afloramentos de carbonatos não foram visualizados a olho nu para as amostras do estudo, sendo sugerida uma análise de microscopia eletrônica de varredura para a sua possível identificação.

Ambos os fenômenos identificados comprometem o comportamento mecânico, porém é atribuída a retração como um dano mais severo, por fragmentar os exemplares impedindo a análise. Já a fissuração gerada pela possível carbonatação, mesmo severamente identificada em D4 aos 91 dias, que é considerada dano à matriz, não impediu a análise mecânica dos exemplares que atingiram 17,36 MPa de potencial, 63,44% superior ao alcançado aos 56 dias.

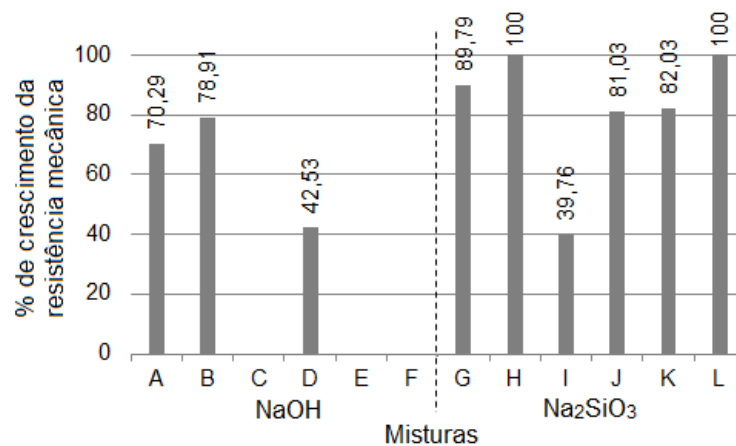
#### 4.6.1.3 Influência da temperatura de cura na resistência à compressão

Quando analisadas as temperaturas de cura frente ao comportamento mecânico, melhores resultados são obtidos com cura a 80 °C para todas as misturas (A1 a L12). O comportamento está de acordo com Zuhua et al. (2009), Robayo-Salazar, Gutierrez, Puertas (2017), Zhang et al. (2018b) e Ling et al. (2019) que concedem à temperatura a função de catalisador, acelerando a reação da matriz e aumentando o grau de dissolução-hidrólise do precursor. Esse padrão é fortemente verificado em 24h, em que se obtém resistências mecânicas de 9,34 MPa a 130,28 MPa, enquanto as pastas curadas a 40 °C (A13 a L24) não desenvolveram resistência mecânica.

O comportamento das pastas a 40 °C (< 50 °C) pode ser atribuída ao indicado por Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a), em que as fases da dissolução e polimerização tendem a ocorrer simultaneamente, aumentando o tempo para a polimerização. O fato está de acordo com o observado no estudo, uma vez que é visto que as misturas adquirem resistência mecânica ao longo do envelhecimento.

Na Figura 56 é indicado o efeito da temperatura no aumento de resistência mecânica para cada traço na idade de 91 dias. É observado que, para o ativador NaOH (misturas A até F), os aumentos são mais expressivos para CX (misturas A e B), enquanto para TAI, o comportamento é somente visível para a mistura D (C não pode ser analisado pela perda dos exemplares). TIM, por sua vez, não indica valores para a mistura E, pela perda de exemplares, e F não se mostra eficiente, mesmo com a inserção da temperatura, possivelmente, pela dissolução das fases minerais do precursor.

Figura 56 – Percentual de aumento de resistência mecânica alcançada em cada tipo de mistura (A até L), em função do aumento de temperatura de 40 °C para 80 °C, na idade de 91 dias.



Fonte: da autora.

Já nas misturas produzidas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH (G até L), a temperatura de 80 °C mostrou-se eficiente para todos os traços, indicando aumentos superiores a 80% para a maioria, com exceção do traço I. O menor percentual de crescimento de resistência observado em I e D indicam que, a 40 °C, a mistura apresentou bom desenvolvimento mecânico, não sendo a temperatura o fator predominante. Para H e L (CX e TIM sem CaO) foi identificado que a temperatura foi fundamental para que as pastas adquirissem resistência mecânica.

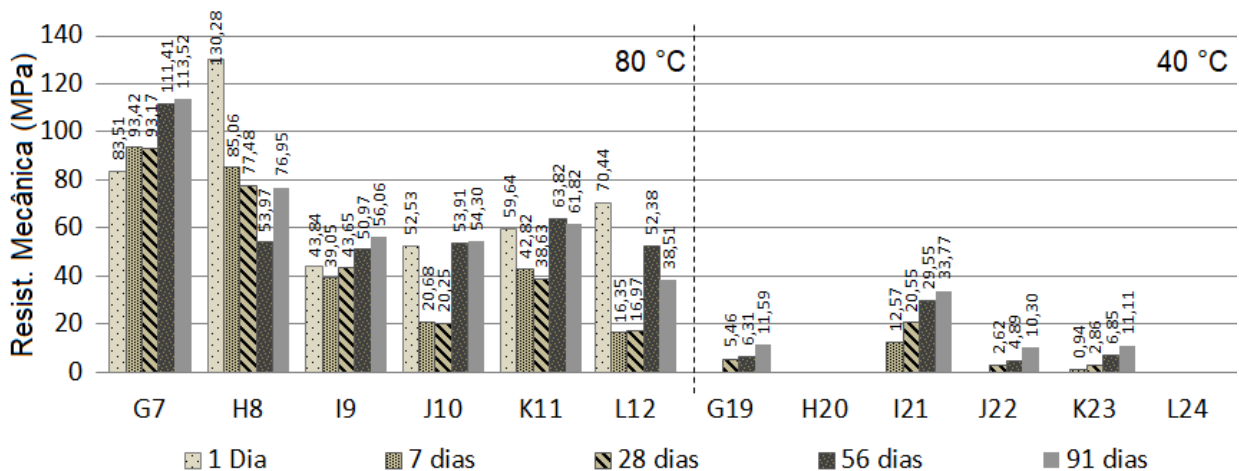
Sendo assim, a temperatura atua influentemente no ganho de resistência mecânica, principalmente para o ativador Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, porém sendo menos relevante para TAI. Mesmo assim, o fator não pode ser considerado fundamental para o desenvolvimento da resistência (com exceção de H e L) visto que as misturas curadas a 40 °C adquirem resistência ao longo do seu envelhecimento.

#### 4.6.1.4 Influência do tipo de ativador na resistência à compressão

De modo geral, perante o tipo de ativador, é visto um comportamento distinto, influenciado diretamente pela ação da temperatura de cura (Figura 54). Para as misturas mantidas a 80 °C, após 91 dias de envelhecimento, o melhor desempenho foi apresentado pelo Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH, já para as misturas mantidas a 40 °C, na mesma idade, os melhores resultados foram para o NaOH. Comparando-se ambas, a presença de silicatos solúveis indicou maiores resistências mecânicas potenciais com as misturas G7 a L12 (Figura 54).

Avaliando-se separadamente cada condição de ativação, as misturas produzidas com uma fonte de silicato solúvel (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) mantida a 80 °C (Figura 57\_80 °C) indicaram resistências mecânicas variando de 38,51 MPa a 113,52 MPa, potencialmente mais expressivas que as demais misturas (Figura 54). Mesmo comportamento foi observado por Moon et al. (2014) ao ativar basaltos (com comportamento pozolânico) com caracterização química similar à observada com as rochas do estudo em questão. Robayo-salazar, Gutierrez e Puertas (2017) obtiveram aumento de 165% de resistência mecânica com mesmo ativador em temperaturas de 70 °C por 48h, usando como precursor uma cinza vulcânica. Comparando-se os tipos de precursores, é visto que o melhor desempenho, na idade de 91 dias, foi alcançado com CX (H8 e G7). TAI e TIM mostram-se mais influentes pela adição do CaO, apresentando TIM (L12 e K11) melhor comportamento com a adição e TAI (J10 e I9) melhor comportamento sem a adição do CaO.

Figura 57 – Resistência mecânica potencial das misturas produzidas com a fonte adicional de silicatos (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).



Fonte: da autora.

Ainda com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mantido a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , foi obtida uma elevada resistência em 24h, com valores variando de 43,84 MPa a 130,28 MPa. O comportamento mecânico acompanha o discutido no referencial bibliográfico, em que o maior percentual amorfo e o menor RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , descritos na Tabela 25 e Tabela 27, geram melhores resistências mecânicas. Com isso, quanto maior a fase amorfa, e menor a RM, maiores os valores de resistências mecânicas iniciais obtidas. Porém, as RM alcançadas com as misturas são consideradas distantes dos recomendados pela literatura ( $< 4$ ) para o desenvolvimento de matrizes ativadas por álcalis (DAVIDOVITS, 2013; SAGOE-CRENTSIL, DE SILVA, 2015; KEPPERT et al., 2018).

Com o envelhecimento das amostras, em temperatura e umidade relativa do ar controlada ( $23\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\approx 60\%$  UR), houve uma redução da tensão de compressão das misturas aos sete dias, com exceção de G7, que manteve aumentando sua resistência. As quedas apontam valores de 34,7%, para H8, 10,93%, para I9, 60,63%, para J10, 28,20%, para K11, e 76,79%, para L12, indicando reduções mais expressivas para misturas TAI e TIM sem o conteúdo de CaO e apresentando menor percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo. Enquanto isso, G7 (CX) adquiriu 11,86% de resistência na mesma idade. Mesmo com a redução da carga mecânica para sete dias, os resultados ainda se mantiveram com resistência superior às demais misturas na idade de 91 dias (A1 a F6 e A13 a L24).

As maiores resistências iniciais podem ser atribuídas possivelmente à formação conjunta de fases N-A-S-H, C-S-H e gel de silicato de sódio amorfo, para as matrizes com CaO, e de gel de silicato de sódio amorfo, para matrizes sem CaO. A hipótese das fases N-A-S-H, C-S-H é sugerida devido às estruturas híbridas propostas em que se tem a precipitação dos géis em conjunto (Figura 10), também identificados por Shi, Fernández-Jiménez, Palomo (2011), Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015a), Robayo-Salazar et al. (2018).

Já a formação do gel amorfo de silicato de sódio é sugerida, pois a matriz é pobre em modificadores de rede (quando sem CaO) e rica em espécie de Si e Na. Dimas, Giannopoulou, Pnias (2009) defendem que ligações intermoleculares de átomos de Si altamente ligados (com unidades estruturais  $\text{SiQ}^3$ ) necessitam de muita energia para a formação e a propagação de fissuras, o que gera um comportamento frágil para redes de silicato de sódio na compressão. Esse comportamento está de acordo com o observado no estudo, uma vez que as misturas sem a adição de CaO correspondem às maiores resistências - H8 com 130,28 MPa e maior percentual de  $\text{SiO}_2$  (37,67%), seguida por G7 com 83,51 MPa e 34,19% de  $\text{SiO}_2$ , e, assim,



sucessivamente, conforme resistências. Ou seja, quanto maior o percentual de  $\text{SiO}_2$  da mistura, maior a resistência mecânica obtida. Além disso, a necessidade de energia para a formação de fissuras pode ser associada ao comportamento frágil identificado no rompimento mecânico das misturas em que se obteve a desintegração com lascamento abrupto, quase explosivo, quando carregadas mecanicamente. Para a hipótese, também é identificado que as maiores resistências iniciais são também associadas às maiores molaridades (Tabela 27) e, conseqüentemente, maiores percentuais de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Nesse sentido, a alta resistência inicial pode ser gerada pelas elevadas ligações de átomos de silício ligados ao sódio, induzidos pela temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , como catalizador, formando o gel de silicato de sódio amorfo.

O gel de silicato de sódio amorfo foi identificado por Rovnaník (2010) com o mesmo ativador e temperatura. Também observou que à rápida ligação das espécies de Si, em alta temperatura, impedem a formação de uma estrutura mais compacta, acarretando uma maior quantidade de volume de poros. Redden, Neithalath (2014) alegam que esses géis são facilmente formados em matrizes de baixo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e se comportam de modo instável em contato com a água, despolimerizando a sílica em condições de cura úmida, que leva à perda de sua estabilidade. Esse fenômeno pode ser usado para explicar a perda de resistência mecânica obtida ao longo dos primeiros dias. Quando os exemplares do estudo são expostos em condições ambientes com UR de 60%, podem ser despolimerizados pela UR, que gera a perda de resistência mecânica observada para as idades posteriores.

A ação, por sua vez, parece ser mais controlada para as matrizes com a adição de  $\text{CaO}$ . Para essas, são obtidas menores resistências mecânicas e menores perdas ao longo do envelhecimento quando comparada as matrizes sem  $\text{CaO}$ . Temuujin, Riessen, Williams (2009) e Zhao et al. (2019) descrevem que as espécies de  $\text{Ca}^{2+}$  são mais ativas que o  $\text{Na}^+$ . Ligam-se mais rapidamente aos íons  $\text{SiO}$  ou às ligações Si-O-Si, formando C-S-H, que se liga posteriormente as espécies de Al, formando (C-N)-A-S-H. Com isso, a presença espécies de  $\text{Ca}^{2+}$  nas misturas possivelmente dificultam a formação da rede tridimensional de silicato de sódio. O produto de hidratação C-S-H tende, também, a gerar uma resistência mecânica inferior em altas temperaturas, quando comparado ao gel geopolimérico ou de silicato de sódio, devido à liberação de água que pode gerar uma maior porosidade à matriz. Para Zhao et al. (2019), a  $\text{RM}(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Al} > 0,95$  indica a formação de fase C-S-H associado a N-A-S-H simultaneamente, o que pode ser o indicativo do sugerido, uma vez que os valores dos estudos (Tabela 27) estão de acordo. Sendo assim, é sugerido que o  $\text{CaO}$

contribui mitigando o efeito de solubilização e lixiviação de redes de silicatos formados, possivelmente pela formação de outras fases junto à fase do silicato de sódio amorfo.

Ao longo do envelhecimento as misturas G7 a L12, mostraram-se instáveis, mesmo permanecendo em temperatura e UR controlada. Para as misturas sem a adição do CaO, quedas de resistência são identificadas até 28 dias, depois voltam a adquirir resistência. A retomada da resistência pode ser gerada por uma fraca formação de gel geopolimérico. Já para as misturas com CaO, precursores CX e TAI, é identificado que, após a queda (para os sete dias), a resistência continua aumentando ao longo do envelhecimento. Já TIM, mantém sua resistência em 28 dias, triplica sua resistência em 56 dias, atingindo 58,32 MPa, e volta a perder nos 91 dias, permanecendo com apenas 38,51 MPa. Ou seja, as matrizes são fortemente influenciadas pelo tipo de fase formada.

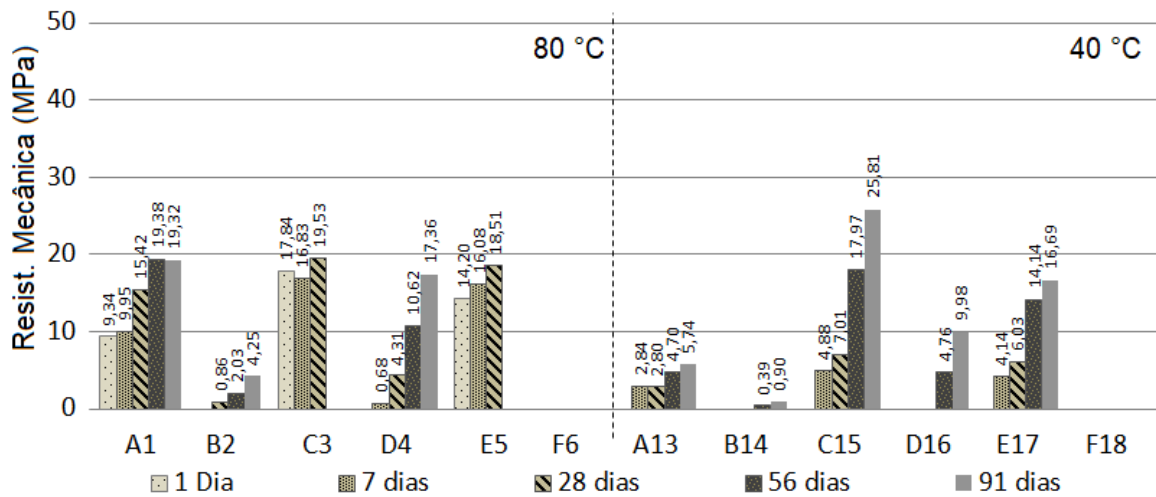
Já as pastas produzidas com o silicato solúvel e mantidas a 40 °C (Figura 57) apresentam-se mais estáveis ao desenvolvimento mecânico, porém com resistências que não ultrapassam 33,77 MPa os 91 dias (mistura I21). Devido à dificuldade de reação imposta pela baixa reatividade dos precursores e pelas condições de ativação (falta de temperatura atuando como catalizador), resistências mecânicas somente puderam ser observadas a partir dos sete dias de envelhecimento. Os melhores resultados são obtidos para o precursor TAI, em que se obteve resistência com e sem a adição de CaO. Já CX e TIM só apresentaram resistência com a adição do CaO (os fenômenos serão discutidos no item de adição de CaO), as misturas H20 e L24 não desenvolveram resistência ao longo dos 91 dias de envelhecimento.

Sendo assim, é identificado que a adição de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mostra-se eficiente no desempenho mecânico, principalmente quando associado à temperatura de 80 °C. Entretanto, o gel formação não é estável, o que faz com que as misturas apresentem comportamento de perda de resistência ao longo do tempo, sendo possivelmente influenciado pelo gel de silicato de sódio amorfo.

Em relação às matrizes produzidas somente com o ativador NaOH (Figura 58) é notável que a resistência aumenta quando as RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  são aumentadas, e a RM  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e molaridade são reduzidas. O efeito é visualizado para ambas as temperaturas de cura. Para os três precursores, o melhor desempenho foi obtido com a adição do modificador de rede e a temperatura de 80 °C, que mostrou desenvolver melhor resistência para CX. Para TAI e TIM, não é possível atribuir melhor comportamento mecânico na idade de 91 dias, devido à

falta de exemplares que se partiram por danos de retração, durante o envelhecimento, discutidos no item anterior. Já sem o CaO, a temperatura é eficiente para CX, enquanto TAI, TIM (F6 e F18) não desenvolvem resistência mecânica, conforme explicado na avaliação do estado fresco.

Figura 58 – Resistência mecânica potencial das misturas produzidas com NaOH.



Fonte: da autora.

Para ambas as temperaturas, o comportamento mecânico, na idade de 91 dias, influenciado pela adição de CaO, possibilitou resistências de 5,75 MPa a 25,81 MPa, enquanto a falta da adição levou a resistências de 0,90 MPa a 17,36 MPa. Para as idades iniciais, somente é identificada a resistência quando as matrizes são submetidas à cura de 80 °C e com a adição de CaO. Sendo assim, a temperatura associada à adição de silicato solúvel e/ou adição de CaO podem ser dadas como essenciais no desenvolvimento mecânico em idades iniciais. As ações (temp. + CaO+ Silicatos) em conjunto desenvolvem-se melhor, porém, quando analisados separadamente, a adição de CaO mostra-se menos eficiente na resistência inicial, mas mais estável, adquirindo resistência constante com o envelhecimento. Por isso, caso seja necessária a escolha entre uma ou outra ação, para melhorar desempenho das misturas, é indicada a inserção do modificador de rede + temperatura.

Os melhores resultados obtidos com o CaO podem ser consequência da interação dos géis N-A-S-H e produtos de hidratação C-S-H gerados em matrizes binárias (Figura 10). Kim (2012) e Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez (2015b) alegam que, quanto menor a molaridade, maior a solubilidade do CaO, devido à baixa concentração de OH<sup>-</sup>, levando a melhor formação de fases C-S-H. Em função da perda de exemplares da mistura C3 e E5 e a observação do crescimento

constante de resistência mecânica nas idades iniciais, as análises são atribuídas sobre a idade de 28 dias. A hipótese pode ser adotada, pois é identificado que os melhores resultados não são obtidos com a rocha de maior potencial (teor vítreo e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo), e, sim, para as matrizes de menor molaridade – C3 = 6,86; E5 = 7,77 e A1 = 9,29, respectivamente. Sendo assim, a baixa molaridade possibilita a maior solubilidade do CaO induzindo a formação da fase C-S-H.

Além disso, Davidovits (2013), Ndjock, Elimbi, Cyr (2017) e Keppert et al. (2018) indicam que, para se formarem estruturas geopoliméricas, é necessário que se tenha uma RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior a 4, diferente do alcançado, que apresenta RM mínima de 9,38 (A1). Isso indica que as redes N-A-S-H formadas são enfraquecidas devido à baixa disponibilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, levando possivelmente a fase hidratada C-S-H como predominante sobre o comportamento mecânico inicial. Esses géis formados, ao longo do tempo, ligam-se às espécies de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , conforme são solubilizados, para a formação de fases cristalinas N-(C)-A-S-H, além do gel geopolimérico amorfo. Contudo, devido ao comportamento de ruptura, dúctil, para as matrizes curadas a 40 °C, também é considerada somente a formação das fases geopoliméricas, uma vez que é de conhecimento que a fase C-S-H se rompe com comportamento frágil. São sugeridas análises de formação de fases em idades iniciais, para identificar o comportamento responsável, por gerar a resistência mecânica.

Sendo assim, é visualizado que a adição de CaO contribui para o ganho de resistência mecânicas para matrizes produzidas com NaOH. O efeito é mais satisfatório para as misturas de menor fase amorfa (TAI e TIM), identificado pela resistência mecânica obtida nos 28 dias. A perda de exemplares a 80 °C impossibilitou que a avaliação fosse realizada em idades posteriores, indicando uma instabilidade entre os parâmetros adotados. Acredita-se que os tipos de géis e fases formadas sejam os principais motivos relacionados ao dano de fissuração identificado.

Já para as matrizes ativadas com NaOH, de baixo conteúdo de CaO, também foi evidenciado que a rocha com menor fase amorfa (TAI) desenvolve melhor comportamento mecânico, indo contra o proposto pela literatura. Para essas, foi obtido 17,36 MPa, para D14, e 9,98 MPa, para D16, ambos com 91 dias, enquanto CX adquiriu apenas 4,25 MPa (B2), a 80 °C, e 0,9 MPa (B14), a 40 °C. De modo geral, o comportamento de ruptura dúctil para as misturas é apresentado, com exceção de D4, que passou a apresentar comportamento frágil a partir dos 56 dias, mantendo-se para os 91 dias. O fenômeno é associado a menor fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo,

molaridade, percentual e  $\text{SiO}_2$ , NaOH e maior percentual de água na mistura. Supõe-se que o comportamento é obtido pela melhor interação de parâmetros de dosagem sugeridos para o precursor TAI.

Sendo assim, é visualizado que o ativador NaOH aparenta gerar mais estabilidade no desenvolvimento mecânico das misturas, principalmente quando associado à temperatura de 80 °C que não só potencializa a resistência mecânica, mas também a forma de rompimento.

#### 4.6.1.5 Influência da adição de CaO na resistência à compressão

Em relação ao CaO, é obtido que todas as misturas que receberam a adição demonstraram comportamento mecânico satisfatório, indicando aumento de resistência potencial sobre às matrizes sem adição. O melhor resultado é atribuído à mistura G7, precursor CX, com somatória de efeitos –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 80\text{ °C}$  – alcançado 113,52 MPa aos 91 dias. A mistura também indicou ser a única com silicatos solúveis, mantidos inicialmente a 80 °C, a aumentar gradativamente a resistência mecânica ao longo do envelhecimento. I9 (TAI) e L12 (TIM), por sua vez, indicam queda de resistência para sete dias, porém voltaram a adquirir ao longo do tempo.

Para as demais condições, sem algum dos mecanismos envolvidos, o comportamento crescente de resistência é também observado, porém as resistências mecânicas são inferiores. Associando-se  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 40\text{ °C}$ , o melhor desempenho é obtido para I21, precursor TAI, com 33,77 MPa, com rompimento frágil identificado já aos 28 dias, sendo 69,5% superior a mistura J22 (sem a adição). Por isso, a adição de CaO é fundamental para o desenvolvimento mecânico de CX e TIM, uma vez que ambos os precursores não apresentaram resistência sem a adição e atingiram 11,59 MPa e 11,11 MPa, respectivamente, aos 91 dias, com a adição. Mesmo assim, a fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  parece não apresentar relação com o ganho de resistência inicial, sendo esse mais afetado e influenciado pela temperatura de cura atuando como catalizador.

Já para o ativador NaOH + 80 °C, TAI e TIM demonstram desenvolver maiores resistências mecânicas iniciais, porém as misturas foram fortemente afetadas pela retração. Sendo assim, somente CX pode ser ensaiado a 56 e 91 dias, atingindo 19,32 MPa, 78% superior à mistura sem adição. Ao se analisar TAI, aos 28 dias, também é obtido um crescimento de 78% na resistência mecânica. Já em TIM, a

adição de CaO mostrou-se essencial para o desenvolvimento da resistência mecânica.

E, por fim, as misturas produzidas com NaOH + 40 °C indicaram comportamento similar às produzidas com 80 °C. Melhores resultados são obtidos para TAI e TIM, atingindo 25,81 MPa e 16,69 MPa, respectivamente, com 91 dias de envelhecimento. O melhor desempenho foi alcançado com C15 que pode ser associado à rocha de menor fase amorfa, porém a mistura com menor molaridade, indicando maior dissolução do CaO, levando a formar fases C-S-H e/ou N-A-S-H inicialmente. A menor resistência alcançada com o precursor CX, com maior teor amorfo, e maior teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo, e maior alcalinidade, pode ser explicada pela dificuldade de formar fases hidratadas (pela alcalinidade).

#### 4.6.1.6 Síntese do comportamento mecânico

Em síntese, para todas as misturas apresentadas, a adição de CaO gera benefícios em matrizes ativadas com alto percentual de fases cristalinas, contribuindo para a formação de redes geopoliméricas ou fases hidratadas. Seu melhor desempenho é observado quando é disponibilizada uma menor alcalinidade do meio, possibilitando a possível formação e fases hidratadas em matrizes de baixo conteúdo amorfo (misturas C15 e I21). Contudo, quando uma elevada quantidade de íons SiO<sub>4</sub> e temperatura são introduzidas à estrutura, a fase hidratada sofre dificuldade para se formar, atuando nesse meio um possível gel de silicato de sódio amorfo, explicando o comportamento das misturas produzidas com silicatos solúveis e curadas a 80 °C.

Já em misturas sem a adição de CaO, é observada maior dificuldade de formar um gel geopolimérico, pois as rochas apresentadas são pobres em conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para essa condição, é essencial que se tenha temperatura, caso contrário as redes não são formadas ou são muito fracas. Quando um elevado conteúdo de silicatos dissolvidos e maior conteúdo de Na<sub>2</sub>O for inserido pelo ativador Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, e levados à temperatura elevada, são formadas grandes resistências mecânicas. Isso demonstra que, quem está gerando maior influência nessas matrizes não são as rochas, mas o ativador que proporciona espécies de Si e Na e a temperatura mais elevada.

Com isso, é possível afirmar que, mesmo que as misturas com silicatos solúveis a 80 °C tenham apresentado queda de resistência nas idades iniciais, essas desenvolveram melhor comportamento mecânico entre as pastas estudadas. Já as

misturas produzidas com NaOH, curadas a 80 °C, também apresentaram bom desempenho, quando com adição de CaO. Porém, a retração foi predominante para matrizes de baixa reatividade (TAI e TIM), o que é um problema quando considerada a possibilidade de uso do material. Sendo assim, é recomendado um balanceamento de cargas, buscando inibir o comportamento e, assim, adquirir uma mistura mais eficiente.

As baixas temperaturas influenciam fortemente no desenvolvimento mecânico, e ainda possibilitaram a formação de estruturas com moderada resistência mecânica, com adição de CaO para a rocha TAI. Mesmo assim, a resistência mecânica não é a única propriedade no estado endurecido que deve ser analisada para indicar o potencial da estrutura, outras técnicas devem ser associadas, como a imersão, averiguando a consolidação da geopolimerização e de ensaios de durabilidade, não discutidos no estudo.

#### **4.5.2 Consolidação da ativação alcalina**

No capítulo em questão, é discutido o comportamento das misturas frente à ação direta da água (por imersão), buscando averiguar a consolidação da ativação alcalina. Conceição (2019) identificou severas deformações em misturas com vidro vulcânico, indicando aumento de volume, por análise visual, três vezes superior ao tamanho original da amostra. Lancellotti et al. (2013) também constataram alterações visuais em misturas produzidas com cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos quando submetidas a água por 48 horas. Para ambos os materiais, é possível indicar a presença de fases minerais que atuam como materiais inertes na ativação alcalina, indicando a baixa fração de fase reativa (amorfa) e possibilitando ligações mais fracas e suscetíveis à degradação de forma acelerada, quando comparadas a matrizes produzidas com metacaulim, por exemplo. Esse comportamento é esperado em matrizes de precursores naturais, de origem ácida, justamente por apresentarem grande percentual de fase cristalina, além de baixo conteúdo de  $Al_2O_3$  reativo, os quais induzem a redes tridimensionais pouco resistentes, conforme já identificado no comportamento mecânico.

Na Figura 59 apresenta-se o aspecto dos exemplares antes e depois de imersos em água por 24 horas. Na Figura 59, a primeira e terceira coluna (um a cinco e 13 a 17) correspondem às matrizes produzidas com NaOH, e a segunda e quarta coluna (sete a 12 e 19 a 24), as matrizes produzidas com  $Na_2SiO_3 + NaOH$ . As linhas

ímpares correspondem às misturas com adição de CaO e as linhas pares, sem adição. Salienta-se que as misturas F6 e F18 não foram avaliadas por não apresentarem reação, conforme mencionado anteriormente.

Figura 59 – Amostras ativadas por álcalis envelhecidas por 28 dias, antes (A) e depois (D) de ficarem 24h imersas em água.



Fonte: da autora.



Houve a identificação de que houveram misturas que sofreram degradação ao entrarem em contato com a água, enquanto outras permaneceram intactas, o que pode indicar que redes geopoliméricas resistentes foram estabelecidas para algumas misturas. As pastas que apresentaram maior degradação, independente da temperatura de cura e do tipo de ativador, corresponderam às misturas sem CaO (linhas pares da Figura 59), com exceção de G7 e G19, do precursor CX. Foi possível estabilizar a degradação com a adição do CaO para os precursores TAI e TIM. Já para o precursor CX, a estabilização somente foi atingida com o ativador NaOH. Para  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ , independente da temperatura de cura, não foi possível mitigar o dano. Mesmo assim, G7 e G19, quando comparados aos seus similares sem CaO, H8 e H20, respectivamente, indicaram uma degradação mais branda, o que demonstra que o CaO contribuiu para a parte da mitigação, porém o percentual adicionado não foi suficiente. O comportamento está de acordo com o proposto para a resistência mecânica em que houve a formação de uma maior rede de géis solúveis em água e de menor formação de produtos hidratados (C-S-H), ocasionado pela maior molaridade e pelo conteúdo de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , associada à temperatura.

Baseado nos resultados obtidos, foi constatado que o fenômeno que envolve a degradação das matrizes não apresenta relação com o comportamento mecânico. Isso, pois as misturas que apresentaram deterioração – B2, D4, G7, H8, J10, L12, B14, D16, G19, H20, J22 e L24 – indicaram resistência mecânica aos 91 dias, as quais variam de 4,25 MPa (B2) a 113,52 MPa (G7). Já para as misturas que se mantiveram estáveis – A1, C3, E5, I9, K11, A13, C15, E17, I21 e K23 – a resistência mecânica potencial oscilou de 5,74 MPa (A13) a 61,82 MPa (K11) com mesma idade. Ou seja, não é possível atribuir o comportamento de degradação às baixas ou às altas resistências mecânicas, visto que, para ambas, as resistências obtiveram estabilização e deterioração de exemplares.

Ao se avaliarem as misturas frente ao tipo de ativador (observando-se as colunas na Figura 59), verificou-se que a adição de silicatos solúveis ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) induziu e/ou contribuiu para a deterioração dos exemplares, isso, pois, matrizes produzidas com NaOH mantiveram-se mais estáveis. O fenômeno indica que a fonte extra de silicatos solúveis possivelmente não proporcionou a consolidação da geopolimerização, mesmo à matriz adquirindo elevadas resistências mecânicas. Esse comportamento novamente aponta que o gel (ou os géis) formado para as matrizes sem adição de CaO são de silicato de sódio amorfo e não de N-A-S-H ou C-A-S-H. A hipótese é gerada devido à falta da fonte de CaO, e à predominância do baixo

conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, associado ao  $\text{MS} = 2,99$  ( $\text{RM SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), que, segundo Dimas, Giannopoulou, Panias (2009), quando inferior a 3,5, é completamente solúvel em água, sofrendo hidrólise. O dano, para Redden, Neithalath (2014), é gerado pelo aumento do pH da água em que a matriz está imersa e que deteriora o gel de silicato de sódio amorfo, com menor estabilidade das ligações  $\text{SiQ}^3$ .

O aumento do pH das águas em que os exemplares estiveram imersos foi evidenciado em todas as misturas (Tabela 32). Assim, é sugerido que, devido às elevadas concentrações de espécies de Si e Na e a baixa concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, obteve-se o gel de silicato de sódio amorfo, que se deteriorou no ambiente alcalino proporcionado pela lixiviação dos álcalis da própria mistura. Em matrizes ativadas por álcalis, do tipo C-A-S-H e N-A-S-H, formada a partir dos modificadores de rede  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , o dano não é identificado, mesmo submetido a um ambiente alcalino. Os valores da Tabela 32 expressam o percentual de aumento do pH da água em que o exemplar de cada mistura permaneceu imerso por 24 horas. Os dados não podem ser correlacionados à demais dados da literatura devido à falta de padronização do tamanho do exemplar (que variou  $\pm 10\%$ ) que pode indicar maior ou menor percentual de álcalis lixiviados, influenciando o valor obtido. A água utilizada foi de rede pública com pH que variou  $7,7 \pm 0,3$ .

Tabela 32 – Avaliação qualitativa do aumento do pH (%) para cada mistura após imersão dos exemplares em água por 24h.

| Mistura | Aumento de pH (%)* | Mistura | Aumento de pH (%)* |
|---------|--------------------|---------|--------------------|
| A1      | 78,92              | A13     | 80,33              |
| B2      | 80,95              | B14     | 77,68              |
| C3      | 61,76              | C15     | 77,44              |
| D4      | 75,68              | D16     | 67,83              |
| E5      | 78,65              | E17     | 78,32              |
| F6      | x                  | F18     | x                  |
| G7      | 86,22              | G19     | 52,87              |
| H8      | 76,07              | H20     | 81,67              |
| I9      | 79,73              | I21     | 76,68              |
| J10     | 70,80              | J22     | 46,63              |
| K11     | 72,68              | K23     | 82,96              |
| L12     | 74,56              | L24     | 78,30              |

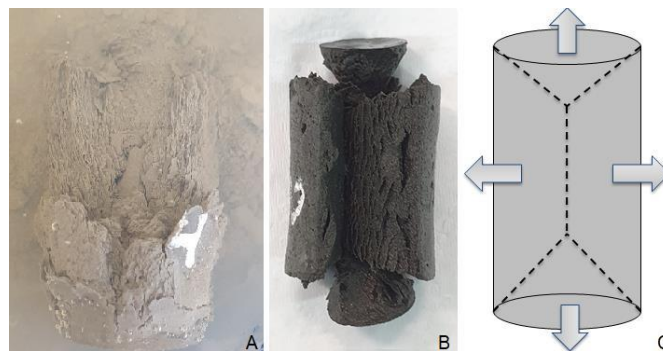
\* percentual de aumento do pH com relação a água padrão.

Fonte: da autora.

Frente à temperatura de cura, foi obtido que essa também não contribuiu para a mitigação da deterioração, o que indica que, mesmo em baixas temperaturas, uma rede tridimensional geopolimérica é formada. Porém, devido à necessidade de maiores tempos de envelhecimento para a formação de cadeias mais resistentes, as pastas curadas a 40 °C mostraram menor resistência ao ataque. Quanto menor a rede geopolimérica formada, maior a força de deterioração, o que possivelmente levou a desintegração das amostras H20 e L24 quando submetidas ao ensaio. Assim, a temperatura não atua na mitigação do dano, mas influencia no grau do dano graças à resistência da rede formada na matriz.

Com relação ao tipo de deterioração, dois fenômenos são observados (Figura 60): i) o desmanche da estrutura, determinada como desintegração e ii) o aumento de volume do corpo de prova que passou a ser chamado de expansão. A desintegração (Figura 60A) foi observada para as misturas B2 e D4. A mistura E5 apresentou fissuras por toda a área do exemplar que também levaram a desintegração, em pedaços. Entretanto, acredita-se que o fenômeno esteja relacionado a fissuras ocorridas por retração da pasta, como indicado no comportamento mecânico. K11 também mostrou fissuras superficiais, mas essas não comprometeram o exemplar na análise. Assim, a desintegração foi mais visível para D4 (Figura 60A), em que, após 24h, o exemplar perdeu por completo sua forma, se transformando em pequenas partículas dissolvidas na água. Processo similar ocorreu em B2, porém somente superficialmente (Figura 59).

Figura 60 – Forma de deterioração identificada em matrizes deterioradas após 24h de CP imerso em água: A) desintegração de D4; B) expansão de J10; C) forma bicônica e bifaturada observada na expansão.



Fonte: da autora.

As misturas H8, J10, L12, B14, G19, H20, J22 e L24 apresentaram deterioração por expansão (Figura 60B), sendo severamente observada em H20 e L24 (Figura 59) que também desintegraram (porém com massa sólida, e não partículas, diferente de B2 e D4). O dano da expansão é caracterizado pelo rompimento lateral do corpo de prova que leva a dilatação da matriz, com fraturas similares a escamas, assumindo forma bicônica e bifaturada lateralmente ao final do fenômeno (Figura 60 B e C).

O comportamento pode estar relacionado ao tipo de ativador, pois, em geral, foi identificado para as misturas produzidas com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A mistura B14 (precursor CX), com maior proporção de  $\text{SiO}_2$  reativo provindos do precursor, mesmo produzida com NaOH apresentou fenômeno similar, o que indica que a proporção de silicatos dissolvidos pode estar induzindo ao fenômeno. A hipótese está de acordo com a proporção de  $\text{SiO}_2$  disponível para cada mistura, apresentada na Tabela 29, em que, quanto maior a proporção, mais visível o dano de deterioração. Assim, é sugerido que, além da lixiviação dos álcalis, já identificada devido ao aumento do pH da água em que o exemplar encontrou-se imerso, pode-se ter também a lixiviação de silicatos, sendo essa possivelmente a formação de gel visualizada no entorno de K23 após análise (Figura 59).

Em G7 e G19, com elevado percentual de  $\text{SiO}_2$  (Tabela 29), a expansão é moderada, mitigada pela adição de CaO que induziu uma maior proporção de silicatos ligados à rede formada. Isso, pois a expansão identificada em G7 corresponde ao início do processo de degradação visível nas demais misturas. Mesmo assim, devido ao balanço estequiométrico da reação que indica a existência de espécies livres, esses possivelmente foram dissolvidos e lixiviados junto aos álcalis.

Sendo assim, é considerado que nem todas as matrizes propostas para o estudo apresentam uma ativação alcalina estável consolidada. A técnica, mesmo sem complexidade, foi importante para descrever diferentes tipos de géis formados que podem ser responsáveis pela resistência mecânica, mas não são interessantes à proposta da pesquisa. Com isso, é indicado que a adição de CaO colaborou para uma rede mais estável formada, sendo o fator de influência de maior efeito na mitigação dos danos propostos. Assim, o excesso de silicatos indicou ser a variável mais influente no fenômeno de expansão, e a falta de modificadores de rede para a desintegração dos exemplares imersos em água.

### 4.5.3 Formação de eflorescência

As análises qualitativas de eflorescência apresentadas no estudo foram realizadas por sete dias, contados a partir dos 28 dias de envelhecimento das amostras em temperatura e UR controlada ( $23 \pm 2$  °C,  $\approx 60\%$  UR). Como as matrizes ativadas apresentam mobilidade de álcalis, a eflorescência é um comportamento intrínseco, conforme relatado por Zhang et al. (2018a), um processo natural em condições ambientais, diretamente relacionado aos mecanismos de carbonatação. Sendo assim, a formação dos cristais de sais alcalinos gerados naturalmente enquanto as amostras envelheciam em condições controladas não foram discutidas no capítulo. Isso, pois, nem todas as misturas permaneceram o mesmo tempo expostas em condições controladas, que foi influenciado pelo tempo de cura hidrotérmica e condição da mistura para o desmolde (Tabela 30).

Assim, as análises foram realizadas a partir das formações já existentes na superfície dos exemplares. Ou seja, a identificação dos afloramentos provocados pelo ensaio de eflorescência se deu a partir das formações já existentes na superfície dos corpos de prova, registrados por padrão fotográfico. As formações foram visíveis em exemplares das misturas B2, G7, I9, K11, A13, C15, E17, G19 e I21, com maiores afloramentos naturais visíveis nas misturas C15 e E17. Para as demais, houve apenas a formação esbranquiçada, sem acúmulo volumoso de cristais.

Nas Figura 61 e Figura 62 são expostas as representações gráficas dos exemplares nos dias zero e dia sete, demonstrando o aspecto físico dos corpos de prova antes (dia zero) e após (dia sete) concluída à análise visual de eflorescência. Os resultados, na íntegra, para todas as idades, podem ser visualizados no Apêndice E. Na Figura 61 são apresentadas às matrizes curadas a 80 °C e na Figura 62 as matrizes curadas a 40 °C. Para ambas as imagens, a primeira coluna (um a cinco e 13 a 17) corresponde às matrizes produzidas com NaOH e a segunda coluna (sete a 12 e 19 a 24) às matrizes produzida com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ . As linhas ímpares, para ambas as Figuras, com adição de CaO e as linhas pares, as pastas sem adição. Salienta-se que as misturas F6 e F18, não foram avaliadas por não apresentarem reação, conforme mencionado anteriormente.

Figura 61 – Aspecto visual dos corpos de prova no início (dia zero) e fim (dia sete) da análise de eflorescência para as misturas curadas a 80 °C – A1 a L12.



Fonte: da autora.

Figura 62 – Aspecto visual dos corpos de prova no início (dia zero) e fim (dia sete) da análise de eflorescência para as misturas curadas a 40 °C – A13 a L24.



Fonte: da autora.

Nos conjuntos de imagens das Figura 61 e Figura 62 é observado que não há grandes formações de cristais salientes após sete dias de análise, sendo observado o afloramento esbranquiçado na mistura C3, junto a uma ruptura (Figura 61), C15, E17,

G19 e I21 (Figura 62). A fratura, identificada em C3, ocorre também nas misturas E5, K11 e K23, e são apresentadas na Figura 63. Estas podem ter ocorrido devido ao fenômeno chamado de subflorescência, em que a tensão de cristalização é superior à resistência à tração do material, e aparece abaixo da superfície seca da amostra, na frente de secagem, conforme indicado por Zhang et al. (2018a). Mas, como as fissuras também são identificadas nas matrizes secas (não submetidas ao ensaio), a possibilidade pode ser descartada, o que indica que sua formação possui mesma procedência das fissuras ocorridas naturalmente enquanto envelhecem. A hipótese pode ser considerada a partir da identificação da fratura visível na altura superior à lâmina de água do exemplar C3, indicada na Figura 63, que não apresenta relação com os afloramentos dos produtos de eflorescência.

Figura 63 – Fissuras identificadas nos corpos de prova durante a análise de eflorescência.



Fonte: da autora.

Nas misturas E5, E17, K11 e K23 são identificados afloramentos com aspecto gelatinoso, na sua maioria, ocorrendo na altura da lâmina de água absorvida pelos corpos de prova. Estas são incolores para E5 e E17, e incolor a amarelada para K11 e K23. A matrizes E5 e E17 (TIM) correspondem à mesma mistura – TIM\_NaOH\_CaO – 80 °C e 40 °C, respectivamente, assim como K11 e K23, TIM\_Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>\_CaO 80 °C e 40 °C, respectivamente. Ou seja, é predominante da formação do gel nas misturas produzidas com o precursor TIM com a adição de CaO. A formação gelatinosa foi também identificada após 24h da imersão do exemplar K23 para avaliar a consolidação da ativação alcalina. Afloramentos similares foram também identificados em exemplares que permaneceram submersos em água em estudos de Zhang et al. (2018a), que os chamaram também de eflorescência, atribuindo a sua coloração à dissolução do produto de eflorescência no líquido, deixando-o transparente. Contudo, a cor amarelada, identificada em K23 indica haver a lixiviação de outros elementos



além de carbonatos, que não podem ser descritos, uma vez que o gel não foi analisado quimicamente devido à baixa quantidade de produto após seco.

Sendo assim, as misturas curadas a 80 °C que apresentam algum tipo de formação superficial correspondem a C3, E5 (ambas com NaOH) e K11 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ). A1 e D4 mostram afloramentos esbranquiçados, porém muito superficiais, podendo ser confundida com a formação anterior à análise, com isso, não serão considerados na discussão. Já para as misturas curadas a 40 °C, a identificação de formações se deu nas misturas C15, E17, com NaOH, e G19, I21 e K23 com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ .

Baseado nos dados foi constatado que todas as misturas que apresentam conteúdo adicional de CaO indicam a formação de algum tipo de produto superficial, com exceção de A1, G7, A13 (ambos CX) e I9 (TAI). Assim, o CaO aparenta influenciar na formação dos afloramentos, que pode ser relacionado às propriedades químicas do precursor e ao tipo de estrutura formada. Como os produtos de eflorescência são mais visíveis nas amostras TAI e TIM, ambas pobres em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, é suposto que a adição de CaO induza a formação de maior quantidade de fases hidratadas. Assim, tem-se uma rede N-A-S-H (possivelmente) fracamente formada associada a uma rede mais estável de C-S-H. E, mesmo que N-A-S-H disponibilize espécies de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  que vão se ligar ao C-S-H ao longo do tempo, estes não são suficientemente para formar uma rede C-A-S-H resistente. Como consequência, uma maior quantidade de  $\text{Na}^+$  permanece livre nos poros, que acaba lixiviado na análise de eflorescência com lâmina de água. Zhao et al. (2019) ainda aponta que o C-S-H induz a uma maior formação de poros à matriz pela evaporação da água da mistura, principalmente quando curadas a altas temperaturas. A maior porosidade contribui para a remoção dos álcalis na condição de ensaio (em lâmina de água), aumentando a eflorescência e reduzindo a resistência mecânica.

Já para as misturas produzidas com CX, tem-se uma maior disponibilidade de espécies de Si e Al reativo, o que pode intensificar a rede N-A-S-H (e posterior C-A-S-H), ligando quimicamente maior quantidade de  $\text{Na}^+$ . A hipótese é sugerida a partir da maior formação de depósitos de carbonatos (mistura C15) em misturas com menor percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  e menor molaridade, que aumenta a solubilidade do CaO para a formação de C-S-H. O mesmo ocorre com I21, em que a mistura apresenta baixo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo (TAI) e baixa molaridade, que estimula a formação de C-S-H. O efeito é visualizado de forma mais expressiva para as misturas curadas a 40 °C, em que também não se possui a temperatura atuando como catalizador, que contribui

para a formação do geopolímero. Assim, devido a baixa reatividade e as condições de mistura são formados produtos de hidratação, que fazem com que as espécies de  $\text{Na}^+$  não sejam consumidas e passem a ficar livres, induzindo sua remoção por lixiviação quando em lâmina de água. A mesma relação pode ser feita para as misturas C3, com mesma molaridade e percentual de sódio. Embora E5 e E17 apresentem molaridade e percentual de sódio um pouco superior (7,77 Mol e 7,61% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ), efeito similar pode ser estabelecido.

Além disso, a ideia de carbonatação também pode ser atribuída. Zhang et al. (2018a) indica que em geopolímeros com conteúdo de  $\text{CaO}$  a carbonatação pode ocorrer entre o  $\text{CO}_2$  dissolvido na atmosfera, os álcalis livres ( $\text{Na}^+$ ) e os cátions alcalinos-terrosos ( $\text{Ca}$ ). E, para esta, os autores atribuem danos químicos à estrutura devido à descalcificação ocorrida na matriz, que é dificilmente, ou pouco observada em matrizes de baixo  $\text{CaO}$ . Infelizmente, os exemplares após a análise visual de eflorescência, não foram testados quanto à resistência à compressão. Portanto, não há como gerar uma correlação direta entre a eflorescência e seu comportamento frente à resistência mecânica, assim como relacionar os afloramentos à carbonatação, permanecendo somente à hipótese.

Ao submeter-se a análise frente ao tipo de ativador (colunas da Figura 55 e Figura 56) é visualizado que este fator de influência, para as condições do estudo, não colaborou para a mitigação da eflorescência. A evidência foi atribuída, pois, o mesmo número de pastas produzidas com  $\text{NaOH}$  (C3, E5, C15 e E17) e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  (K11, G19, I21 e K23) apresentaram algum tipo de formação na superfície do exemplar. Os resultados vão contra o observado por Zhang et al. (2014) e Longui et al. (2020), que atribuem que a maior quantidade de silicatos solúveis disponíveis no ativador ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) atua inibindo o fenômeno. Para os autores, as reações de ativação ocorrem de forma lenta ao usar-se o  $\text{NaOH}$ , gerando uma baixa extensão de reações, o que pode levar a uma microestrutura porosa e saturada de solução alcalina. Assim, também conforme Provis, Bernal (2014), misturas preparadas com  $\text{NaOH}$  tendem a gerar maior permeabilidade e induzem ao aparecimento de eflorescência, quando comparado aos materiais ativados com silicatos solúveis. Além disso, as misturas são também influenciadas a formação de poros pela maior ou menor temperatura atuando na cura. Mesmo assim, a adição de silicato solúvel não se mostrou eficiente para a retenção de espécies de  $\text{Na}^+$ , responsáveis pela eflorescência, uma vez que não se possui cargas negativas suficientes, ou adicionais, para isso. E, quando isso ocorre, Longui et al. (2021) indica a formações de produtos de eflorescência mais severos,

em grande quantidade. Ainda, devido à possível instabilidade do balanço estequiométrico, é sugerida a lixiviação de silicatos não ligados à rede.

Com isso, ao associar-se o tipo de ativador à temperatura de cura, é observada que para 80 °C o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  tende a apresentar maior resistência à formação de cristais superficiais, indicando maior ligação de  $\text{Na}^+$  na rede de ativação e/ou menor porosidade do meio. Provis, Bernal (2014) indica que temperaturas acima de 60 °C são recomendadas para maior eficiência no combate à formação dos depósitos cristalinos. Já para misturas curadas a temperaturas mais baixas, este efeito não é alcançado. Isso também está de acordo com o proposto por Longui et al. (2020) que, ao estudar métodos de mitigação da eflorescência, recomenda que a adição de silicatos solúveis ou cura térmica reduzem a porosidade, restringindo a lixiviação dos álcalis livres na matriz formada. E, a hipótese pode ainda ser atribuída às misturas G7 e G19, que, embora com maior percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo (CX), que induz maiores redes N-A-S-H, apresenta elevada eflorescência para G19, não visualizada em G7. Ou seja, com a maior temperatura induzida à G7, formaram-se mais rapidamente redes geopoliméricas de maior resistência mecânica, associados a um possível gel de silicato de sódio amorfo, indicado pela degradação da base do exemplar e início de degradação discutida no capítulo anterior. Esta estrutura é diferente de G19, que é induzida a formar C-S-H pela falta de temperatura atuando como catalizador. E, devido a maior molaridade (9,39 Mol), também apresenta dificuldade de solubilizar o CaO. Sendo assim, para G19 houve a formação de um gel, fraco, porém mais estável quando comparado a G7, que reagiu, possivelmente, com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e induziu a liberação de  $\text{Na}^+$ , que veio a ser lixiviado com a maior umidade do meio, na análise da eflorescência. Este comportamento está de acordo com o proposto por Upshaw, Cai (2021) e com os resultados alcançados no comportamento mecânico, em que G7 alcançou 113,52 MPa aos 91 dias, apresentando comportamento frágil, enquanto G19 apenas 11,59 MPa com comportamento dúctil.

Quando observado o tempo para a formação dos depósitos cristalinos, a formação é visível após 24h para o traço C3, K11, C15, I21 e K23, após 48h para E5 e após quatro dias para E17 e G19. Os maiores afloramentos foram identificados já na idade de 24h para as misturas C15 e K23, na forma de gel. Zhang et al. (2014) atribuem a temperatura como um parâmetro a contribuir com a quantidade de poros formados, indicando o surgimento de produtos de eflorescência mais lento ou mais rápido. Porém, esta atribuição não pode ser dada como essencialmente relevante para o estudo, pois as formações que ocorreram em 24h são geradas no mesmo

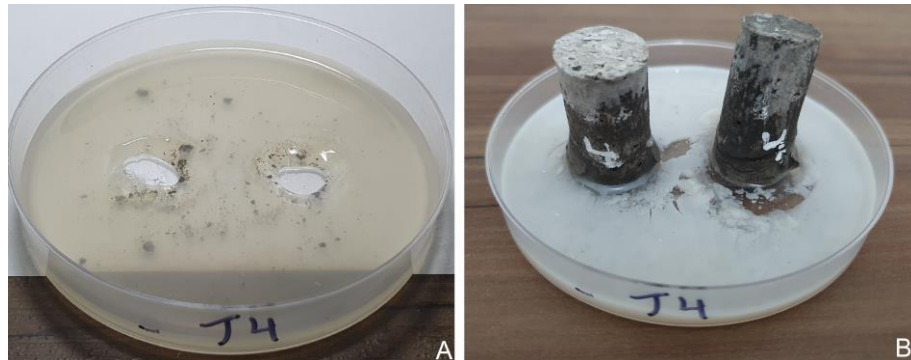
traço em ambas às temperaturas de cura, traços C e K, por exemplo. Mas é observado que as misturas curadas a 80 °C apresentam a formação de produtos de eflorescência em quantidade menores do que as pastas curadas a 40 °C. Nesse sentido, a temperatura influencia na extensão da reação formada, quando comparado C3 com C15, e K11 com K23, atuando na maior ou menor acúmulo de produtos aflorados, que pode ser induzida pela porosidade do meio, mas, esta, afetada mais pela química do meio associado à temperatura de cura. A hipótese está de acordo com o observado, com isso, é atribuído que a cura em temperaturas mais elevadas reduz a suscetibilidade dos materiais ativados por álcalis à eflorescência. Mesmo foi identificado por Longui et al. (2020).

Com base no exposto, é sugerido que o fenômeno que envolve a formação da eflorescência, para as pastas estudadas, está mais vinculado ao tipo de precursor, quanto à sua composição química e mineralógica, que afeta o tipo e estrutura de gel formado. A adição de CaO, da mesma forma, afeta as propriedades do tipo de rede formada, que também parece contribuir para a formação dos produtos de eflorescência. A temperatura mais elevada contribui para a mitigação dos cristais, assim como um precursor com maior conteúdo de  $Al_2O_3$  reativo. Já o tipo de ativador, sozinho, não contribui para a formação ou mitigação dos cristais, entretanto, quando vinculado aos demais fatores de influência (adição, precursor e/ou temperatura), apresenta melhor desempenho, principalmente quando com  $Na_2SiO_3$  associado a 80 °C, o que condiz com Longui et al. (2020). Ou seja, a adição de CaO e o tipo de precursor comportam-se como fatores mais influentes, quando comparada a temperatura e tipo de ativador na formação dos produtos de eflorescência. Zhang et al. (2018a) também identificam que a composição do precursor e sua forma física apresentam relação superior à eflorescência do que o tipo de ativador. Zhang et al. (2014), Zhang et al. (2018a) e Longui et al. (2021) também atribuem que o uso de cura hidrotérmica contribui para a redução do fenômeno, mesmo assim, esta afirmação não pode ser aplicada ao estudo já que todas as pastas receberam o mesmo processo de cura. Mas, a baixa quantidade de afloramentos pode ser induzida pelo processo de cura adotado.

Mesmo com os dados discutidos, outro fenômeno que pode estar envolvido à baixa formação de eflorescência é a lixiviação de elementos para a lâmina de água (Figura 64), deixando-a mais densa e dificultando a passagem da água pela rede de poros. A hipótese levantada pode ser visualizada, nos traços A1, B2, D4, E5, I9 e K11 (Figura 61) e B14, D16, G19 e I21 (Figura 62), demarcada por uma aréola

esbranquiçada na parte inferior da maioria dos exemplares. A formação somente não foi identificada para C3, G7, H8 curadas a 80 °C e C15 e K23 curadas a 40 °C.

Figura 64 – Lixiviação de elementos para a lâmina d'água durante análise de efluorescência. A) Mistura D4 com formação de gel após 48h de contato do CP com lâmina d'água; B) Lâmina d'água da mistura D4 com coloração leitosa e densa após 72h do CP em contato com a água.



Fonte: da autora.

As ocorrências foram identificadas, em geral, após 48h do exemplar em contato com lâmina de água, formando inicialmente um gel, translúcido (Figura 64A), que foi condensado, formando uma lâmina espessa, geralmente de cor leitosa, conforme Figura 64B. As formações mais densas foram identificadas em D4, J10 e L12 para as misturas curadas a 80 °C e D16 e J22 para as curadas a 40 °C. Trabalhos publicados por Zhang et al. (2018b) e Longhi et al. (2020) indicam que a lixiviação é afetada por fatores como a composição da solução dos poros e o movimento da umidade no geopolímero. Com isso, é visto que o precursor TAl, sem a adição de CaO, foi fortemente afetado quanto à lixiviação de material para a lâmina de água, o que pode indicar uma maior porosidade geradas para este precursor, possivelmente devido a menor reatividade do mesmo. Estes parâmetros podem ainda ser associados à maior quantidade de fases cristalinas presentes após a ativação e também, maiores razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $a/aglo$ , por exemplo, levando a uma matriz que leve a uma maior movimentação a umidade. O mesmo parece ocorrer com TIM, mas com menor intensidade para CX, o que, vincula a relação com maiores razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $a/aglo$ . Nas demais, em que houve a sua formação, a lâmina esbranquiçada mostrou-se, após sete dias de análise, menos densa e mais translúcida, com menor quantidade de material transportado.



(LOI) não foram apresentados devido à reação da amostra com o refratário e com o vidro que compõe a base da mufla, incinerando-se por completo.

Tabela 33 – Análise química semiquantitativa do material lixiviado da mistura L12 após sete dias de ensaio de eflorescência.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl    |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| 78,87%           | 1,09%                          | 0,36% | 1,14% | 13,51%            | 3,44%            | 0,86%                         | 0,55% |

Fonte: da autora.

A elevada presença dos silicatos dissolvidos apresenta forte relação com a degradação observada para L12, que, após sete dias, perdeu totalmente sua integridade. Ao indicar a falta de consolidação da ativação alcalina, a sílica amorfa é lixiviada junto aos álcalis Na e K, que parecem permanecer no produto analisado (13,51% e 3,44%, respectivamente). Mesmo ao adicionarem-se ativadores a base de sódio, o potássio foi representativo no lixiviado, sendo este proveniente da rocha bruta.

O indicativo de silicatos lixiviados e a maior predominância de sua formação para o precursor TAI, sem a adição de CaO, podem estar diretamente relacionados a dificuldade do precursor de formar fases geopoliméricas. Trata-se da estrutura com maior RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mesmo J10 adquirindo resistência mecânica de 20,25 MPa na idade do ensaio de eflorescência, o seu desempenho pode ser resultado de géis amorfos instáveis, levando à perda de estabilidade e contribuindo para a lixiviação dos silicatos. E, ao mesmo tempo, a não existência da lâmina expressa para C3, G7 e H8, pode indicar redes mais fortemente ligadas aos silicatos, ou até mesmo uma rede de poros menos favorecidos à lixiviação destes.

Em geral, a formação da camada espessa na lâmina de água não é visível em ensaios de lixiviação devido à forma de análise, na qual é dissolvida uma pequena fração da amostra em maior quantidade de líquido. Mesmo assim, Conceição (2019) a identificou para matrizes de vidro vulcânico ativadas com silicato comercial, alegando ser lixiviação de álcalis em contato com a água. Para as mesmas misturas, produzidas com silicato, produzido a partir de CCA, o autor não identificou as formações. E, associando-se ao observado no estudo, pode-se induzir que além dos álcalis, há a presença de silicatos dissolvidos. Isso devido ao melhor desempenho do silicato comercial nos estudos de Conceição (2019), com maior proporção de silicatos dissolvidos, que acabaram sendo lixiviados.

O comportamento de deterioração, identificado para os traços D4, G7, H8, J10, L12, B14, D16, H20, J22 e L24 pode ser relacionado ao dano apresentada no capítulo anterior. Quando observado o comportamento frente à temperatura é visto que para misturas curadas a 80 °C, primeira coluna da Figura 61, houve uma expansão da base dos exemplares da mistura D4 (NaOH). A mesma degradação é visível, em maiores proporções, para as misturas contendo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  – G7, H8, J10 e L12 – que perderam totalmente sua estabilidade em H8 e L12. Já para as pastas curadas a 40 °C, a deformação é identificada para a mistura B14, produzida com NaOH, enquanto que, para as pastas preparadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ , a deterioração do exemplar é totalmente atingida para H20 e L24 já no terceiro dia em contato com lâmina de água. Ou seja, com os precursores CX e TIM, misturas produzidas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  são fortemente atacadas pela água, independente da temperatura de cura, que aparenta não gerar influência no comportamento. Mesmo corre com J10 e J22, com precursor TAI, porém com proporções menores do que CX e TIM. A deterioração identifica está de acordo com o já identificado no capítulo anterior e pode estar associada ao aumento do pH da água devido a lixiviação dos álcalis.

Conceição (2019) identificou mesmo fenômeno em pastas produzidas com a rocha CX, ativadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  comercial e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  produzido com CCA. O autor apontou a falta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como possível ação que levou a expansão. A instabilidade do gel, relacionado ao dano obtido, está de acordo com o estudo quando observado o comportamento das misturas frente à adição de CaO. Os traços A1, C3, E5, G7, I9 e K11 com adição de CaO, indicam comportamento de integridade, não sofrendo deterioração, com exceção de G7. O mesmo ocorre com as pastas curadas a 40 °C, onde é observada a estabilidade das misturas A13, C15, E17, G19, I21 e K23. Ou seja, a adição de CaO atuou mitigando o comportamento de degradação na eflorescência, assim como na avaliação da consolidação da matriz gerada.

O traço B2, produzido com NaOH sem a adição de CaO, manteve sua estabilidade, mas deteriorou-se superficialmente conforme ilustrado na Figura 60. Trata-se da mistura com maior fração proporção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo e ativador sem fonte de silicatos solubilizados, assim, a mistura com menor RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Com a análise, é indicada à formação de gel geopolimérico, porém, devido a RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ainda alta (9,34), quando recomendado valores inferiores a quatro, é esperado que o gel não seja totalmente estável. Mesmo assim, consegue manter sua estabilidade diante a lâmina de água, mas passa a ser mais atacado quando totalmente imergido. Ou seja, devido a inexistência de silicatos solubilizados no ativador e da adição de CaO,



a formação do gel é dificultada, pois, o ativador inicialmente necessitou proporcionar a dissolução dos aluminossilicatos para a posterior formação do gel. Devido à lenta dissolução e a baixa disponibilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a polimerização ocorreu de forma igualmente lenta, mas possibilitando a fraca formação de redes ao longo dos dias, o que está de acordo com o comportamento mecânico.

Por fim, a degradação dos exemplares na análise de efluorescência está de acordo com a deterioração das misturas visualizada após 24h imersas em água. Seu dano está associado à falta da consolidação da geopolimerização que levou a lixiviação de álcalis e silicatos amorfos. Para isso, a mitigação atingida com a adição do CaO indica que os precursores brutos não são passíveis de ativação alcalina sem a combinação de fatores de influência (temperatura, silicatos solubilizados e/ou CaO). O ajuste da matriz deve ser realizado conforme tipo de precursor e possível estrutura de gel formada (de maior predominância), isso, pois, como identificado, a adição de CaO contribuiu para a melhor integridade das matrizes, mas levou à formação de afloramentos alcalinos. Nesse sentido, o CaO foi o fator de maior influência no comportamento de efluorescência, independentemente do tipo de precursor, mas indicando estar adicionado em baixo percentual para CX.

#### **4.5.4 Análise por DRX**

A difração e Raios-X (DRX) buscou identificar as fases cristalinas e presença de amorfismo gerados na ativação de cada precursor. As análises foram realizadas com todas as misturas, incluindo F6 e F18, a partir de amostras com reação paralisada na idade de 28 dias. Para a mistura F18 o material analisado consiste na fração sedimentada. As interpretações foram realizadas em leituras de DRX de 4h. Os difratogramas de Raios-X das misturas são apresentados conforme cada seção referente ao tipo de precursor. As características de cada fase, assim com suas fichas podem ser encontradas no Apêndice F, na Tabela F.3.

##### **4.5.4.1 Precursor CX**

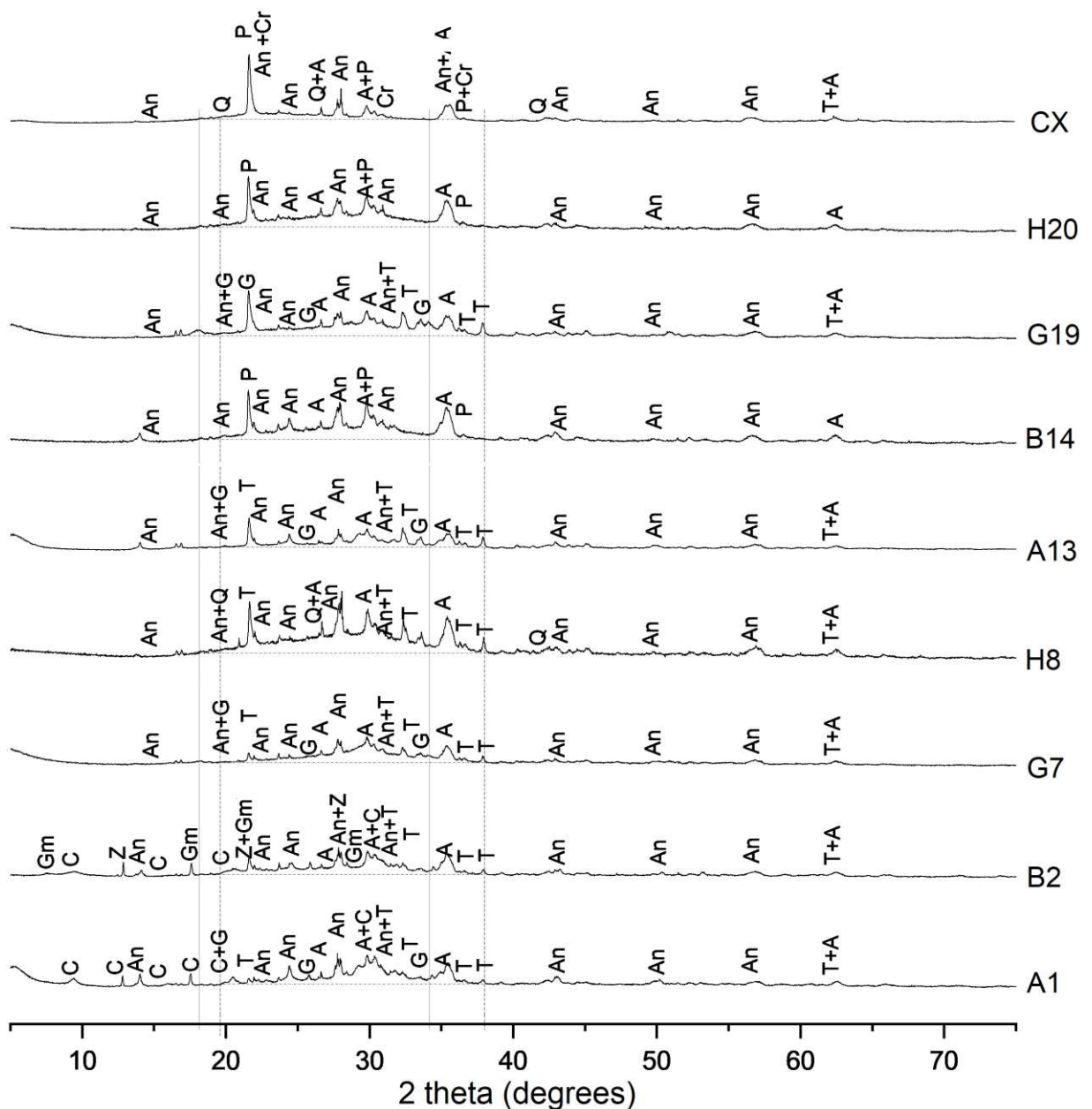
Os padrões de DRX referentes ao precursor CX – misturas A1, B2, G7, H8, A13, B14, G19 e H20 estão disponíveis na Figura 66. Para todos foi identificado uma protuberância entre os ângulos  $20^\circ$  e  $38^\circ$  ( $2\theta$ ), identificando a natureza amorfa predominante. Por isso, os picos de Bragg não são claramente visíveis, indicando a

formação de halos difusos, e sendo visíveis provavelmente em ponto de pico de maior intensidade, que serão descritos na identificação das fases.

As fases minerais augita ( $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$ ) e andesina ( $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ ) foram identificadas em todas as amostras, sendo remanescentes do precursor natural (Tabela 21). Para B14 e H20 também foram identificados a fase da pigeonita ( $\text{Mg}_{3.66}\text{Fe}_{3.4}\text{Ca}_{0.76}\text{Mn}_{0.12}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.04}\text{Si}_{7.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{24}$ ) também excedente da rocha bruta. O quartzo, mesmo em percentual pouco significativo para o precursor (Tabela 21) é identificado em alguns difratogramas. Em geral, seus picos permaneceram sobrepostos a outras fases, com picos presentes representativos para as amostras curadas a 80 °C, exposto em H8, sendo o único mineral a cobrir o ângulo  $2\theta$  20,84°. Um menor número de picos do mineral permanece evidente para as amostras preparadas com 40 °C, o que indica que as fases minerais podem ter sido dissolvidas na ativação alcalina ao longo do tempo. A fase cristobalita low, identificada no precursor bruto, indicou ser totalmente dissolvida durante o tempo de ativação, enquanto a pigeonita e o quartzo apresentam reatividade moderada, sendo parcialmente consumidos.

Figura 66 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor CX. Fases:

An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatrita; G – gismondina; C – chabazita; Gm – gmelinita; Z – zeólita P.



Fonte: da autora.

O carbonato de sódio termonatrita ( $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$ ) foi identificado em todas as misturas que puderam ser removidas da cura hidrotérmica antes dos 27 dias e repousaram em temperatura e umidade controlada durante o envelhecimento (ou seja, somente não foi identificada para B14 e H20). Embora as análises de eflorescência não tenham apresentado relevantes depósitos de sais, salienta-se que este foi identificado na lâmina de água como material lixiviado. Superficialmente, o carbonato foi visível nas amostras A1, B2, G7, H8, A13 e G19, nas Figura 61 e Figura 62, no dia zero. Já nos difratogramas, o carbonato termonatrita foi identificado no 20 21,59°, 32,29° e 37,84° para os traços A13, H8 e G19 indicando estarem mais

presentes para estas misturas. Sua presença foi também identificada em revisões de ativação de precursores naturais, observados por Kani, Allahverdi, Provis (2012) e Tchakoute et al. (2013b), com cinzas vulcânicas, e em precursores tradicionais à ativação, identificados por Bouguermouh et al. (2017), Alcamand et al. (2018), com cinzas volantes e argilas calcinadas (metacaulim).

Para as amostras produzidas com NaOH e curadas a 80 °C (A1 e B2) foi identificada a presença de fases zeólitas como a chabazita ( $\text{Ca}_{1.95}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{8.1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}$ ), gismondina ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), gmelinita ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e zeólita P ( $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). As zeólitas são fases cristalinas facilmente identificadas em matrizes ativadas por álcalis, são formadas paralelamente na forma de tectoaluminossilicatos hidratados e cristalinos, contendo espécies de Si e Al ligados por oxigênio. A principal diferença entre o geopolímero e a zeólita está na estrutura cristalizada da zeólita, em que o geopolímero não apresenta tempo e espaço para se formar de forma cristalizada, permanecendo amorfo. Liu et al. (2016) descrevem que os fatores que envolvem sua formação podem corresponder à cura hidrotérmica e o envelhecimento da amostra, o que está de acordo com o método adotado no estudo e pode ser o responsável por sua formação. Além disso, as zeólitas apresentam uma alta taxa de poros que comportam moléculas de água que não são quimicamente ligadas e facilmente extraídas, e, em razão disso, são atribuídas menores resistências mecânicas para estas formações quando comparadas a fases ativadas por álcalis amorfas.

Para A1, com adição de CaO, foram identificadas as fases aluminossilicato hidratado contendo espécies de Ca (C-A-S-H) gismondina e chabazita. A gismondina parece ser tradicionalmente encontrado na ativação de escórias de alto forno, identificada em estudos por Bernal et al. (2011), Rodríguez et al. (2013), Bernal et al. (2013), Lancellotti et al. (2013), Moon et al. (2014) e Rajan, Kathirvel (2021). A chabazita, por sua vez, é uma fase tradicional da ativação de cinzas volantes, encontradas por Fernández-Jiménez et al. (2006b), e, com variações, por Kani, Allahverdi, Provis (2012), Zhang et al. (2018a) e Park et al. (2018) em cinzas volantes e púmices.

Já para B2, pobre em CaO, foram identificadas as fases de aluminossilicato hidratado contendo Na (N-A-S-H) zeólita P e gmelinita. Embora a matriz não contasse com a adição de CaO, a fase chabazita (C-A-S-H) também foi identificada, sugerindo ter-se formado a partir da composição de CaO da rocha bruta (4,13% em massa),

possivelmente originário da pigeonita dissolvida ou de uma dissolução parcial da andesina.

Com isso, é possível atribuir que as fases C-A-S-H da amostra A1, correspondem a fases mais fortemente ligadas devido a adição de CaO, que colaborou com a resistência mecânica de 15,42 MPa na idade de análise do DRX. Já B2, com apenas 0,86 MPa, na mesma idade, é atribuída a fases fracamente ligadas ainda na idade de 28 dias, que justificam a pequena degradação apresentada na Figura 60, e que não consegue se desenvolver muito ao longo do envelhecimento. Assim, a mistura adquiriu apenas 0,86 MPa aos 28 dias, evoluindo a apenas 4,25 MPa aos 91 dias, ainda com comportamento de ruptura dúctil na compressão mecânica.

Partindo-se para as pastas produzidas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e curadas a 80 °C (G7 e H8), é visto que são formados menor número de fases do que para as amostras preparadas com NaOH, porém levam a maiores resistências mecânicas. Para G7 foi observada a mesma fase aluminossilicato de cálcio hidratado gismondina. Já para H8 não foram atribuídas formações de novas fases, indicando que todos os picos cristalinos existentes correspondem aos minerais da própria rocha (augita, andesina e quartzo) e o carbonato sódico termonatrita. Nesse sentido, é visto que o comportamento mecânico expressivo obtido é relativo somente à formação de fases amorfas. A condição favorável (temperatura e silicatos solúveis do ativador), associada a um precursor potencialmente mais atrativo podem ter contribuído para se não obtenção de fases cristalinas ou semicristalinas. Nesse sentido, também pode ser atribuído que o alto teor de  $\text{SiO}_2$  induz a retardar a formação de zeólitas, conforme cita Torres-Carrasco, Puertas (2015), o que pode ter ocorrido neste caso, dando origem a menor formações do que para o ativador NaOH.

A protuberância amorfa, entre os ângulos  $2\theta$  18° a 38° indica a predominância do gel amorfo. A posição em  $2\theta$  é coerente com o esperado para fases geopoliméricas. Contudo, o gel de silicato de sódio amorfo, também é registrado entre ângulos similares,  $2\theta$  de 20° e 35° conforme descrito por Dimas, Giannopoulou, Panyas (2009) e, com isso, também pode estar presente. Embora não identificado pelos difratogramas, devido a limitação da técnica, é atribuída sua formação devido às deteriorações observadas tanto na análise de consolidação da geopolimerização, quanto na eflorescência, assim como o comportamento mecânico obtido.

Para as misturas curadas a 40 °C, produzidas com NaOH (A13 e B14) são observadas fases similares às obtidas com as misturas a 80 °C. Para A13 também foi

identificada a presença da gismondina, porém não foi identificada a chabazita, como em A1. Ou seja, a baixa temperatura induziu somente a formação da fase C-A-S-H, mesmo assim, é visto que, conforme à baixa resistência mecânica (2,80 MPa), é atribuído que a fase seja fracamente formada.

Já para B14, assim como para H20, sem adição de CaO, não foram identificadas fases que contribuíssem para o comportamento mecânico, mesmo com o deslocamento do halo amorfo. Para a mistura foram obtidas somente as fases minerais presentes no precursor bruto (augita, andesina e pigeonita), o que justifica a impossibilidade de desmolde das misturas antes dos 27 dias. A fase do quartzo e da cristobalita low indicam ter-se dissolvido, entretanto, não se observa indícios de polimerização, principalmente pela falta da resistência mecânica.

E, por fim, para G19, ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 40 °C) foi também identificada a fase gismondina, igualmente a A13 e G7, seus similares produzidos a 80 °C. É visto que, embora com a mesma formação de fase de A13 e G7, o comportamento mecânico é distinto (5,46 MPa aos 28 dias), maior que A13 (2,80 MPa) e menor que G7 (93,17 MPa). Ou seja, a presença adicional de silicatos solubilizados induziu a uma formação da rede melhor atribuída a G19 do que a A13, assim como em G7. Porém, pela baixa temperatura, a reação observada é lenta e, por isso, permanece empobrecida na idade de análise, mas continua a crescer ao longo do tempo. E, quando comparado a A13, o comportamento mecânico melhorado é atribuído à presença dos silicatos solúveis disponibilizados pelo ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Sendo assim, para as misturas produzidas com o precursor CX é identificado que as fases augita e andesina não foram dissolvidas (ou apenas parcialmente) no processo de ativação, assim como a pigeonita e o quartzo que apresentam reatividade moderada, quando a ativação é menos favorecida. Já a fase de cristobalita low pode-se concluir ser uma fase facilmente dissolvida no precursor, não sendo identificada em nenhuma das misturas. E, o carbonato de sódio, termonatrita, é predominante, indicando o excesso de  $\text{Na}^+$  em todas as misturas que puderam formar fases geopoliméricas ao longo dos primeiros 27 dias de envelhecimento dos exemplares.

O comportamento de B14 e H20 indica que para baixas temperaturas não foi possível desenvolver fases de ativação alcalina, mesmo com a adição de espécies adicionais de silicatos. Porém, ao se adicionar CaO, a fase C-A-S-H da gismondina é pobremente formada, tanto para A13, quanto para G19. A formação da fase foi a responsável pela maior estabilidade frente à deterioração, consumindo maior

quantidade de álcalis e induzindo a menor lixiviação e degradação dos exemplares. Mesmo que G7 e G19 apresentem deterioração, é visto que é menos significativa do que a encontrada em H8 e H20, indicando que a adição de CaO contribui para a mitigação da ação. Entretanto, a quantidade de adição não foi suficiente para estabilizar por completo a matriz, indicando ainda a presença de um gel amorfo que sofre deterioração em ambiente de umidade, possivelmente com pH elevado, uma vez que, com a lixiviação, o pH tende a aumentar.

Quando avaliado os ativadores, é visto que o tipo não afeta a categoria da fase formada. Contudo, o NaOH demonstra formar um maior número de estruturas cristalinas formadas, que podem ter origem a partir da lenta dissolução das fases do precursor e, conforme vão sendo solubilizadas, novas fases vão se formando. Já o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , devido à predominância da sílica dissolvida, induz imediatamente a formação de fases amorfas ou fases semi/cristalinas, como a gismondina, que foi observada.

Já a temperatura, quando  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , induz a formação da fase mais resistente, tanto para NaOH, quanto para  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , que pode ser identificado pelo comportamento mecânico frente à resistência e à forma de ruptura frágil. E, conforme esperado, o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , devido a presença de silicatos solubilizados, associado a temperatura mais favorável, contribui para uma melhor resistência mecânica, o que indica fases amorfas e cristalinas mais resistentemente estabelecidas.

E, para concluir, é visto que a adição de CaO contribuiu para a formação da fase C-A-S-H, mesmo com baixa presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo. E, foi visto que, o percentual de CaO do precursor bruto, mesmo que em pequena quantidade, também pode induzir a formar fases C-A-S-H (chabazita), obtido em B2. Sendo assim, fases geopoliméricas e zeólitas, com predominância de picos cristalinos, são passíveis de se formar com o precursor CX, porém a opção de adição de CaO ou temperatura mais favorável devem ser atribuídas para que as fases se polimerizem e venham a atribuir comportamento mecânico.

#### 4.5.4.2 Precursor TAI

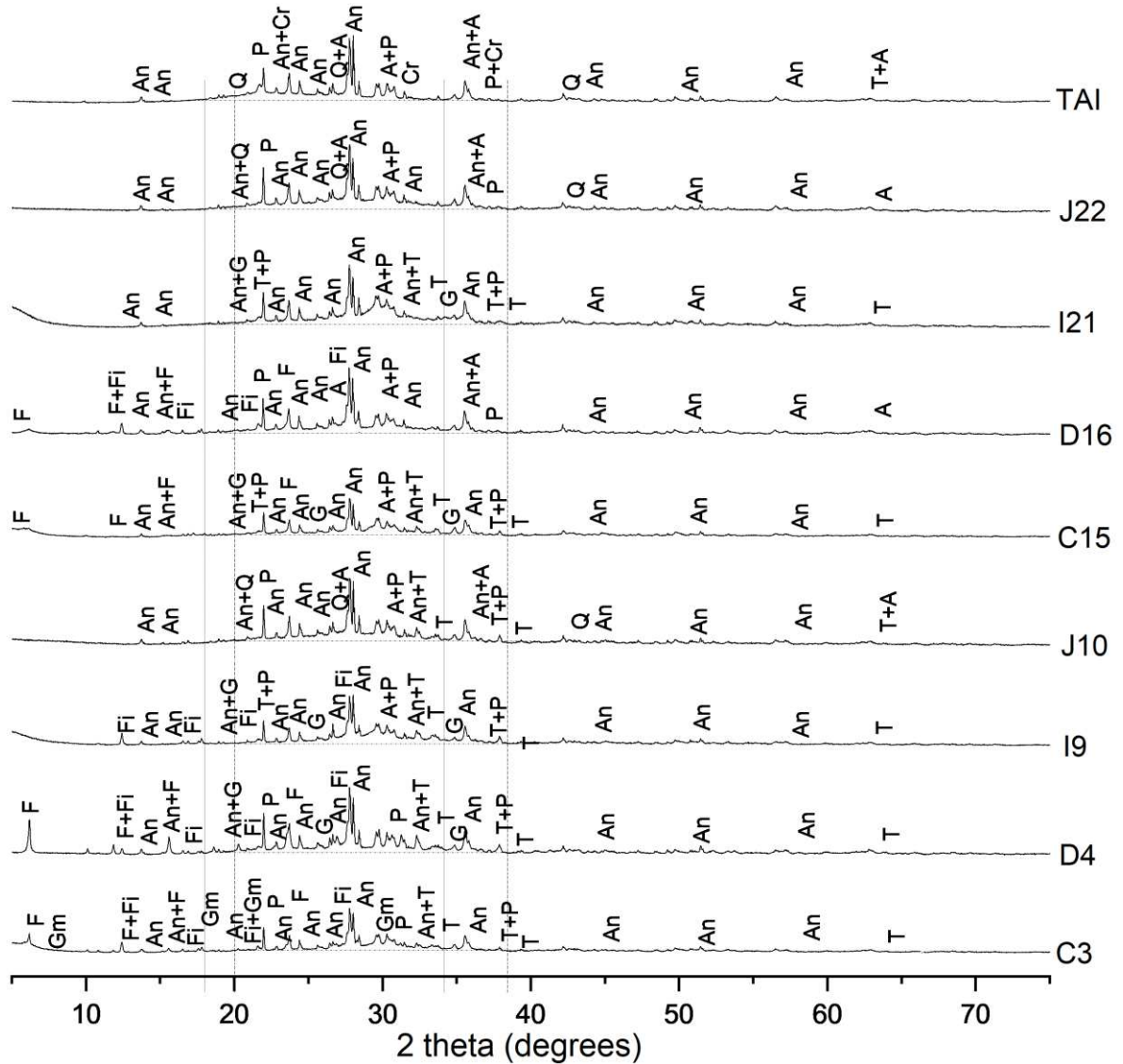
Para o precursor TAI – misturas C3, D4, I9, J10, C15, D16, I21 e J22 – os difratogramas são apresentados na

Figura 67. Para este, assim como em CX, fases minerais do precursor natural ainda estão presentes, sendo a andesina ( $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ ) e a pigeonita ( $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$ ). Para as amostras D16 e J22, que foram desformados com 27 dias foi identificada também a presença da augita ( $\text{Ca}_{2.44}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{1.72}\text{Mn}_{0.04}\text{K}_{0.68}\text{Na}_{0.2}\text{Al}_4\text{Si}_{6.44}\text{O}_{24}$ ). O mineral quartzo também permaneceu presente, sendo possível destacá-lo para as misturas J10 e J22, através de seu pico principal em  $2\theta$   $20,85^\circ$ . Da mesma forma que para CX, as demais misturas o mineral encontra-se com todos os picos sobrepostos por outras fases, sendo complexo identificá-lo. A cristobalita low foi totalmente consumida durante os primeiros 28 dias de ativação e a augita mostrou-se com reatividade moderada, necessitando de mais tempo para ser dissolvida, assim como o quartzo, que é parcialmente identificado. Para os difratogramas, foi também identificado um espalhamento difuso entre os ângulos  $2\theta$   $20^\circ$  e  $38^\circ$ , que demonstra a natureza amorfa predominante atribuída a fases geopoliméricas.



Figura 67 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor TAI. Fases:

An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatrita; G – gismondina; F – faujasita-Na; Fi – filipsita-Na; Gm – gmelinita.



Fonte: da autora.

Similar ao observado em CX, a fase de carbonato de sódio termonatrita ( $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$ ) também foi identificada para todas as amostras que puderam ser desmoldadas antes dos 27 dias, com exceção de D16 e J22, menos favorecidas devido à baixa temperatura e presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{CaO}$  reativo. A formação do carbonato foi evidenciada com maior intensidade na eflorescência para as amostras I9, C15 e I21 durante o envelhecimento (Figura 61 e Figura 62, no dia zero).

Entretanto, a intensidade dos picos em torno de  $2\theta$   $32,28^\circ$  e  $37,84^\circ$  são mais representativos para as amostras D4, J10 e I9. Para a mistura C3 não foi visível o afloramento superficialmente, mesmo assim o carbonato se fez presente, o que faz acreditar que seja fracamente formado, conforme também identificado junto à intensidade do pico, menos intenso do que para as demais amostras. É salientado que a análise de DRX foi realizada com parte homogênea da mistura e não com pedaços superficiais, indicando que a fase lida está inserida na mistura. E, por C3 corresponder à mistura de menor intensidade de picos do carbonato, não é possível atribuir à formação do carbonato as fissuras identificadas. Sendo assim, o ocorrido possivelmente apresenta relação com a retração por uma perda da água do gel C-A-S-H formado em C3.

Para as misturas produzidas com NaOH e curadas a  $80^\circ\text{C}$  (C3 e D4), foram identificadas as fases zeólitas faujasita-Na ( $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$ ), filipsita-Na ( $\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ), gismondina ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e gmelinita ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A faujasita e suas variações (faujasita-Na, faujasita-K, faujasita-Ca, etc.) são estruturas tradicionalmente formadas em matrizes de cinza volante, produzidas por Liu et al. (2016) com a finalidade de imobilização de metais pesados como o chumbo. Foram encontradas também com cinzas volantes por Rodríguez et al. (2013), Sagoe-Crentsil, De Silva (2015) e por Ruiz-Sataquiteria et al (2013) ao trabalhar com argilas. Já a filipsita e suas variações são formações comuns em ativação de pozolanas naturais, foram identificadas por Kawano, Tomita (1997) ao trabalhar com obsidianas, Moon et al. (2014) com pozolanas provinda de basaltos e por Djobo et al. (2017) com cinzas vulcânicas. A gmelinita, um gel aluminossilicato de sódio (N-A-S-H), é pouco identificada em matrizes ativadas por álcalis, mas foi detectada em estudos Davidovits (1991) e Checker, Frizon (2011) quando usado um ativador sódico.

Para C3 as zeólitas gismondina, faujasita-Na e filipsita-Na foram identificadas. A filipsita-Na abrange um aluminossilicato de potássio sódico (N-(K)-A-S-H), aproveitando o 1,22% de  $\text{K}_2\text{O}$  da rocha bruta, enquanto às demais misturas compreendem parcelas de  $\text{CaO}$ , absorvidas pela adição extra de  $\text{CaO}$ . Já para D4, a faujasita-Na e filipsita-Na também foram detectadas, porém a gismondina (C-A-S-H) foi substituída pela gmelinita (N-A-S-H). E, mesmo sem a adição de  $\text{CaO}$ , a faujasita-Na, com espécies de  $\text{CaO}$  provindo da rocha bruta (9,33%), foi identificada, indicando ser mais fortemente atribuída para D4 do que para C3, por indicar picos mais intensos.

O melhor comportamento mecânico atribuído a C3 pode ser atribuído a fase geopolimérica melhor estabelecida, uma vez que é observado o deslocamento do halo amorfo da amostra natural, de  $2\theta$   $18^\circ$  a  $25^\circ$ , para a direita, de  $25^\circ$  a  $38^\circ$  na ativação. Para D4 também é observado o deslocamento do halo, porém ainda encontra-se mais intenso que C3 entre  $2\theta$   $18^\circ$  a  $25^\circ$  após a ativação alcalina.

Já para as misturas produzidas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , mantidas a  $80^\circ\text{C}$  (I9 e J10) foram atribuídos um menor número de fases, assim como para o precursor CX. Para I9, as fases filipsita-Na e gismondina formaram-se e para J10 nenhuma fase cristalina além das correspondentes a rocha natural e a termonatrita foi atribuída. O comportamento mecânico de 20,25 MPa alcançado para J10 na idade de 28 dias é relativo ao gel geopolimérico, identificado pelo halo amorfo reduzido entre  $2\theta$   $18^\circ$  a  $30^\circ$  e deslocado, indicando maior predominância entre  $2\theta$  de  $28^\circ$  e  $35^\circ$ . Sendo assim, é visto que ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  novamente induziu a menor formação de fases cristalinas, correspondendo o comportamento mecânico ao(s) gel(géis) amorfo(s).

Quando analisadas as misturas curadas a  $40^\circ\text{C}$  produzidas com NaOH (C15 e D16), comportamento similar a C3 e D4 é obtido quanto a formação de fases cristalinas. Para C15 são identificados picos correspondentes a gismondina e faujasita-Na, indicando a fases derivadas da adição de CaO. E, para D16, a faujasita-Na e a filipsita-Na. A faujasita-Na, assim como para as misturas curadas a  $80^\circ\text{C}$  apresenta picos com maior crescimento da fase para D16, mesmo a mistura não contendo a adição de CaO. É visto que, aos 28 dias, tem-se a dissolução do precursor e rearranjo, pelo deslocamento do halo amorfo, porém o comportamento mecânico somente começa a ser visível após esta data, adquirindo 9,98 MPa aos 91 dias.

Já para as misturas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (I21 e J22), novamente é identificado que o ativador induz a um menor número de fases, sendo visível apenas a gismondina para I21 e nenhuma nova fase, além das presentes da rocha bruta, para J22 (andesina, pigeonita, augita e quartzo). Ou seja, as fases são formadas de forma lenta e gradualmente vão adquirindo resistência mecânica, e, quando em condições não favoráveis (sem temperatura e adição) não se formam durante os primeiros 28 dias. Mas, quando com adição de CaO, a fase da gismondina é formada, contribuindo para o comportamento mecânico, assim como para a formação da fase amorfa, correspondendo ao gel geopolimérico.

Sendo assim, para o precursor TAI, as fases minerais naturais predominantes foram andesina e pigeonita, identificada em todas as amostras, comportando-se como

inertes à geopolimerização. A augita foi visível para D16 e J22, demonstrando a baixa reatividade do mineral quando em condições de mistura não favorável, e o quartzo visível para misturas sem a adição de CaO, porém com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. A cristobalita low, assim como ocorreu em CX, mostrou-se altamente reativa à ativação, sendo dissolvida em todas as misturas.

Para o precursor também é identificado um excesso de Na nas misturas, formando o carbonato de sódio termonatrita quando em contato com o CO<sub>2</sub>. Esta fase foi visualmente mais forte, identificada para as misturas com a adição de CaO que, mesmo com melhor desempenho mecânico, mostrou maiores formações de afloramentos durante o envelhecimento das misturas. Ou seja, é possível que o CaO tenha colaborado para a rede geopolimérica, criando redes C-A-S-H (gismondina) mais resistentes, porém indicou maior proporção de Na<sup>+</sup> que veio à superfície durante o envelhecimento das amostras, contudo, este parece não ter afetado o comportamento mecânico.

Assim como para CX, a temperatura mais elevada se mostrou mais eficiente, intensificando as fases formadas. O tipo de ativador induziu a quantidades de fases geradas, em que, novamente o NaOH contribuiu para a maior quantidade de formações zeólitas. O Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> acelera a formação da rede, induzindo a um melhor comportamento mecânico e retardando (ou impedindo) o surgimento das zeólitas.

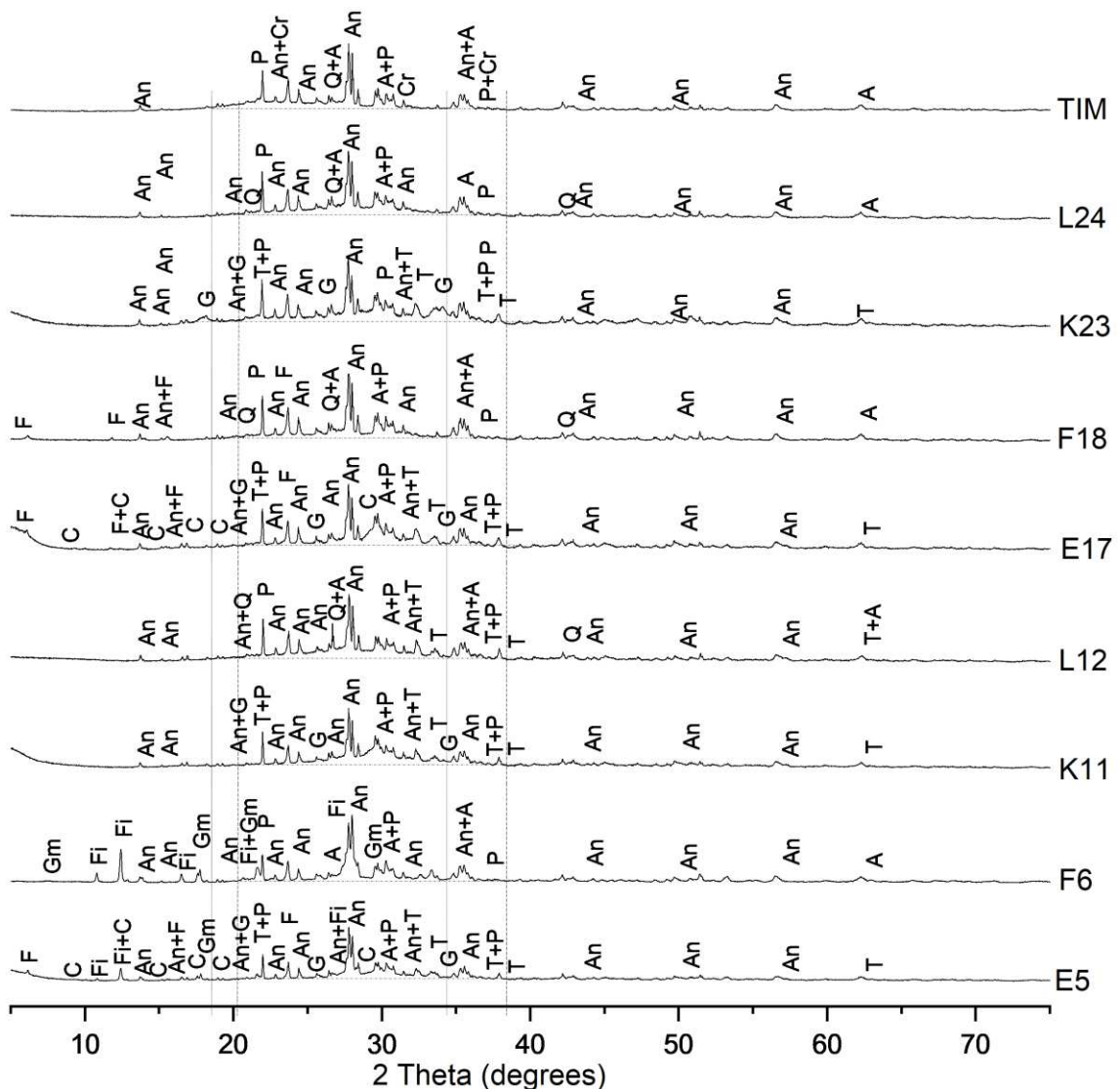
E, por fim, foi também identificado que o precursor TAl, quando ativado, demonstra fases parcialmente dissolvidas, observado pelo deslocamento, para a direita, do halo amorfo. E, para estas, assim como para CX, é levantada a hipótese da associação do gel geopolimérico e de silicato de sódio amorfo devido a degradação ocorrida em J10 e J22, com forma bicônica e bifaturada, produzidas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, que contribui para a formação da fase.

#### 4.5.4.3 Precursor TIM

Assim como para os demais precursores, TIM também apresentou fases minerais cristalinas não dissolvidas durante a ativação. A Figura 68 apresenta os padrões de DRX para as misturas realizadas com o precursor. Foram identificados a predominância da andesina (Ca<sub>0.96</sub>Na<sub>1.04</sub>Al<sub>2.94</sub>Si<sub>5.06</sub>O<sub>12</sub>Co<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>) e pigeonita (O<sub>24</sub>Si<sub>8</sub>Mg<sub>3.77</sub>Fe<sub>3.34</sub>Mn<sub>0.11</sub>Ca<sub>0.72</sub>) para todos os traços (E5, F6, K11, L12, E17, F18, K23 e L24). A fase da augita (Na<sub>0.36</sub>Ca<sub>2.46</sub>Mg<sub>3.61</sub>Fe<sub>0.84</sub>Al<sub>1.37</sub>Ti<sub>0.08</sub>Si<sub>7.28</sub>O<sub>24</sub>) e do quartzo podem ser consideradas parcialmente reativas até a idade de análise, sendo

consumidas somente para as matrizes mais favorecidas, com a adição de CaO (E5, K11, E17 e K23). A cristobalita low parece ter sido dissolvida em todas as misturas, sendo o mineral predominantemente mais favorecido à dissolução durante a ativação alcalina.

Figura 68 – Padrões de Raios-X para todas as amostras com precursor TIM. Fases: An – andesina; A – augita; Cr – cristobalita low; P – pigeonita; Q – quartzo; T – termonatríta; G – gismondina; F – faujasita-Na; Fi – filipsita-Na; Gm – gmelinita, C – chabazita.



Fonte: da autora.

Igualmente, a fase de carbonato de sódio termonatríta foi identificada para as misturas mais favoráveis à ativação, que puderam ser desmoldadas antes dos 27 dias (E5, K11, L12, E17 e K23). Embora os afloramentos estivessem bastante visíveis,

principalmente para E17, a intensidade dos picos foi mais considerável para a mistura L12. Para as demais, é indicado que os picos apresentam mesma intensidade, sendo mais fracamente formado do que para L12.

As fases formadas para o precursor são similares às identificadas para os demais precursores, ou seja, não houve a formação de fases diferentes. Contudo, é visto que um maior número de estruturas é formado para cada mistura, principalmente quando estas preparadas com NaOH. A gismondina foi visível para todas as misturas que continham a adição de CaO, para ambas as temperaturas, e foi a única fase formada quando utilizado o ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (K11 e K23). Já para as misturas produzidas com o NaOH (E5 e E17), além da gismondina, foi encontrado a chabazita ( $\text{Ca}_{1.95}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{8.1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}$ ) e faujasita Na ( $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$ ) e ainda a filipsita-Na ( $\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ) somente para E5. Ou seja, E5 contou com a formação da gismondina, chabazita, faujasita-Na, filipsita-Na, além da termonatrita e andesina e pigeonita, provindas da rocha bruta.

Já para os traços sem a adição de CaO (F6, L12, F18 e L24) é visto uma dificuldade de formar estruturas que levem a um comportamento mecânico, sendo esta atribuída somente a L12 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), com 16,97 MPa, na idade de 28 dias. Porém, assim como ocorreu em CX e TAl, esta configuração não indica a formação de fases cristalinas, sendo visível somente o carbonato de sódio e os minerais do precursor bruto. Mesmo assim, o deslocamento para a direita do halo amorfo  $2\theta$  de  $18^\circ$  a  $25^\circ$ , para  $25^\circ$  a  $38^\circ$  é observado e intensificado para L12 e L24. Para F6 e F18, impossibilitados de serem avaliados quanto às demais análises realizadas, foram atribuídas fases, filipsita-Na, gmelinita para F6 e faujasita-Na para F18, mas sem halo correspondente entre  $2\theta$  de  $25^\circ$  a  $38^\circ$ . Sendo assim é tido que as fases zeólitas formadas não contribuem com a resistência mecânica.

Para L24, assim como para L12 não foram identificadas fases zeólitas, porém é visível um leve deslocamento do halo amorfo, que não pareceu contribuir para a resistência mecânica. Para esta mistura, assim como para H20 com o precursor CX, os corpos de prova perderam sua estabilidade dimensional durante o envelhecimento, após desformados indicando que não houve uma formação e consolidação da ativação alcalina.

Com base no exposto, quanto ao precursor bruto, às fases inertes à geopolimerização (ou parcialmente) são andesina e pigeonita, e as fases reativas são somente a cristobalita low. A augita e o quartzo, por sua vez, apresentam-se com reatividade moderada em solução alcalina.

E, assim como para os demais precursores, o halo amorfo é identificado com precisão entre os ângulos  $2\theta$  mais próximo a  $38^\circ$ , sempre deslocado para a direita quando analisado com seu padrão DRX natural (TIM na Figura 68). O comportamento mecânico para as amostras sem adição de CaO somente pode ser atribuído pelo ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e temperatura favorável ( $80^\circ\text{C}$ ). E, da mesma forma, a adição de CaO apresenta-se essencial para que a ativação ocorra de forma a gerar resistência mecânica e consolidar a ativação. Mesmo com a formação de fases zeólitas, que foram identificadas em maior número, principalmente quando utilizado somente o NaOH, estas parecem ser muito fracamente formadas. E, ao adicionar-se o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  há uma indução de formar menos fases, porém aparentam não contribuir com a estabilidade das misturas, assim como a temperatura. A grande quantidade de fases zeólitas, com água quimicamente ligada, parecem ser o responsável pela perda de integridade dos corpos de prova da mistura E5, que sofreram retração e romperam-se naturalmente durante o envelhecimento, igualmente ao que ocorre com C3.

#### 4.5.4.4 Síntese da Difração de Raios-X

Com base no exposto, é detectado que o fato de as rochas apresentarem composição mineralógica similar leva a formações de fases cristalinas similares. TAI e TIM apresentam maior similaridade, mostrando que a andesina e a pigeonita correspondem à fase cristalina presente da rocha bruta. Ao mesmo tempo, a augita e o quartzo são parcialmente reativos até a idade de análise, sendo dissolvidos quando as condições de ativação são mais favorecidas, ou pela adição de temperatura, CaO ou silicatos. TIM, nesse sentido, parece apresentar maior dificuldade do que TAI de dissolver as fases minerais, e isso podem ser o indicativo do observado no estado fresco, atribuindo realmente o maior espalhamento a dificuldade de dissolução dos minerais e a rápida reorganização para formar fases geopoliméricas amorfas ou similares cristalinas. Mesmo as análises de padrões de DRX sendo realizado somente aos 28 dias, este comportamento pode ser regredido até os momentos iniciais de mistura. Já para CX a fase da pigeonita e do quartzo comportam-se com reatividade moderada, sendo a andesina e a augita as fases cristalinas da rocha bruta em maior predominância.

Mesmo assim, para as três rochas estudadas, é visto que a andesina apresenta-se sempre mais estável, mesmo podendo ser fracamente consumida, e a fases de quartzo é inconsistente para as análises, visualizado em algumas amostras,

porém duvidosa para outras devido à sobreposição de picos, limitação da técnica, nos padrões de DRX. A cristobalita low, por sua vez, corresponde à única fase que foi totalmente consumida e transformada em novas estruturas para ambas as amostras. E este comportamento não reflete o percentual do mineral presente para cada precursor, uma vez que, enquanto TAI e TIM indicam 5,39% e 2,52% respectivamente de cristobalita low, CX apresenta 11,24%, muito superior a TAI e TIM e aos 0,55% de quartzo de CX, parcialmente consumido na ativação. Ou seja, é indicado que a cristobalita low das rochas vulcânicas estudadas apresenta-se mais reativa à ativação alcalina, podendo ser a responsável pelo comportamento no estado fresco.

Para todos os precursores naturais é identificada a presença do halo amorfo que se desloca para a direita nos padrões de DRX, correspondendo, ao fim, um halo entre 18° a 38°. O indicativo de uma melhor capacidade de ativação é dado pela maior difusão do halo entre 2 $\theta$  de 18° a 25° e seu deslocamento para aproximadamente 25° a 38°, com protuberância em torno de 28° a 30°. O mesmo foi identificado por Lemougna et al. (2013) ao trabalhar com cinzas vulcânicas. Este indica a presença do gel geopolimérico, mas também pode indicar a formação do gel igualmente amorfo de silicato de sódio, para as amostras produzidas com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH. Mesmo a fase de silicato de sódio amorfo não ter sido identificada, devido à similaridade de sua formação com os géis geopoliméricos (sobreposição do halo), é considerado que sua formação seja a responsável pela degradação sofrida para as misturas G7, H8, J10, L12, G19, H20, J22 e L24.

É bem conhecido que as fases cristalinas não presentes na matéria prima, sejam identificadas na formação após a reação com ativadores alcalinos, estas, em geral são formações do tipo zeólitas, que apresentam estrutura atômica semelhante aos géis geopoliméricos. As fases identificadas no estudo são semelhantes às obtidas por Moon et al. (2014) ao trabalhar com material pozolânico natural de campos de basalto, o que é característico pela semelhança química mineralógica entre os precursores. Entre as fases similares, a gismondina, um aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) foi originado pela adição de CaO em ambas as rochas. A formação C-A-S-H era esperada na ativação, recorrente de misturas híbridas, foi também identificada através da zeólita chabazita (para CX e TIM), formando-se em B2 com a pequena quantidade de CaO da rocha bruta.

Quando com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, a zeólita gismondina passa a ser formada rapidamente, dificultando a formação de outras fases, sendo visualizada apenas a filipsita-Na para o precursor TAI. Ou seja, as elevadas quantidades de espécies de Si, que retardam a



formação das zeólitas, ligam-se rapidamente com as espécies de íons positivos  $\text{Ca}^{2+}$ , induzindo a formação da gismondina. Nenhuma fase de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou produtos de hidratação C-S-H foram identificados em matrizes com a adição de CaO, possivelmente pelo tempo de envelhecimento das amostras (28 dias). Isso indica que todo o material de CaO, que pode ter se transformado inicialmente em  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , e posteriormente consumido para a formação das fases geopoliméricas amorfas e semicristalinas.

As matrizes TAI e TIM comportam-se com maior similaridade na formação de maior quantidade de fases, principalmente para TIM. Zeólitas, com estrutura N-A-S-H, como a faujasina-Na, filipsita-Na foram formados principalmente para misturas com ativador NaOH, independente da temperatura de cura. Mesmo assim é visto que a faujasita-Na apresenta-se predominante para esta condição, em ambos os precursores, enquanto a filipsita-Na é formada com mais facilidade quando há o efeito da temperatura de 80 °C atuando. Ou seja, a fase da faujasita-Na é mais facilmente formada, enquanto a filipsita-Na tipicamente necessita da temperatura como fator atuante (uma exceção foi identificada para D16, a 40 °C).

Fases menores correspondendo a N-A-S-H como a gmelinita e zeólita P foram também identificadas. A gmelinita parece predominar para o ativador NaOH, sem a adição de CaO e curado a 80 °C. Sendo assim, é visível que a temperatura é necessária para a sua formação. A zeólita P, por sua vez foi somente identificada para CX, na mesma condição.

Frente à temperatura, é visto que esta não contribui para a formação de novas fases, mas, para 80 °C é obtido um melhor comportamento mecânico. Sendo assim, a ação da temperatura atua na formação da fase e não no tipo. O tipo aparenta ter mais relação com o ativador, que quando com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , menor a quantidade de fases formadas, porém indicam ser mais resistentes. As amostras H8, J10, L12 aparentam a predominância do quartzo por meio do ângulo  $2\theta$  18,22°, correspondendo a um dos picos principais do mineral. A hipótese para este efeito é de que com a temperatura e da maior quantidade de silicatos solúveis levam a rápida formação de fases amorfas, ligando ao Na do ativador, responsável pela dissolução, com isso o quartzo não chega a ser dissolvido. Mesmo assim, há certa dúvida quanto à presença do quartzo nas demais misturas curadas a 80 °C, pois seus picos podem encontrar-se sobrepostos às demais fases formadas (considerando que sempre há mais fases formadas, sendo H8, J10, L12 somente a termonatrita como fase cristalina).

Já as misturas menos favorecidas, sem adição de CaO e em 40 °C, independente do tipo de ativador (B14 e H20 para CX, D16 e J22 para TAI e F18 e L24 para TIM) apresentam maior dificuldade de formação de fases que contribuam para o comportamento mecânico. Os precursores não conseguem desenvolver resistência até os 56 dias, ou são fracamente alcançadas para B14 e D16, indicando TAI um melhor desempenho ao longo do tempo.

Sendo assim, é visto que, para as rochas ácidas estudadas da formação Palmas, fases geopoliméricas são formadas, pelo deslocamento do halo amorfo e fases zeolíticas formadas, indicando a potencialidade do material. Contudo, a opção e adição de fontes extras de CaO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo e/ou ainda temperatura de 80 °C, devem ser adotadas para se obter um melhor desempenho com os precursores. No estudo foi visto que a adição de CaO comportou-se de forma eficiente para a produção e misturas híbridas, contribuindo para fases mais estáveis, que dificilmente se formam devido a defasagem e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo nos precursores (que pode ser visto quando comparada às misturas de 40 °C e sem adição).

Mesmo assim, o balanço estequiométrico entre os parâmetros adotados pode ser melhorado, uma vez que é identificado excesso de sódio para todas as amostras, por meio da presença do carbonato termonatrita. Mesmo que a formação de carbonatos sódicos seja comum em matrizes ativadas e sua formação, em si, pode não ser um problema que venha afetar o comportamento mecânico, o efeito gera uma desagradável sensação visual. É visto que para o precursor CX e TAI, rochas que apresentaram a menor intensidade dos picos do carbonato após a ativação, são as misturas A1 e C3, ambas curadas a 80 °C e produzidas com NaOH, que reflete um menor crescimento da fase. Já para o precursor TIM a fase foi visualizada com mesma intensidade para todas as misturas que continham o carbonato, porém se destacou para L12.

#### 4.6 SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Este item apresenta as análises comparativas em relação às 24 composições apresentadas. Os traços seguem mesma nomenclatura apresentada anteriormente, porém discutidos separadamente, conforme tipo de precursor. São abordados aspectos geológicos, caracterizações químicas semiquantitativas e quantitativas, físicas, propriedades mecânicas das misturas, assim como aspectos relativos à deterioração e produtos formados.

#### 4.6.1 Precursor Caxias do Sul (CX)

O precursor CX foi denominado um dacito, com  $2,48 \text{ g/cm}^3$ , que se enquadra à formação Tipo Palmas, com 64,25% de  $\text{SiO}_2$  e 1,12% de  $\text{TiO}_2$  conforme composição química semiquantitativa por FRX. A classificação está de acordo com a formação apresentadas por Nardy et al. (2011) e Waichel et al. (2012), que deve apresentar valores entre 64% e 72% para  $\text{SiO}_2$  e 0,57% e 1,23% para  $\text{TiO}_2$ . A composição química também está de acordo com a composição litológica descrita por Nardy, Machado e Oliveira (2008), Nardy et al. (2011) e Luchetti, Nardy, Madeira (2018) quanto ao subtipo Jacuí.

O precursor indica composição mineralógica com presença de augita, cristobalita low e andesina, e fases menos expressivas de pigeonita e quartzo, além do halo amorfo equivalente quantitativamente a 65,40%, por refinamento de Rietveld. O percentual vítreo também está de acordo com o proposto por Nardy, Machado e Oliveira (2008), que alegam que a formação Palmas é composta por 63% do volume total de material semivítreo. A composição química dos óxidos principais –  $\text{SiO}_2$  (64,25%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,21%) – indicam que a rocha bruta apresenta RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8,25, o que não é satisfatório para a ativação alcalina. Os dados mostram-se ainda menos satisfatórios após a realização da digestão, em que se obteve uma RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa de 9,34 para o precursor bruto. A elevada razão molar se deu pela baixa fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, que parece ser predominante para rochas vulcânicas ácidas.

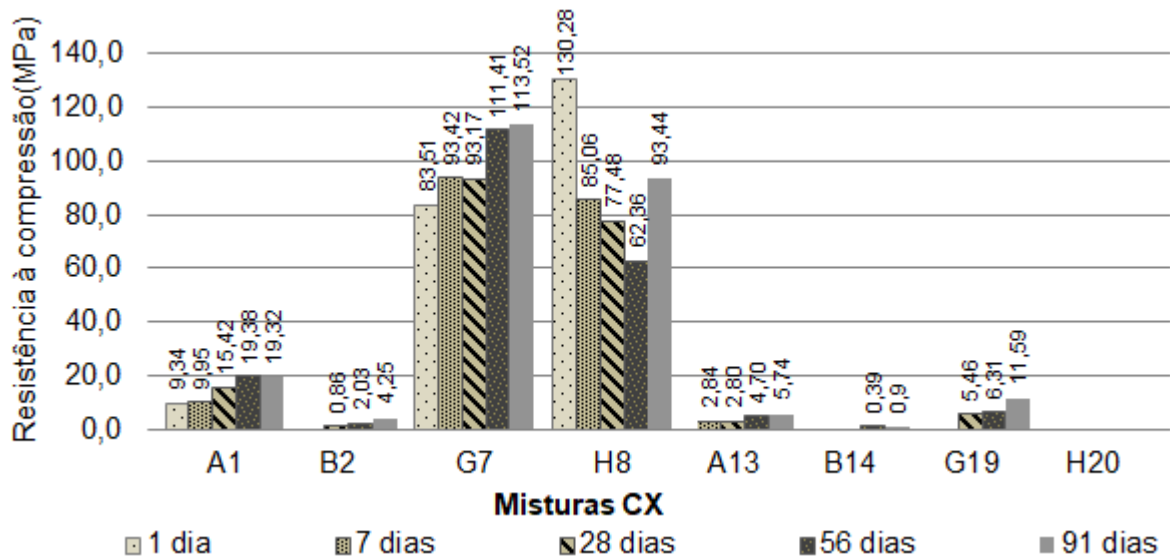
Com isso, a ativação das misturas sem a inserção de algum fator externo (usando NaOH) que contribuísse para a ativação (mistura B14) não se mostrou satisfatória, mesmo com granulometria reduzida ( $D_{50}$  de  $4,75 \mu\text{m}$ ) e área de superfície específica  $2,10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Os resultados continuaram insatisfatórios mesmo com a inserção de uma fonte extra de silicatos solúveis ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) com o ativador (mistura H20), o que acabou elevando ainda mais a RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alcançando o valor de 11,76.

Quanto ao estado fresco, as pastas produzidas apresentaram espalhamento diretamente influenciado pela quantidade de silicatos solúveis, em que, quanto maior a quantidade de silicatos solubilizados no estado fresco, menor o espalhamento. A baixa trabalhabilidade atingida com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  indicou dificuldade de moldagem dos exemplares, porém não afetou a sua qualidade, mostrando-se homogêneos, porém com pequenos poros ocorrendo com maior quantidade de forma superficial. Quando

ativadas as pastas somente com NaOH, é observado um espalhamento menor do que para TAI e TIM, que aparenta estar relacionada a dissolução da fase da cristobalita low. E, quando adicionado o CaO, a parta também indicou perda de trabalhabilidade, porém afetando menos o espalhamento do que os silicatos disponibilizados pelo ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Para facilitar a análise comparativa do precursor, tem-se na Figura 69 os valores de resistência à compressão potencial para cada mistura, separado por idade de 1, 7, 28, 56 e 91 dias.

Figura 69 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. CX.



Fonte: da autora.

A baixa resistência mecânica de misturas sem a inserção de fatores de influência foi também relacionada aos padrões de DRX. Nesse não se observou a formação de novas fases cristalinas, mesmo sendo observado que as fases de cristobalita low tenham sido totalmente dissolvidas, e fases de augita, andesina e pigeonita parcialmente dissolvidas. Ou seja, houve a dissolução de estruturas cristalinas no ambiente alcalino, porém, não foi identificada a polimerização esperada na ativação alcalina. O fato é comprovado a partir da deterioração estabelecida na análise de consolidação da geopolimerização e de eflorescência, em que os exemplares perderam sua estabilidade, principalmente H20. Com a perda de estabilidade, proporcionada principalmente pelo aumento do pH da água na qual o corpo de prova estava imergido, houve a lixiviação de silicatos. Para B14 e H20 não foi identificada a presença de fases de carbonatos de sódio na mistura aos 28 dias,

entretanto isso é decorrente do tempo que os exemplares permaneceram em cura, sem contato com o CO<sub>2</sub>. Mas, com o CO<sub>2</sub>, é atribuída a hipótese de que as fases são também formadas na lâmina de água, conforme resultados obtidos com a amostra da lâmina de água da mistura L12.

As considerações obtidas e discutidas até esta etapa não podem ser consideradas conclusivos para invalidar o precursor vulcânico ácido à ativação alcalina. São recorrentes que sejam identificados mecanismos que contribuam para a obtenção de melhores resultados frente ao comportamento mecânico, estabilidade da matriz diante a agentes de deterioração e, também, durabilidade. Nesse sentido, a temperatura se mostrou eficaz, que potencializa o desenvolvimento de resistência mecânica. Embora 40 °C já possa ser considerada potencial, por ser superior a condição ambiente (geralmente 23± 2 °C) foi identificado que para o precursor CX esta não foi suficiente. O desempenho alcançado era esperado, uma vez que autores como Moon et al. (2014), Barrie et al. (2015), Djobo et al. (2016a), Robayo-Salazar, Gutierrez, Puertas (2017) indicam temperaturas acima de 60 °C como mais indicadas na ativação.

Mesmo assim, ao atribuir-se a temperatura de 80 °C não se conseguiu gerar um desempenho mecânico satisfatório para o precursor CX. Uma resistência potencial de apenas 0,86 MPa foi alcançada na idade de 28 dias para a mistura B2 que atingiu 4,25 MPa aos 91 dias. Mesmo com a baixa resistência mecânica, foi identificado um leve deslocamento do halo amorfo (para valores mais altos) além da formação de fases cristalinas, sendo identificadas como gmelinita e zeólita P, ambas as N-A-S-H, e chabazita, uma fase C-A-S-H, que se formou a partir da baixa composição de CaO do precursor bruto. Estas, por sua vez, podem ter sido as responsáveis pela menor deterioração identificada após os exemplares permanecerem imersos por 24h em água, que levou a perda de estabilidade superficial. Durante a análise de efluorescência não foram atribuídos expressivos depósitos de sais, porém a termonatrita já havia sido identificada como fase de carbonato sódico nos padrões de DRX, sendo formada ao longo do envelhecimento, em bancada. Na lâmina de água também foi identificada a lixiviação de elementos, que, assim como L12, possivelmente sejam silicatos e carbonatos termonatrita e trona.

Entretanto, ao adicionar-se uma fonte de silicatos solúveis, por meio do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (mistura H8), valores expressivos de resistência mecânica foram obtidos, alcançando 77,48 MPa aos 28 dias, e 76,95 MPa aos 91 dias. A mistura, mesmo com

bom desempenho mecânico, não é estável. Houve a formação de um significativo halo amorfo, predominante da ativação alcalina, com elevação (deslocamento para a direita) em  $2\theta$  para  $28^\circ$ , e não foram identificadas fases cristalinas além da termonatrita e fases da rocha bruta. A elevada resistência inicial de H8, de 130,28 MPa com 24h, não foi mantida ao longo dos dias (Figura 69), perdas de 34,7% foram obtidas até sete dias, mais 8,9%, até 28 dias, e continuou a decrescer até 56 dias (19,5%), quando voltou a aumentar 42,5%, atingindo 113,52 MPa aos 91 dias. Ou seja, a elevada resistência mecânica inicial, atribuída como a maior para o precursor CX (e também para todas as 24 misturas), comporta-se permanentemente instável, não demonstrando um padrão de comportamento frente a resistência mecânica. Quanto à consolidação da geopolimerização, foi obtido uma perda de forma física, assumindo uma deterioração bicônica e bifaturada. Na eflorescência, em contato com lâmina de 3 mm de água, o desmanche de sua base também foi visível após 24h. Na lâmina de água de H8 não foi identificada a formação de gel condensado de cor branca turva, que também não correu para G7, com mesmo tipo de ativador e precursor. A inexistência pode indicar que os silicatos permaneceram quimicamente ligados, colaborando com a intensificação do halo amorfo visualizado.

Sendo assim, é levantada a hipótese de formação do gel de silicato de sódio amorfo ao invés do gel geopolimérico, embora não identificado devido à limitação à técnica de DRX e a falta de ensaios específicos como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (NMR). Além disso, a elevada concentração de silicatos solúveis em ambiente altamente alcalino, a perda de resistência mecânica ao longo do tempo, e a baixa presença de  $Al_2O_3$  contribuem para a teoria. A hipótese ganha ainda mais força quando observado o comportamento de ruptura, a perda de estabilidade hidrolítica, que segundo Dimas, Giannopoulou, Puertas (2009) e Redden, Neithalath (2014) que estudaram o gel, indicam ser característico da formação. Davidovits (2008) caracteriza que uma sílica altamente polimerizada ( $RM\ SiO_2/Na_2O = \infty$ ) indicam um pico de halo difuso em  $2\theta = 21,3^\circ$ . Entretanto, com a redução de  $SiO_2/Na_2O$ , o halo vai se modificando e se deslocando para  $2\theta$  maiores, sendo visível entre  $2\theta\ 20^\circ$  a  $35^\circ$  (DIMAS, GIANNOPOULOU, PANIAS, 2009, GIANNOPOULO, PANIAS, 2010). No estudo, com  $RM\ SiO_2/Na_2O$  equivalente a 2,99, o auge do pico foi identificado próximo a  $28^\circ$ , similar ao identificado por Dimas, Giannopoulou, Puertas (2009), que identificaram  $2\theta$  de  $28,1^\circ$  para  $RM\ SiO_2/Na_2O\ 2,86$ . A estabilidade do gel de silicato de sódio é garantida adotando-se  $RM\ SiO_2/Na_2O$  superiores a 4,4 ou com um melhor

equilíbrio estequiométrico a partir do  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , segundo Redden, Neithalath (2014).

E, ao se atribuir uma parcela adicional de CaO (mistura G7) melhoras foram obtidas quanto a estabilidade. Frente ao comportamento mecânico, a mistura apresentou menor resistência com 24h comparado a H8 (Figura 69), que pode ser atribuída a ligação do CaO à rede formada. Isso, pois, os íons de  $\text{OH}^-$  são responsáveis por catalisar as reações de hidrólise e por aumentar o pH, porém em excessos levam a uma menor dissolução do CaO, que pode ter colaborado pela menor resistência mecânica inicial atribuída a G7, quando comparada a H8. Com o envelhecimento da amostra não foi identificado a perda mecânica, e sim um aumento que alcançou 93,17 MPa aos 28 dias (já superior a H8) e 113,52 MPa aos 91 dias. Ou seja, enquanto H8 permaneceu instável perdendo desempenho, G7 foi mostrando-se mais resistente com o envelhecimento, conforme desejado. A fase cristalina da gismondina, um gel C-A-S-H, foi identificada junto ao halo amorfo que pareceu ser menos intenso que em H8, entre  $2\theta$   $23^\circ$  e  $38^\circ$ , com pico máximo em  $29^\circ$ . O produto termonatrita também foi identificada presente à matriz e não contribuiu para o aumento do afloramento ao longo dos sete dias de análise de efluorescência, porém, conforme mencionado, não foi visível alteração na coloração e consistência na lâmina de água do ensaio. Quanto à consolidação da ativação alcalina, o gel ainda não pode ser considerado estável, uma vez que apresenta deterioração visível, menos expressiva que em H8, tanto na imersão em água, quanto na efluorescência. Mesmo assim, o processo de deterioração parece corresponder ao mesmo ocorrido em H8, porém em estágio inicial, o que pode indicar que a adição contribuiu com a consolidação da ativação, entretanto o percentual de CaO adicionado (10% sobre massa de precursor) não pareceu ser suficiente. Sendo assim, o traço apresenta-se potencialmente interessante, entretanto estudos com diferentes teores de adição de CaO devem ser realizados a fim de identificar o percentual de adição o mais indicado para controlar a expansão e também impedindo a formação do gel de silicato de sódio amorfo. Além disso, pode ser indicado também o estudo da matriz frente à água em ciclos de intempérie em que o exemplar não fique parado imerso em água, uma vez que a degradação pode ser efeito do aumento do pH da água gerada pela lixiviação dos álcalis.

De modo geral, a adição de CaO mostrou-se eficiente na formação de matrizes híbridas com o precursor vulcânico. A1 (NaOH) indicou um desempenho satisfatório com a contribuição da temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , embora com resistência mecânica

inferior a G7, apenas 15,42 MPa, aos 28 dias, e 19,32 MPa, aos 91 dias, mostrou-se estável após 24h de imerso em água, indicando a consolidação da ativação. E, frente à eflorescência, também não apresentou afloramentos expressivos, além de os já identificados durante o envelhecimento natural da amostra, conforme mostrado pelo padrão de DRX que apontou a presença da termonatrita. Foi identificado material lixiviado, com leve alteração da cor da água, mostrando-se turva, de tom leitoso, e formação de gel, o que indica que possivelmente houve a lixiviação de silicatos junto à carbonatos de sódio. Quanto aos produtos formados, além da termonatrita foram atribuídas as fases C-A-S-H da gismondida e chabazita. O halo amorfo  $2\theta$  mais extenso, entre  $19^\circ$  e  $40^\circ$ , com pico em aproximadamente  $29^\circ$ , indicando a geopolimerização também foi obtido. Ou seja, pode ser atribuída a fase geopolimérica a responsável pelo comportamento mecânico e fases cristalinas formadas como géis de C-A-S-H. As menos resistências, quando comparadas a G7, são oriundas da falta de silicatos solúveis pré-disponibilizados, indicando que estes contribuem com o comportamento mecânico, porém deve ser controlada à degradação da matriz.

E, por fim, quando atribuída a dição de CaO em matrizes submetidas a  $40^\circ\text{C}$  (mistura A13) o desempenho mecânico foi fracamente melhorado, atingindo 2,80 MPa aos 28 dias e 5,74 MPa aos 91 dias. As fases cristalinas C-A-S-H da gismondina e de carbonato de sódio termonatrita foram identificadas, assim como um alongado e pouco intenso halo amorfo. O mesmo foi observado para G19, com silicatos solúveis devido ao  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , porém com halo um pouco mais intenso que pode explicar a resistência mecânica melhorada gerada pelos géis amorfos formados (5,46 MPa aos 28 dias, e 11,59 MPa aos 91 dias). Frente à consolidação da ativação alcalina, foi visto que A13 se manteve estável, enquanto G19 sofreu deterioração que pode ser atribuída aos silicatos solúveis, indicando que o gel de silicato de sódio amorfo pode se fazer presente. E, quanto à eflorescência, A13 não indicou a formação de afloramentos, mesmo com termonatrita como fase cristalina predominante da matriz aos 28 dias. Já G19 indicou a formação e afloramentos após sete dias em lâmina de água. Além disso, a fase de carbonatos pode também ter sido a responsável pela fissuração identificada na matriz com aproximadamente 56 dias, enquanto a mistura envelhecia em temperatura e umidade controlada. Nesse sentido, a adição de CaO sem a adição de silicatos solúveis controlou a formação dos carbonatos sódicos, entretanto, quando  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi adicionado, formaram-se afloramentos em contato com o  $\text{CO}_2$ . O fenômeno é também contribuído pelo maior percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  da mistura. Devido à demora ao se obter desempenho mecânico, os traços podem não



ser considerados satisfatórios, principalmente A13, mesmo que se manteve estável depois de imerso em água.

Sendo assim, é possível atribuir que a temperatura de 80 °C e a adição de CaO são fatores determinantes na formação de matrizes ativadas usando como precursor a rocha CX. O uso do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> contribui com o desempenho mecânico, entretanto, pode ser considerado o principal fator responsável pela deterioração identificada nas matrizes frente à imersão e lâmina de água. E, para este, é indicado um estudo buscando atribuir o melhor percentual de CaO para estabilização da matriz.

#### 4.6.2 Precursor Tainhas (TAI)

O precursor TAI também foi denominado um dacito, com 2,50 g/cm<sup>3</sup>, pertencente à formação Tipo Palmas, com 65,09% de SiO<sub>2</sub> e 0,97% de TiO<sub>2</sub>, o que está de acordo com a classificação proposta por Nardy et al. (2011) e Waichel et al. (2012). Quanto ao subtipo, a rocha foi enquadrada ao mapa lito-geoquímico, segundo sua localização, pertencendo à formação Caxias do Sul. Entretanto, sua composição química, principalmente quanto ao percentual de SiO<sub>2</sub>, que corresponde a 65,09%, é baixa quando identificados os valores obtidos por Nardy, Machado e Oliveira (2008), Nardy et al. (2011) e Andrade et al. (2018), com 66,25%, 66,59% e 66,0%, respectivamente. Os valores também não vão de encontro a Polo (2014) e Polo et al. (2017), que indicam SiO<sub>2</sub> variando de 68% a 70%. Já quanto ao percentual de TiO<sub>2</sub>, o valor é correspondente, com 0,97%, ficando dentro dos limites propostos por Nardy, Machado, Oliveira (2008) porém acima nos obtidos por Andrade et al. (2018) e Nardy et al. (2011). Os valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO, de 13,77% e 3,60%, também são superiores ao identificados por Polo e Janasi (2014), que indicam variações de 12,7% a 13,4% e 2,18% a 3,23%, respectivamente. As alterações encontradas são facilmente entendidas por se tratar de precursores naturais, em que não é possível se controlar a sua formação. Sua composição varia entre Caxias do Sul e a formação Barros Cassal pertencente ao subgrupo Santa Maria.

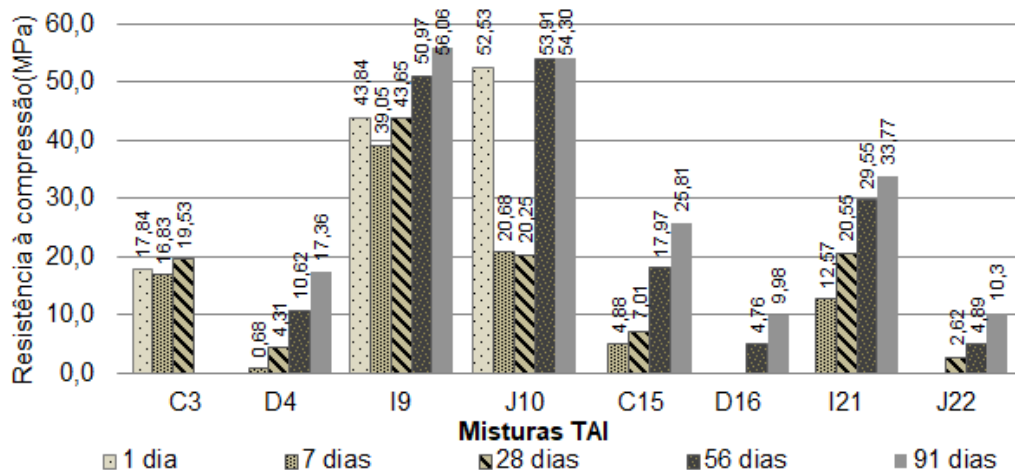
Com composição mineralógica indicando fases mais expressivas de andesina, augita e pigeonita, e menos expressivas para cristobalita low e quartzo, foi visível um halo amorfo em 2θ 18° a 32°, que indicou ser qualitativamente de 41%, por refinamento de Rietveld, para a presença de matriz vítrea. A composição química dos óxidos principais – SiO<sub>2</sub> (65,09%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,77%) - indicam que a rocha bruta apresenta RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 8,01, o que também não é satisfatório para a ativação

alcalina. Os dados mostram-se ainda menos satisfatórios após a realização da digestão, em que se obteve uma RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa de 13,66 para a rocha bruta. A elevada razão molar deu-se pela fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo, de apenas 4,76%, metade do obtido em CX.

Quanto ao estado fresco, as pastas produzidas, assim como para CX, apresentaram espalhamento afetado pela quantidade de silicatos solúveis, em que, quanto maior a quantidade, menor o espalhamento. A baixa trabalhabilidade atingida com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  indicou dificuldade de moldagem dos exemplares, porém não afetou a sua qualidade, mostrando-se homogêneos. Quando ativadas as pastas somente com NaOH, é observado um espalhamento maior que CX e menor que TIM. O efeito pode ser atribuído a dissolução da cristobalita low. Por estar presente em maior quantidade, quando comparado a CX, aumenta a quantidade de silicatos solubilizados, o que reduz o espalhamento. E, quando adicionado o CaO, a pasta indicou aumento de trabalhabilidade, que pode estar relacionado a dissolução das fases Ca-O.

Sendo assim, a ativação das misturas (usando NaOH) sem algum fator de influência que contribuísse para a ativação (mistura D16) não se mostrou satisfatória, mesmo com granulometria reduzida ( $D_{50}$  de 4,63  $\mu\text{m}$ ) e área de superfície específica 4,26  $\text{m}^2/\text{g}$ , dobro do identificado para CX. Os resultados mostram-se melhorados com a inserção de uma fonte extra de silicatos solúveis ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), mistura J22, que obteve resistência de 2,62 MPa aos 28 dias, mesmo com RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  17,89, muito superior ao recomendado para a ativação ( $< 4$ ). A análise mecânica comparativa pode ser visualizada com maior facilidade na Figura 70, em que são apresentados os valores potenciais para cada idade (1, 7, 28, 56 e 91 dias) de todas as misturas realizadas com o precursor TAI.

Figura 70 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. TAI.



Fonte: da autora.

Embora sem comportamento mecânico, D16 indicou a formação de duas fases N-A-S-H, faujasita-Na e filipsita-Na. Houve um pequeno deslocamento do halo amorfo para valores maiores, entre  $2\theta$   $32^\circ$  a  $38^\circ$ , quando comparado ao padrão de DRX da rocha bruta. Ambos podem ser os responsáveis pela resistência mecânica alcançada a partir dos 56 dias, que alcançou 9,98 MPa aos 91 dias. Por não ter adquirido resistência mecânica aos 28 dias, esperou-se uma deterioração similar à identificada em D4, o que não ocorreu, mesmo apresentando quantidade significativa de material lixiviado, que indica a formação de carbonatos sódicos, associado possivelmente à lixiviação de silicatos. Ou seja, o indicativo de comportamento mecânico, visualização do halo amorfo deslocado, assim como a estabilidade que mostra alguma consolidação de fase corroboram com a hipótese de início de polimerização na geopolimerização.

Quando adicionada uma parcela de silicatos solúveis, o comportamento mecânico foi melhorado, atingindo 2,62 MPa aos 28 dias e aumentando 393,8% até a idade de 91 dias, quando alcançou 10,30 MPa. O fato indica que a adição de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  colaborou com a formação de fases mais resistentes, quimicamente melhoradas. Mesmo assim, nenhuma fase cristalina foi identificada, sendo então o comportamento mecânico oriundo de géis amorfos, que aparentam de silicato de sódio amorfo, devido à deterioração obtida após 24h em lâmina de água e após 24h imerso em água, adquirindo forma bifaturada e bicônica, assim como em CX. Devido à deterioração, não foi visualizada formação de afloramentos de carbonatos de sódio na superfície do exemplar ao longo do tempo da análise de fluorescência. Assim, a estrutura formada não é satisfatória no desenvolvimento de matrizes ativadas devido à baixa resistência mecânica e perda de estabilidade, afetado possivelmente ao pH elevado da água, gerado pela lixiviação do sódio e silicatos.

Ao atribuir-se temperatura à matriz, sem a adição de silicatos solúveis (mistura D4) também não se conseguiu gerar um desempenho mecânico considerado satisfatório para o precursor TAI. Uma resistência potencial de apenas 4,31 MPa foi alcançada na idade de 28 dias, que atingiu 17,36 MPa, aos 91 dias. Os padrões de DRX indicam a formação de fases N-A-S-H faujasita-Na, filipsita-Na e gmelinita, e um amplo halo amorfo  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $38^\circ$ , mostrando a formação de fase amorfa, pelo deslocamento do halo quando comparado ao padrão da rocha bruta. Mesmo com as fases formadas, a matriz deteriorou-se por completo após 24h imerso em água, o que

indica que não houve a consolidação da ativação alcalina em fases desejadas. Além disso, a mistura apresentou grande quantidade de material lixiviado, visível na Figura 64, que indica que possivelmente a matriz tenha sido severamente degradada pelo elevado pH na lixiviação dos álcalis, prejudicando por completo as fases formadas, deteriorando-o. Já na eflorescência, a degradação também foi identificada, porém mais branda do que para outras misturas, indicando que o gel na lâmina de água tenha impedido a maior percolação de água pela matriz. Mesmo assim, pequenos afloramentos de carbonatos sódicos foram formados na superfície da matriz, além da termonatrita, que se fez presente no padrão de DRX. Devido ao baixo comportamento mecânico, a fase de carbonato gerada parece ter sido a responsável pela fissuração da matriz, assim como identificada em G19, com precursor CX, porém análises específicas não foram realizadas buscando responder a hipótese. Nesse sentido, a matriz também não obteve desempenho satisfatório, não sendo indicada como produto a partir da ativação alcalina.

Já quando adicionada uma fonte de silicatos solúveis, por meio do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (mistura J10), valores expressivos de resistência mecânica foram obtidos após 24h, atingindo 52,53 MPa, porém foram reduzidos para menos de metade (20,68 MPa) aos sete dias e assim mantiveram para 28 dias, atingindo 20,25 MPa. Mas, um aumento mecânico expressivo foi novamente alcançado aos 56 dias, onde foi identificada resistência similar a obtida com 24h que se manteve para 91 dias, atingindo 54,30 MPa. A resistência mecânica pode ser atribuída ao gel amorfo formado, uma vez que não foram identificadas fases cristalinas, além da termonatrita e as fases da rocha bruta. O halo amorfo parece indicar pico máximo em  $2\theta$  29°, similar ao identificado por Dimas, Giannopoulou, Puertas (2009). A correlação pode ser novamente estabelecida devido à similaridade de  $\text{RM SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  utilizada (2,86 para os autores e 2,99 no estudo).

Quando identificada à consolidação da ativação, foi obtida uma perda de estabilidade, assumindo uma deterioração bicônica e bifaturada, similar a mesma mistura com o precursor CX, reforçando a ideia do tipo de gel amorfo formado. Na eflorescência, em contato com lâmina de 3 mm de água, a degradação de sua base foi visível já com 24h, porém, diferente do que ocorreu em CX, uma grande quantidade de elementos aparenta ter sido lixiviada para a lâmina de água. Quando correlacionados os dados ao precursor CX, pode ser atribuída a menor fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo como o responsável pela maior lixiviação. Ou seja, a matriz também não pode

ser considerada satisfatória quanto à ativação, indicando a necessidade de fontes de cátions para a neutralidade estequiométrica.

Ao atribuir-se a adição de CaO (mistura I9) identificou-se uma mistura estável e de comportamento mecânico satisfatório. Embora observada uma queda de aproximadamente 10% na resistência mecânica de 24h para sete dias, foi visualizado um aumento gradativo com o envelhecimento das amostras, atingindo 43,65 MPa aos 28 dias, e 56,06 MPa aos 91 dias. A menor resistência inicial, quando comparada a J10, pode ser atribuída aos íons OH<sup>-</sup>, que são responsáveis pela dificuldade de dissolução do CaO. A fase zeólita cristalina C-A-S-H identificada consiste na gismondina, e a fase N-A-S-H a filipsita-Na, associadas à termonatrita, indicando a presença de carbonato de sódio. Os afloramentos provenientes de eflorescência não foram significativamente aumentados durante a análise em lâmina de água, porém indicaram a lixiviação para a lâmina de água, que se mostrou levemente turva de cor leitosa após sete dias. Para este, foi identificada a estabilidade da matriz, indicando a consolidação da ativação, que mostra que a adição de 10% de CaO à matriz foi suficiente para a sua estabilização. Sendo assim, o traço apresenta-se potencialmente interessante, entretanto, sugere-se estudos com diferentes teores de adição de CaO buscando manter o comportamento mecânico em todas as idades.

De modo geral, a adição de CaO mostrou-se novamente eficiente na formação de matrizes híbridas com o precursor vulcânico TAI. C3 (NaOH) indicou um desempenho satisfatório com a contribuição da temperatura de 80 °C. Embora, com resistência mecânica inferior a I9, 19,53 MPa aos 28 dias, também se mostrou estável após 24h de imersão em água, indicando a consolidação da ativação alcalina em fases desejadas. Frente à eflorescência, foi identificado um acúmulo de afloramento na linha da lâmina da água do exemplar, que pode ser chamado de subflorescência, conforme determinado por Zhang et al. (2018a), em que a tensão de cristalização é superior à resistência à tração do material, aparecendo abaixo da superfície seca da amostra. Mesmo com o surgimento da eflorescência, não pode ser atribuído a ela o dano de rompimento total dos exemplares, que impediu a análise de resistência mecânica após 28 dias devido à falta de exemplares. O rompimento foi atribuído à retração por uma perda da água do gel C-A-S-H formado, possivelmente a gismondina. Mesmo assim, produtos N-A-S-H, como faujasita-Na e filipsita-Na, também foram identificados, que podem também ter contribuído com a retração (filipsita-Na), uma vez que também apresentam moléculas de água quimicamente ligadas. Fases amorfas também foram formadas, indicadas com a presença do halo

amorfo característico entre  $2\theta$   $20^\circ$  e  $38^\circ$ , e com pico máximo próximo a  $30^\circ$ . Sendo assim, a matriz não atingiu desempenho satisfatório devido à retração que levou a perda da integridade durante o envelhecimento da mistura. Para isso, é sugerido realizar-se estudos que busquem controlar a retração dos exemplares, pois, caso esta não tivesse ocorrido, o desempenho frente à ativação alcalina poderia ser considerado satisfatório.

E, por fim, quando atribuída a adição de CaO em matrizes a  $40^\circ\text{C}$  (mistura C15), o desempenho mecânico foi de 7,01 MPa aos 28 dias, e 25,81MPa aos 91 dias, ambas com comportamento de ruptura frágil. Fases de gismondina e faujasita-Na, o carbonato termonatrita e padrão amorfo foram obtidos a partir da técnica de DRX. Mesmo em condições menos favorecidas, devido à falta de temperatura elevada, a adição de CaO indicou ter contribuído para o desenvolvimento mecânico. A inexistência da resistência em 24h é atribuída à temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , que não foi suficiente para induzir a uma melhora na resistência. Entretanto, é sugerido que na formação das fases primárias, a matriz com CaO precipita na forma hidratada, pois  $\text{Ca}^{2+}$  é mais ativo do que os íons de  $\text{Na}^+$ , induzindo a formação do C-S-H, quando em baixa concentração molar do ativador. E, como consequência, a fase C-S-H pode liberar calor que pode ter contribuído com a ativação, potencializando o desenvolvimento mecânico. O fenômeno pode ter contribuído com o desempenho observado na mistura, uma vez que a molaridade da mistura é baixa (6,86) comparada às demais, favorecendo o fenômeno proposto.

O mesmo ocorre com I21, que é ainda potencializado devido à adição dos silicatos solúveis pelo ativador  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Embora sem comportamento mecânico em 24h, a mistura apresentou 12,57 MPa aos sete dias, 20,55 MPa, aos 28 dias, com comportamento de ruptura frágil, alcançando 33,77 MPa, aos 91 dias. A fase cristalina da gismondina foi identificada junto à termonatrita e um halo amorfo, com pico característico em  $2\theta$  de  $29^\circ$ , que indica a geopolimerização ou a possibilidade de fase de silicato de sódio amorfo. Porém, devido à estabilidade da estrutura, identificada frente à imersão em água e contato com lâmina de água, é atribuída uma ativação consolidada para a mistura. Assim como em C15, a mistura I21 apresentou afloramentos significativos na superfície da matriz com ensaio de eflorescência, principalmente para C15, indicando excesso de  $\text{Na}^+$ . Sendo assim, é atribuído comportamento satisfatório para I21, que apresentou apenas 41% de fase amorfa e apenas 4,76% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo no precursor. A adição de CaO pareceu favorecer duplamente a matriz, gerando um melhor balanço químico e, possivelmente, liberando

calor que tenha contribuído para a ativação a partir da possível precipitação e C-S-H. Para isso, é sugerida a análise de calorimetria de titulação isotérmica buscando identificar se, de fato, a hipótese pode ser atribuída. Mesmo assim, tanto para I21, quando para C15, que também indicou comportamento satisfatório, apesar da menor resistência mecânica, é recomendado que se realize uma verificação do balanço estequiométrico, buscando reduzir a eflorescência, que foi a mais expressiva em C15.

Com isso, para o precursor TAI foi possível identificar que a adição de CaO indicou ser o fator mais relevante para o melhor desempenho mecânico da matriz. Mesmo sendo considerada o precursor com pior potencial devido à baixa fase reativa, devido ao maior volume de material cristalino presente e a elevada RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , todas as matrizes com CaO mostraram-se potenciais à ativação. A temperatura, como identificado para CX, é importante na ativação de precursores vulcânicos, contribuindo com o desenvolvimento de resistências mecânicas em menores idades. Porém, quando ativado com CaO e com baixa molaridade, a hipótese de precipitação da fase primária de C-S-H, parece ser a responsável por gerar calor que induz as matrizes de 40 °C adquirirem resistência mecânica e formarem fases amorfas geopoliméricas. A adição de CaO também se mostrou eficiente quanto à consolidação da ativação, inibindo a deterioração para a matriz, mesmo com o uso de silicatos solúveis a partir do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### **4.6.3 Precursor Timbé do Sul (TIM)**

O precursor TIM foi igualmente denominado um dacito, com 2,51 g/cm<sup>3</sup> também enquadrado à formação Tipo Palmas devido ao percentual de 64,16% de  $\text{SiO}_2$  e 1,01% de  $\text{TiO}_2$  conforme composição química semiquantitativa por FRX. Segundo a sua localização, a rocha foi plotada sobre a divisa dos subtipos Caxias do Sul e Anita Garibaldi, ficando ao topo da Serra da Rocinha em Santa Catarina, divisa com Rio Grande do Sul. Considerando-se a composição química ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e associando-se a classificação proposta por Nardy, Machado e Oliveira (2008), Nardy et al. (2011) e Luchetti, Nardy, Madeira (2018), a rocha parece pertencer ao subtipo Caxias do Sul.

Com composição mineralógica indicando presença majoritária de andesina, pigeonita e augita, e fases menores de minerais de cristobalita low e quartzo, a fração amorfa foi quantificada em 50,38% por refinamento de Rietveld. A estrutura química dos óxidos principais –  $\text{SiO}_2$  (64,16%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,33%) – indicam que a rocha bruta

apresenta RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8,16, o que também não é satisfatório para a ativação alcalina, assim como identificado para CX e TAl. A rocha também se apresenta menos satisfatória após digestão, em que se obteve 38,93% de  $\text{SiO}_2$  amorfo e apenas 5,21% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo, carretando uma RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa de 12,68. Para o precursor foi identificada uma dificuldade de dissolução das fases cristalinas, isso, pois, para misturas menos favorecidas (sem a adição de CaO) fases de augita, pigeonita, andesina e quartzo foram identificadas nos padrões de DRX.

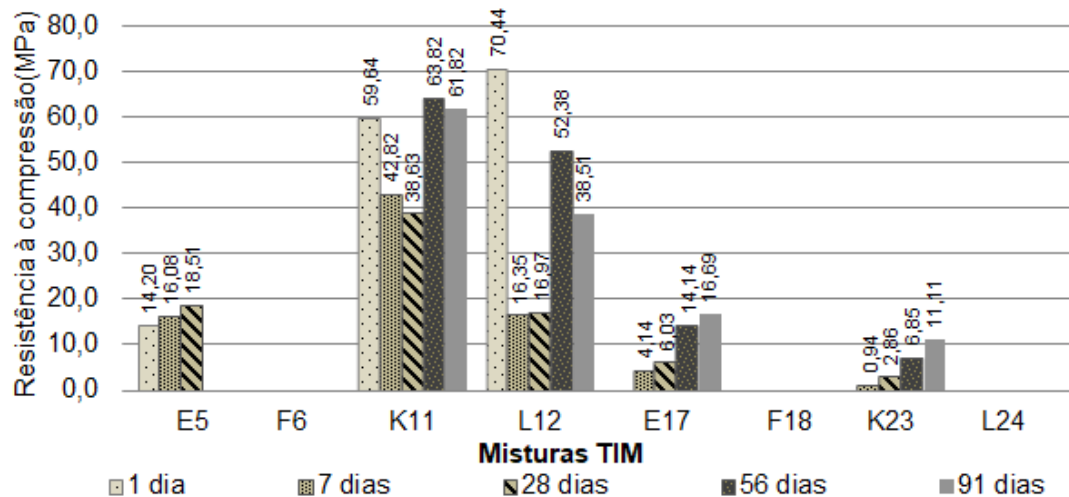
Quanto ao estado fresco, as pastas produzidas, assim como para os demais precursores, apresentaram espalhamento afetado pela quantidade de silicatos solúveis, em que, quanto maior a quantidade, menor o espalhamento. A trabalhabilidade atingida com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , que visualmente foi melhor do que para CX e TAl, indicou ainda dificuldade de moldagem dos exemplares, porém também não afetou a sua qualidade, mostrando-se homogêneos. Quando as pastas foram ativadas somente com NaOH foi observado um espalhamento maior ao alcançado com os demais precursores. O efeito pode também ser atribuído a dissolução da cristobalita low que se apresenta em quantidade menor do que para CX e TAl. E, quando adicionado o CaO, a pasta indicou redução de trabalhabilidade, assim como para CX, que pode estar relacionado a dificuldade da dissolução das fases Ca-O devido a molaridade da mistura.

Ao ativar-se as misturas, sem a inserção de algum fator de influência que contribuísse para a ativação (usando somente NaOH), a mistura F18 não se mostrou satisfatória, mesmo com granulometria reduzida ( $D_{50}$  de 4,71  $\mu\text{m}$ ) e área de superfície específica 3,06  $\text{m}^2/\text{g}$ . Para esta, foi identificada a sedimentação do precursor e afloramento da solução na superfície do molde dos cilindros. Mesmo assim, ao analisar-se o padrão de DRX do material sedimentado, a fase da faujasita-Na pareceu ter-se formado, sendo facilmente identificado em ângulos baixos  $2\theta$ , na Figura 68.

Quando adicionado uma fonte extra de silicatos solúveis com o ativador (mistura L24), obteve-se um aumento da RM  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que alcançou 16,66, levando a inexistência de resultados mecânicos. Para facilitar-se a análise comparativa, tem-se na Figura 71 os valores de resistência à compressão potencial para cada mistura, separados por idade de 1, 7, 28, 56 e 91 dias específicos para o precursor TIM.

Figura 71 – Valores potenciais de resistência à compressão (MPa) do prec. TIM.





Fonte: da autora.

Tanto para F18 quanto para L24 foi identificado que a fase da cristobalita low foi digerida. Porém, com a formação da faujasita-Na em F18, e o deslocamento do halo amorfo para ângulos maiores para ambas as misturas, indica que a dissolução da fase amorfa ocorreu com a alcalinidade do meio. Mesmo conseguindo-se desmoldar os corpos de prova na idade de 27 dias, e realizar-se a análise de eflorescência, a mistura L24 indicou que a mistura não desenvolveu resistências que levassem à estabilidade da matriz. Os CP's perderam sua estabilidade envelhecendo em bancada (após desmolde), assim como foi visualizado na imersão em água e eflorescência. Para ambos (F18 e L24), dentro das condições expostas, é identificada a impossibilidade de se adquirir alguma fase que leve a resistência mecânica, mesmo em idades mais avançadas, sendo TIM inadequado para a ativação sem algum fator que melhore o precursor.

Ao atribuir-se o fator temperatura de 80 °C, a mistura ativada com NaOH (F6) continuou sem apresentar resistência mecânica. A mistura foi desformada aos 27 dias, porém não obtinha estabilidade com o manuseio. Mesmo assim, como ocorreu com F18, as fases cristalinas N-A-S-H de gmelinita e filipsita-Na foram identificadas, ambos também em ângulo 2θ baixos. O halo amorfo se comportou a se deslocar para ângulos mais altos, indicando a dissolução da fase da cristobalita low que não foi identificada após a tentativa de ativação para a mistura.

Porém, ao adicionarem-se silicatos solúveis ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) associados à temperatura de 80 °C (mistura L12) foi obtido fases que levassem a mistura a apresentar comportamento mecânico. Para esta, ao analisar-se o padrão de DRX, foi identificada, como fase cristalina, somente o carbonato sódico termonatrita, associado

às fases minerais constituintes da rocha bruta. Devido ao comportamento mecânico ao longo do envelhecimento da amostra, da elevada quantidade de silicatos solubilizados (ativador + cristobalita low ( $\text{Si}_4\text{O}_8$ )) e a deterioração identificada ao verificar-se a consolidação da ativação, é também gerada a hipótese de o gel formado corresponder ao gel de silicato de sódio amorfo. A amostra comportou-se a adquirir elevada resistência mecânica com 24h (70,44 MPa), perder 76,78% de sua resistência até os sete dias, passando a apresentar somente 16,35 MPa na idade. Sua resistência então se manteve até 28 dias, e aumentou 208% até 56 dias, alcançado 52,38 MPa, quando voltou a reduzir, atingindo 38,51 MPa, aos 91 dias. A mistura também apresentou elevada lixiviação de elementos para a lâmina de água na eflorescência, que foram identificados como fases de carbonatos de sódio (termonatrita e trona), junto a silicatos. A lixiviação dos silicatos é atribuída a instabilidade da mistura frente à água, possivelmente decorrente do elevado pH durante a lixiviação. Com isso, a instabilidade da mistura no comportamento mecânico, à deterioração de forma bicônica e bifaturada, e a baixa quantidade de fases solubilizadas indicam que a mistura é insatisfatória na ativação alcalina.

A adição de fonte de CaO comportou-se com a estabilização da mistura, sendo possível identificar fases geopoliméricas estáveis. Para E5, sem a presença dos silicatos solúveis, porém com temperatura de 80 °C, a mistura comportou-se similar ao identificado para o precursor TAI (mistura C3). A matriz adquiriu comportamento mecânico desde a idade inicial, atingindo 18,51 MPa aos 28 dias, sendo superior a L12. Fases de gismondina, chabasita (ambas C-A-S-H), faujasita-Na e filipsita-Na (N-A-S-H) parecem ter contribuído para o desempenho mecânico, junto à fase geopolimérica, representada pelo halo amorfo, com ângulo  $2\theta$  em 29°. A fase amorfa parece corresponder a um gel geopolimérico, sendo instaurada após a imersão em água, apresentando a consolidação da ativação. A presença do carbonato de sódio termonatrita também se fez presente na mistura, parecendo ser fracamente formada quando comparada aos demais traços do precursor TIM.

Quanto à análise de eflorescência, afloramentos de gel incolor foram identificados na altura da lâmina de absorção capilar do exemplar em análise, podendo ser classificado como subeflorescência. Diferente do que ocorreu para os demais precursores, o produto da eflorescência não formou o afloramento esbranquiçado tradicional dos carbonatos. Para este, foi obtido um gel similar ao encontrado na primeira fase de alteração da característica da lâmina de água, gel condensado incolor (Figura 64A). Embora Zhang et al. (2018a) tenham também

identificado a presença da formação e a denominada como eflorescência, com dissolução do produto no líquido, este não pode ser claramente aceito para o estudo devido à falta de análise. Com a similaridade do gel na lâmina de água, é levantada a hipótese de o material incolor corresponder a um gel de silicato, ao invés da formação de carbonatos. Porém, não foi possível realizar análises devido à baixa quantidade de produto formado.

E, assim como identificado com TAI, com a mistura C3, a mistura E5 fragmentou-se durante o envelhecimento, impossibilitando a análise do comportamento mecânico em idades superiores há 28 dias devido à falta de exemplares. Microfissuras puderam ser também identificadas no exemplar após imersão em água por 24h (Figura 59), entretanto, é identificado que estas não são decorrentes da imersão e, sim, da mesma ação que envolveu a perda dos exemplares. O dano foi atribuído à retração por uma perda da água do gel C-A-S-H, possivelmente da gismondina. Sendo assim, a matriz não atingiu desempenho satisfatório devido à retração obtida. Para isso, também são sugeridos estudos buscando controlar-se a retração, pois, caso esta não tivesse ocorrido, o desempenho frente à ativação alcalina poderia ser considerado satisfatório.

Melhores resultados mecânicos foram obtidos ao adicionar-se silicatos solúveis à mistura (traço K11) na presença de CaO. Porém, assim como em L12 o traço não se mostrou estável, a mistura apresentou resistência inicial elevada, 59,64 MPa, perdeu 28% de resistência para sete dias, mais 9,7% de perda para 28 dias, e voltou a adquirir resistência até 56 dias, atingindo 63,82 MPa, quando novamente voltou a cair atingindo 61,82 MPa, aos 91 dias. Quanto às fases cristalinas identificadas, a gismondina correspondendo ao gel C-A-S-H, e a termonatrita, como o carbonato se formando no interior da mistura. Um halo amorfo foi formado, com pico característico em  $2\theta$  28° a 30°, sendo deslocado para ângulos mais elevados quando comparado ao precursor bruto. A formação geopolimérica parece ter se consolidado, uma vez que o exemplar imergido em água não apresentou deterioração após 24h e também se manteve estável após sete dias em lâmina de água. Na eflorescência não foi identificada a formação de afloramentos, permanecendo os visualizados no início da análise (durante o envelhecimento, correspondendo a termonatrita identificada no padrão de DRX). Mesmo assim, a lixiviação de silicatos e carbonatos sódicos são evidenciados. Sendo assim, a adição de 10% de CaO sobre o precursor se mostrou eficiente para a formação e matriz ativadas por álcalis associado a silicatos solúveis e temperatura de 80 °C para cura.

Para as matrizes mantidas em cura por 40 °C - E17 e K23 - comportamento similar ao identificado com TAI foi obtido. Para ambas as misturas, assim como para CX e TAI, a temperatura de 40 °C não levou a formar resistência mecânica em 24h, necessitando de tempos maiores para a formação das fases. E17, sem a adição de silicatos solúveis, apresentou 4,14 MPa aos sete dias, e com o envelhecimento adquiriu 14,14 MPa aos 56 dias, com comportamento de ruptura frágil, e 16,69 MPa, aos 91 dias. As fases de gismondina, chamazita e faujasita-Na foram identificadas, associadas à termonatrita e ao halo amorfo com pico em aproximadamente 30°. O ganho de resistência associado ao precursor pode ser o mesmo identificado em C15, em que a adição de CaO e a baixa molaridade (7,77) podem ter induzido a formação da fase hidratada de C-S-H em idades iniciais, que ao se formar, liberou calor e proporcionando a formação da fase geopolimérica. As estruturas formadas permaneceram estáveis após imersão em água, identificando a consolidação da ativação. Na eflorescência, similar a E5, um gel translúcido foi formado, em baixa quantidade, na linha da lâmina de absorção de água, indicando a predominância do gel para o precursor TIM. Junto a este, porém no topo dos exemplares, a formação de afloramentos de carbonatos foi gerada, deixando a superfície coberta. Ao longo do envelhecimento o afloramento também foi se formando, indicando ser intenso na idade de 91 dias, esta por sua vez mostrou-se não prejudicar o comportamento mecânico, que se mostrou crescente ao longo do tempo. Mesmo com baixa resistência mecânica a mistura pode ser considerada satisfatória à ativação, demonstrando estabilidade e comportamento crescente de resistência. Mas é sugerido realizar-se novas misturas com o material com balanço estequiométrico que busque estabilizar as espécies de Na, que evire (ou mitigue) a eflorescência, além de estudos com diferentes percentuais de CaO, que contribuam para a mistura adquirir comportamento mecânico em idade inicial.

A mistura K23, com a presença de silicatos solúveis, o comportamento mecânico alcançado ao longo do envelhecimento é menor do que o obtido por E17, diferente do que ocorre com CX e TAI. Para TIM a adição de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com temperatura de 40 °C parece não ter contribuído para o desenvolvimento da resistência, mesmo sendo identificada a gismondina. Resistências de apenas 2,86 MPa foram obtidas com 28 dias, atingindo 11,11 MPa aos 91 dias. A mistura também apresentou comportamento diferente durante o envelhecimento aparentando umidade superficialmente, similar a uma pasta no estado fresco. Pareceu ter-se formado um óleo na superfície dos exemplares, entretanto, internamente, a mistura apresentou-se

resistente, homogênea e estável fisicamente. Quando em contato com água, a mistura também se mostrou estável não se deteriorando após imersão, contudo, um gel turvo de coloração amarelada se formou no seu entorno. O mesmo gel foi também identificado quando exemplares da mistura foram submetidos à análise de eflorescência. A origem do gel parece corresponder à mesma de E5 e E17, porém mais intensa em K23, e não pode ser avaliado quimicamente devido à baixa quantidade formada. Mas, devido a maior proporção de silicatos atribuídos ao traço, é sugerido que a formação corresponda a silicatos. Além disso, fissuras superficiais se formaram com o envelhecimento da amostra, identificadas após 56 dias. Assim, a instabilidade do traço pode ser devida à dificuldade de dissolução dos minerais constituintes da rocha, conforme mencionado inicialmente. Mesmo assim, ensaios de caracterização que buscam compreender a dissolução das fases cristalinas devem ser usados para validar a hipótese. Como consequência, o traço pode ser dado como insatisfatória à ativação.

Por fim, a ativação de TIM mostrou-se inconstante quando comparada aos demais precursores testados. Mesmo com composição geológica, química e física similar a TAI, seu desempenho foi reduzido, com maior número de fases cristalinas formadas de forma associada, e com menor número de fases dissolvidas quando não se adicionou CaO. A principal hipótese atribuída ao menor desempenho do precursor é de que este apresenta dificuldade de dissolver as fases com os ativadores propostos no estudo. Como visto para as demais rochas, a cristobalita low parece contribuir de forma mais eficiente na ativação alcalina devido à rápida dissolução de sua fase, fazendo com que a mistura apresente maior quantidade de silicatos solúveis para a ativação. O precursor TIM, nesse sentido, pobre no mineral, acabou não desempenhando comportamento satisfatórios à ativação. Assim, é sugerido realizar-se estudos com ativadores a base de potássio, buscando identificar se é alcançada uma melhor dissolução das fases cristalinas (e amorfa) do precursor. Com os resultados, frente às condições de ativação propostas, somente a mistura K11 mostrou-se a mais promissora à ativação alcalina. Sendo assim, é atribuída ao precursor a utilização de CaO, silicatos solúveis e temperatura para se obter desempenho mecânico satisfatório e estabilidade da estrutura.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentam-se nesse capítulo as conclusões obtidas durante o desenvolvimento da pesquisa, assim como as sugestões de trabalhos futuros.

### 5.1 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas no estudo são direcionadas aos objetivos específicos correspondentes, conforme segue:

- Com relação ao objetivo específico **A** de determinar áreas geológicas do vulcanismo ácido do sul do Brasil com potencial de uso para ativação alcalina:

Em termos de área é visto que as rochas vulcânicas ácidas do sul do Brasil se encontram em sua maioria no estado do Rio Grande do Sul, nas regiões serrana, centro norte e noroeste. Estas são divididas em duas formações principais, uma menor, relativa ao Tipo Chapecó, subtipo Guarapuava, localizado a noroeste (parte do Alto Uruguai), e outra maior denominada Tipo Palmas subdividida nas classificações Santa Maria, Caxias do Sul, Jacuí e Anita Garibaldi.

Química e geologicamente, as regiões apresentam características análogas, principalmente no que tange o percentual de  $TiO_2$  para classificação geológica. Mesmo assim, quimicamente apresentam percentuais de  $SiO_2$  entre 63% e 72% e  $Al_2O_3$  na ordem de 13%, além de  $CaO$  e  $MgO$  que podem contribuir com a ativação como modificadores de rede. Entretanto, o teor de vidro é diferente para cada área e altitude de formação, o que dificulta a identificação da fase reativa das rochas, não sendo possível atribuir toda a unidade como potencial à ativação alcalina sob mesmos parâmetros de ativação.

Ainda em relação às rochas do vulcanismo ácido potencial, é pertinente pontuar que nem toda a área da formação cabível de ativação encontra-se exposta e de fácil acesso. Para cada, é reconhecida pela literatura, uma altitude indicando a formação das brechas vítreas, de maior potencial, mas que muitas vezes encontram-se sobrepostas ao intemperismo e a outras formações. Nessa pesquisa, a partir do estudo geológico realizado, foram identificadas e selecionadas rochas de três regiões com potencial para ativação alcalina e de fácil acesso.

- Quanto ao objetivo específico **B**, de verificar o potencial de ativação a partir da caracterização química e mineralógica quantitativa das rochas selecionadas, percebeu-se que:

As três rochas estudadas apresentam composição que levam CX a pertencer ao subtipo Jacuí enquanto TAI e TIM a pertencerem ao subtipo Caxias do Sul. Em termos de aspecto visual, por petrografia, CX indica maior caráter vítreo, enquanto TAI e TIM apresentam matriz microcristalina a vítrea. Quanto à composição, ambas as rochas são compostas por fases minerais de andesina, quartzo, augita, pigeonita e cristobalita low e contém fase amorfa, definido por refinamento de Rietveld, de 65,4% para CX, 41% para TAI e 50,38% para TIM, correspondendo à caracterização por lâmina petrográfica. Potencialmente apresentam 64,25%, 65,09% e 64,16% de SiO<sub>2</sub>, 13,21%, 13,77% e 13,33% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para CX, TAI e TIM, respectivamente. Com a análise da fase amorfa, foi obtido 47,85%, 38,34% e 38,93% de SiO<sub>2</sub>, 8,7%, 4,76% e 5,21% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mutuamente. A baixa fração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo definem as rochas com RM SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior ao recomendado pela literatura para ativação alcalina, principalmente às pertencentes ao subtipo Caxias do Sul (TAI e TIM). A partir das expectativas trazidas pela literatura, as rochas mostram baixo potencial quanto à ativação, indicando a falta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo, que parece ser predominante para rochas vulcânicas ácidas.

- No que se refere ao objetivo específico **C**, que visa avaliar a ativação dos ligantes geopoliméricos para diferentes condições de temperatura, tipos de ativador e adição de modificadores de rede, cabe pontuar que:

A temperatura de cura de 80 °C induz a polimerização, o que gera melhores resistências mecânicas desde as idades iniciais. Mesmo assim, a falta desta não impede que a polimerização ocorra, uma vez que as misturas mantidas inicialmente a 40 °C também desenvolveram resistência mecânica, porém inferior e em tempo maior. Para isso, é pertinente apontar que a forma de ruptura modifica conforme a polimerização vai ocorrendo ao longo do envelhecimento, mudando o comportamento de ruptura dúctil para frágil, identificado em A13, C15, E17, I21 e K23.

No que tange o ativador alcalino, a presença dos silicatos solúveis indica o desenvolvimento de maiores resistências mecânicas quando associado à temperatura de 80 °C. Entretanto, o gel formado comporta-se de modo instável, principalmente para as misturas sem adição de CaO. O comportamento de instabilidade, frente à reatividade e composição das misturas – percentual de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – gera a hipótese do gel formado não corresponder ao gel geopolimérico amorfo, mas

sim ao gel de silicato de sódio amorfo. Para a temperatura de 40 °C, o desenvolvimento da resistência mecânica é menor, porém progressiva e linear, e induzido pela adição de CaO. Já para o ativador NaOH, a resistência à compressão comporta-se de forma progressiva e linear para ambas as temperaturas, sendo potencialmente superiores para 80 °C em todas as idades. A perda de exemplares por retração indicou que as rochas de menor reatividade (TAI e TIM), dentro dos parâmetros de ativação propostos, são mais suscetíveis à perda de água fisicamente ligada ao longo do tempo em matrizes com maior proporção de  $\text{Ca}^{2+}$ .

A adição de 10% de CaO, que proporcionou um aumento de modificadores de rede  $\text{Ca}^{2+}$ , se mostrou influente para maiores tensões compressivas, progressivas e lineares, principalmente para 40 °C. Para ambas as temperaturas e/ou tipo de ativador, a forma de compressão, com o envelhecimento dos exemplares se mostrou frágil, com exceção de G19 (com mais silicatos solúveis e 40 °C). Frente ao tipo de precursor, a adição de CaO foi essencial para a formação de fases geopoliméricas de TIM, já CX e TAI indicam desenvolver resistência à compressão apenas com temperatura e/ou silicatos solúveis.

- Com relação ao objetivo específico **D** que visava verificar a consolidação da geopolimerização e realizar a análise mineralógica dos produtos formados, verificou-se que:

Nem todas as matrizes estudadas podem ser consideradas produtos geopoliméricos. As misturas sem modificadores de rede e com adição de silicatos solúveis não indicam a formação de fases geopoliméricas cristalinas, mas indicam um halo amorfo deslocado, com relação ao precursor natural. Estas misturas, por sua vez, comportaram-se de forma instável frente à avaliação da consolidação da geopolimerização, assumindo uma deformação predominante bicônica e bifaturada. Frente ambos os resultados, a hipótese de formação de gel de silicato de sódio amorfo é reforçada. A adição de CaO comporta-se a controlar a estabilidade das misturas, porém 10% não foi suficiente para o precursor CX, em que se observou o início do processo de deterioração predominante apresentado.

Quanto às fases minerais do precursor natural, a andesina demonstra resistência à dissolução, visto que foi identificada em todos os precursores após a ativação, diferente da cristobalita low, que indica ser rapidamente dissolvido. TIM demonstra ser a rocha com maior dificuldade de dissolução dos minerais, principalmente a 40 °C, o que aponta ser o motivo da instabilidade do precursor frente à ativação e ao comportamento mecânico.



Para todas as misturas com comportamento mecânico é identificado, pela técnica de DRX, o deslocamento do halo amorfo ângulo  $2\theta$  para próximo a  $29^\circ$ , associado a geopolimerização. Foi verificado que, com a adição de CaO, a fase C-A-S-H de gismondina foi predominantemente formada. O produto chabazita (C-A-S-H) foi identificado para CX e TIM, sendo formado em CX também sem a adição de CaO, demonstrando ter-se originado da composição da rocha bruta. Os produtos formados correspondentes a N-A-S-H indicam a gmelinita como predominante para NaOH a  $80^\circ\text{C}$ . Junto a esta, TAI e TIM indicam formar faujasita-Na e filipsita-Na e CX a zeólita P. Com a falta de temperatura, silicatos solúveis e modificador de rede, as misturas não indicaram a formação de fases geopoliméricas cristalinas, embora indicassem a dissolução da cristobalita low. Da mesma forma, nestes casos a estabilização da geopolimerização não foi alcançada, demonstrando que os fatores de influência sozinhos ou associados são essenciais para a ativação das rochas vulcânicas ácidas.

- O objetivo específico **E** alusivo à identificação da influência das condições de ativação na formação de eflorescência por meio de análise visual apontou que:

Produtos de eflorescência foram visíveis ao longo do envelhecimento de amostras para as misturas que adquiriram resistência mecânica e permaneceram em condições de temperatura e UR controlada. Para todas estas, o carbonato de sódio termonatrita se mostrou presente, identificado por técnica de DRX. Quando expostos a lâmina de água, os traços contendo CaO se mostraram mais sensíveis a formação de produtos de eflorescência, indicando haver a necessidade de rever fatores de controle, principalmente relativos ao sódio. Frente a estes, a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  induziu a formação de maiores afloramentos, principalmente para TAI e TIM, o que está de acordo com o esperado, uma vez que a polimerização a  $40^\circ\text{C}$  ocorre de forma lenta, permanecendo maior quantidade de sódio livre nos poros. Quanto aos produtos lixiviados, os carbonatos de sódio termonatrita e trona foram identificados, por técnica de DRX, assim como um halo amorfo  $2\theta 23^\circ$ , que corresponde a lixiviação de silicatos, detectado por FRX semiquantitativo.

- E, quanto ao objetivo específico **F**, que buscou comparar os resultados obtidos, correlacionando à formação geológica com a ativação alcalina, percebeu-se que:

Todos os precursores indicaram algum tipo de dano à matriz frente aos diferentes fatores de influência adotados, mas que podem ser mitigados a partir de agentes de controle mais direcionados ao precursor. A partir da caracterização, CX foi

considerada a rocha de maior potencial à ativação conforme bibliografia, o que foi confirmado apenas a partir da sobreposição dos fatores de influência (G7), com comportamento mecânico elevado, progressivo e linear para todas as idades. Mesmo assim, a mistura apontou degradação, sendo necessário rever o percentual de CaO adicionado. Nesse sentido, A1 proporcionou menor resistência mecânica, porém manteve-se estável aos mecanismos de degradação propostos na pesquisa. Resultados satisfatórios foram alcançados com TAI a partir das misturas C15 e I21. Mesmo o precursor apontando menor potencial de ativação, a consolidação de fases geopoliméricas foram obtidas, acompanhadas de resistências mecânicas lineares e progressivas, porém obtidas somente a partir dos sete dias. E, por fim, TIM se mostrou instável, mesmo sendo muito parecido com TAI, o que leva a acreditar que seja resultado da dissolução das fases minerais, o que indica que há outros fenômenos envolvidos, não avaliados no estudo. Nesse sentido, a cristobalita low parece ser a fase mais influente no comportamento das pastas quanto a disponibilidade de silicatos solubilizados dos precursores, afetando principalmente as misturas no estado fresco quanto a sua trabalhabilidade.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização dessa pesquisa e seu programa experimental, verificaram-se oportunidades de melhoria e novas variáveis a serem analisadas, conforme se descreve:

- i) Averiguar o comportamento das fases cristalinas das rochas vulcânicas ácidas ao longo do tempo em meio alcalino, buscando determinar sua capacidade de dissolução e polimerização;
- ii) Testar aditivos como uréia ou polímero dispersivo (VINNAPAS) e quando com adição de CaO, policarboxilatos, para melhorar a dispersão do precursor e a trabalhabilidade, principalmente quando adicionado uma fonte extra de silicatos solúveis ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ );
- iii) Identificar as matrizes que sofrem deterioração frente à água em ciclos de intempérie em que a água não fique parada no entorno no CP, uma vez que a degradação pode ser efeito do aumento do pH da água gerada pela lixiviação dos álcalis;
- iv) Testar quantidades diferentes de adição de CaO buscando a estabilização dos traços frente a degradação com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ;

- v) Realizar ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (NMR) e análise termogravimétrica buscando identificar a formação do gel amorfo de silicato de sódio;
- vi) Análise de calorimetria de titulação isotérmica nas primeiras 72h das misturas, principalmente para o precursor TAl, buscando quantificar a liberação de calor, que possa contribuir para a ativação na presença de CaO;
- vii) Averiguar a estrutura porosa da matriz ativada formada e da estabilidade dos álcalis em sua estrutura, que são determinados pelos teores de ativação (fatores de controle) a fim de inibir a eflorescência em matrizes híbridas;
- viii) Investigar fontes potenciais de  $Al_2O_3$  sem a inserção de silicatos solubilizados.

## REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash, **Progress in Energy Combustions Science**, [s./], v. 36, p. 327–363, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- ALCAMAND, H. A.; BORGES, P. H. R.; SILVA, F. A. TRINDADE, A. C. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars. **Ceramics International**, [s./], volume 44, issue 5, p. 5037-5044, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.102>
- ALCAMAND, H. A.; BORGES, P. H. R.; SILVA, F. A.; TRINDADE, A. C. C. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars. *Ceramics International*. V. 44. P. 5037-5044. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.102>
- ANDRADE, F. R. D., POLO, L. A., JANASI, V. A., CARVALHO, F. M. S. Volcanic glass in Cretaceous dacites and rhyolites of the Paraná Magmatic Province, Southern Brazil: Characterization and quantification by XRD-Rietveld. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s./], v. 355, p. 219–231, 2018.
- ANDREW, RM. Emissões globais de CO<sub>2</sub> da produção de cimento, 1928–2018. **Earth System Science Data** 11, 1675–1710. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
- ASHRAF, W. Carbonatação de materiais à base de cimento: desafios e oportunidades. **Construction and Build Materials**, [s./], v. 120, p. 558-570, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.080>
- BAKHAREV T. –“Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions”. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 35, p. 1233–1246, 2005.
- BARRIE E.; CAPPUYNS, V.; VASSILIEVA, E.; ADRIAENS, R.; HOLLANDERS, S.; GARCÉS, D.; PAREDES, C.; PONTILES, Y.; ELSEN, J.; MACHIELS, L. Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilization of tailings from gold extraction in Ecuador. **Applied Clay Science**, [s./], v. 109–110, p. 95–106, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.025>
- BELMONTE, a. e. Resonancia Magnética Nuclear aplicada al Estado sólido. **Anales de la Real Sociedad Española de Química**. Segunda Época, Abril-junio, pag 27-36, 2004.
- BENITES, S.; SOMMER, C. A.; DE LIMA, E. F.; SAVIAN, J. F.; HAGG, M. B. MONCINHATTO, T. R.; TRINDADE, R. I. F. Characterization of volcanic structures associated to the silicic magmatism of the Paraná-Etendeka Province, in the Aparados da Serra region, southern Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences** Printed ISSN 0001-3765 | Online ISSN 1678-2690. An Acad Bras Cienc, 2020.

BERNAL, S. A. PROVIS, J. L.; ROSE, V. GUTIÉRREZ, R. M. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 33, p. 46–54, 2011. Disponível em: <http://dx.doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; WALKLEY, B.; NICOLAS, R. S.; GEHMAN, J. D.; BRICE D. G.; KILCULLEN, A. R.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 53, p. 127-144, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L.; DELVASTO, S. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. **Waste Biomass Valor** 3, [s./], 99–108, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9093-3>

BERNAL, S.A., RODRÍGUEZ, E.D., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. P. Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators. **Materiales de Construcción**, [s./], v. 65 (318), e049. ISSN 0465-2746 (2015) Disponível em: <https://doi.org/10.3989/mc.2015.03114>

BIGNOZZI, M.C., MANZI, S., NATALI, M.E., RICHARD, W.D.A., VAN RIESSEN, A. Room temperature alkali activation of fly-ash: the effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio, **Construction and Build Materials**, [s./], v. 69, p. 262–270, 2014.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J. MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans, **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 33, p. 251–260, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021>.

BOUGUERMOUH, K.; BOUZIDI, N.; MAHTOUT, L.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: the role of alkaline activator. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s./], v. 463, p. 128-137, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>

BOUZÓN, N.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M.; MONZÓ J. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, [s./], v. 115, p. 72-74, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.001>

BUCHWALD, A., VANOOTEGHEM, M., GRUYAERT, HIBIG, H., BELIE, N. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structure**, [s./], v. 48, p. 501-511, 2015.

BUCHWALD, A.; OESTERHELD, R.; HILBIG, H. Incorporation of Aluminate into Silicate Gels and its Effect on the Foamability and Water Resistance. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 93. P. 3370-3376. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03842.x>

CAO, Y. F.; TAO, Z.; PAN, Z.; WUHRER, R. Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building**

**Materials**, [s./], v. 191, p. 242-252, 2018. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>

CHEQUER, D. L. C.; FRIZON, F. Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium- and sodium-based geopolymers: geopolymerization and materials properties. **Journal of Materials Science**, [s./], v. 46, p. 5657–5664, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5516-6>

CHMYZ, L.; VASCONCELLOS, E. M. G.; ARIOLI, E. E.; LICHT, O. A. B. Petrografia e geoquímica das rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas aflorantes nas proximidades dos municípios de Palmas e General Carneiro (PR). In: VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar 2011, Maringá. **Anais Curitiba – VII EPCC**, CESUMAR, 2011.

CONCEIÇÃO, L. C. S. **Avaliação da influência de parâmetros físico-químicos no comportamento mecânico e de durabilidade de materiais álcali-ativados constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio residual produzido a partir da cinza de casca de arroz**. 2019. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - UNISINOS, 2019, 139 p.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Mapa geológico do Rio Grande do Sul. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2006. Escala 1:750.000.

CRIADO, M. C.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, [s./], v. 84, issue 16, p. 2048-2054, 2005. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>

DAVIDOVITS, J. Application of Ca-based geopolymer with blast furnace slag, a review. **Geopolymer Institute**, 2nd International Slag Valorization Symposium, p. 1-18, 2011.

DAVIDOVITS, J. Geopolímeros. **Journal of Thermal Analysis**, [s./], v. 37 (8), p. 1633–1656, 1991. Disponível em: <https://doi:10.1007/bf01912193>

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement a review, published in Geopolymer Science and Technics, **Technical Paper #21**, Geopolymer Institute Library, 2013, p. 1-11.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, [s./], v. 08 [3], p. 335-350, 2017. Disponível em:  
<https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>

DAVIDOVITS, J. Why Alkali-Activated Materials (AAM) are NOT Geopolymers? **Technical Paper #25**, Geopolymer Institute Library, [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org), 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34337>.

DIMAS, D., GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D. Polimerização em soluções de silicato de sódio: um processo fundamental na tecnologia de geopolimerização. **Journal of Material Science**, [s./], v. 44, p. 3719- 3730, 2009. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>

DJOBO, J. N. Y., ELIMBI, A., TCHAKOUTÉ, H.K., KUMAR, S. Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel

characteristics, physical and mechanical properties, **RSC Advances**, [s./], v. 6, p. 39106–39117, 2016a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA03667H>.

DJOBO, J. N. Y.; ELIMBI, A.; KOUAMO TCHAKOUTÉ, H. KUMAR, S. Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties. **RSC Advances**, [s./], v. 6, p. 39106–39117, 2016b. Disponível em: <http://dx.DOI:10.1039/c6ra03667h>

DJOBO, J. N. Y.; ELIMBI, A.; TCHAKOUTÉ, H. K.; KUMAR, S. Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties. **The Royal Society of Chemistry**, [s./], p. 1-12, 2016c.

DJOBO, J. N. Y.; ELIMBI, A.; TCHAKOUTÉ, H. K.; KUMAR, S. Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, [s./], p. 1-15, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-8230-8>

DJOBO, J. N. Y.; TCHADJIÉ, L. N.; TCHAKOUTE, H. K.; KENNE, B. B. D.; ELIMBI, A.; NJOPWOUO, D. Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [s./], v. 2, p. 387–398 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.08.003>.

DUXSON, P., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., MALLICOAT, S. W., KRIVEN, W. M., & VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s./], v. 269(1-3), p. 47-58, 2005.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTES, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, [s./], v. 42, p. 2917-2933, 2007.

FANG, Y.; KAYALI, O. The fate of water in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 39, p. 89–94, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.024>

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en/> Acessado em: 19/08/2020.

FEDUMENTI, M. B. **Avaliação da influência da cinza de casca de arroz no comportamento de concretos em relação a propriedades mecânicas e de durabilidade, com ênfase no transporte de íons cloreto**. 2013. Dissertação de mestrado do Programa de Pós graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo, 2013, 134 p.

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; SÁNCHEZ, F. A. L.; CAMACHO, A. L. D.; ROCHA, T. L. A. C.; MORAES, C. A. M.; SOUSA, V. C. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. **Materials Research**, v. 20 supl. 2, São Carlos 2017, Epub Oct 30, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1043>

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Resonancia Magnética Nuclear aplicada a materiales cementantes. **Informes de la Construcción**, [s./l.], v. 53, n. 478, marzo-abril, p. 73-74, 2002.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; de la TORRE, A. G.; PALOMO, A.; LÓPEZ-OLMO, G.; ALONSO, M. M.; ARANDA, M. A. G. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. **Fuel**, [s./l.], v. 85, issues 5–6, p. 625-634, 2006b. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Chemical durability of geopolymers. In. PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. **Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications**. Woodhead Publishing Limited, UK, 2009b. p.167-193.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers. In. PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. **Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications**. Woodhead Publishing Limited, UK, 2009a. p.89-117.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s./l.], v. 91, issues 1–3, p. 111-119, 2006a. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>

FLETCHER, R. A.; MACKENZIE, K. J. D.; NICHOLSON, C. L.; SHIMADA, S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*. V. 25. P. 1471-1477. 2005. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.001>

GAO, K.; LIN, K. L.; WANG, D.; HWANG, C. L.; SHIU, H. S.; CHANG, Y. M.; CHENG, T. W. Effects SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO<sub>2</sub> metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**. V. 53, p. 503-510. 2014. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>

GARCIA-LODEIRO I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. C. LEONELLI, PALOMO, A., CHINDAPRASIT, P. (org). **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015a. p. 19-47.

GARCIA-LODEIRO I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. C. LEONELLI, PALOMO, A., CHINDAPRASIT, P. (org). **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015b. p. 49-73.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. **Cement and Concrete Research**, [s./l.], v. 41, p. 923–931, 2011. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**,



[s./], volume 149, pages 146-155, 2017. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.076>

GESTÃO AMBIENTAL BR - 285/RS/SC. Disponível em: <http://www.br285rs-sc.com.br/downloads.php> Acessado em: 28/12/2020.

GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D. Estabilidade hidrolítica de géis de silicato de sódio na presença de alumínio. **Journal of Materials Science**, [s./], v. 45, p. 5370-5377, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4586-1>

GIANNOPOULOU, PANIAS I.; PANIAS, D. Hydrolytic stability of sodium silicate gels in the presence of aluminum. **Journal of Materials Science**. V 45, p. 5370–5377. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4586-1>

GIEHL, M. J. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidro teluritos**. 2011. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de física da USP. São Paulo, 2011, 107 p.

GILL, R. *Igneous Rocks and Processes. A Practical Guide*. Wiley-Blackwell. ISBN 978-1-4443-3065-6 (hardcover : alk. paper) – ISBN 978-0-632-06377-2, 2010, 428 p.

GIORDANO, D.; VONA, D.; GONZALEZ-GARCIA, D.; ALLABAR, A.; KOLZENBURG, S.; POLO, L.; JANASI, V. A.; JANASIC; BEHRENS, H.; DE CAMPOS, C. P.; CRISTIFARO, S. De; FREITAS GUIMARAES, L.; FREITAS, L.; NOWAK, S.; MÜLLER, D.; GÜNTHER, A.; MASOTTA, M.; ROVERATO, M.; ROMANO, C.; DINGWELL, D. B. Viscosity of Palmas-type magmas of the Parana Magmatic Province (Rio Grande do Sul State, Brazil): Implications for high-temperature silicic volcanism. **Chemical Geology**, [s./], v. 560, 2021. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119981>

GUILLANTE, P. **Avaliação de parâmetros químicos e mineralógicos de materiais cimentícios suplementares na mitigação da reação álcali agregado**. 2018. Dissertação (mestrado), Universidade do vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. 2018, 157p.

HABERT, G., MILLER, S. A., JOHN, V.M.; PROVIS, J. L.; FAVIER, A.; HORVATH, A.; SCRIVENER, K. L. Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. **Nature Reviews & Earth Environment** 1, 559–573 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0093-3>

IEA. International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/cement> Acessado em: 13/07/2021.

IEA. International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>. Acessado em: 19/01/2019.

ISMAIL, I. BERNAL, S. A., PROVIS, J. L., SAN NICOLAS, R., BRICE, D. G., KILCULLER, A. R., HAMDAN, S., VAN DEVENTER, J. S. J. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes, **Construction and Building Materials**, [s./], v. 48, p. 1187–1201, 2013.

JAMIESON, E.; MCLELLAN, B.; VAN RIESSEN, A.; NIKRAZ, H. Comparison of embodied energies of Ordinary Portland Cement with Bayer-derived Geopolymer products. **Journal of Cleaner Production**, [s./], 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.008>

JAMIL, N. H. ABDULLAH, M. M. A. B.; PA, F. C.; MOHAMAD, H.; IBRAHIM, W. M. A. W.; CHAIPRAPA. Influences of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and MgO in phase transformation of sintered kaolin-ground granulated blast furnace slag geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**. V. 9.6; p. 14922-14932. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.045>

KAMATH, S. R., PROCTOR, A. Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization. **Cereal Chemistry Journal**, [s./], v. 75(4), p. 484–487, 1998.

KAMSEU, E.; BELEUK À MOUNGAM, L. B.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; CHINJE MELO, U.; LEONELLI, C. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 142, Part 4, p. 3050-3060, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.164>

KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. *Journal of Materials Science*. V. 44, p. 3088-3097. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3411-1>

KANI, E.N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 34, p. 25–33, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, Orlando, v. 2. 1980.

KAWANO, M.; TOMITA, K. Experimental Study on the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH solution at 150 and 200 °C. **Clays and Clay Minerals**, [s./], v. 45, n. 3, p. 365-377, 1997

KEPPERT, M.; VEJMELOVÁ, E.; BEZDICKA, P.; DOLEZELOVÁ, M.; CÁCHOVÁ, M.; SCHEINHERROVÁ, L.; POKORNÝ, J.; VYSVARIL, M.; ROVNANÍKOVÁ, P.; CERNÝ, R. Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. **Applied Clay Science**, [s./], v. 161, p. 82–89, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.019>

KERN, A.; MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V. Y. Quantifying Amorphous Phases. *In: Uniting Electron Crystallography and Biophysics*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Chapter 20. 2012, p. 219 – 231. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-5580-2\\_20](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-5580-2_20)

KHALIFED, M.; SAASENA, A.; VRALSTADC, T.; LARSEND, H. B.; HODNEA, H. Experimental study on the synthesis and characterization of aplite rock-based geopolymers. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, [s./], p. 1-15, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/21650373.2015.1044049>

KIM, E. **Understanding effects of silicon/aluminum ratio and calcium hydroxide on chemical composition, nanostructure and compressive strength for metakaolin geopolymers**. Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Civil Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, P. 100. 2012.

KOPPE, A. GUINDANI, E. N.; MANCIO, M. Avaliação do potencial de resíduo de Rochas Basálticas como matéria-prima para a produção de cimentos alternativos: processo de álcali-ativação. **Revista de Arquitetura IMED**, [s./], v. 4(2), p. 24-32, jul./dez. 2015 - ISSN 2318-1109. <https://doi.org/0.18256/2318-1109/arqimed.v4n2p24-32>

KOPPE, A.; STAUDT, L. C.; GUINDANI, E. N.; SANDER, A.; MANCIO, M. Análise do potencial do vidro vulcânico no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados. In: Encontro Latino-Americano e Europeu sobre edificações e comunidades sustentáveis – EURO-ELECS, 2., 2017, São Leopoldo. **Anais Eletrônicos** [...]. São Leopoldo: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2017. Disponível em: <http://repositorio.unisinos.br/anais/euroelecs/anais2017.html>

KOUAMO, H. T.; ELIMBI, A.; MBEY, J. A., SABOUANG, C. J. N.; NJOPWOUO, D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymers products: a comparative study, **Construction and Building Materials**, [s./], v. 35 p. 960–969, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.023>

KOUAMO, H. T.; MBEYA, J. A.; ELIMBIA, A.; DIFFOA, B. B. K.; NJOPWOUOA, D. Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. **Ceramics International**, [s./], v. 39 p. 1613–1621, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.003>

KRIVENKO, P.; DROCHYTKA, R.; GELEVERA, A.; KAVALEROVA, E. Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 45, p. 157–165, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.003>

LAHOTI, M.; NARANG, P.; TAN, K. H.; YANG, E. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, [s./], v. 43, p. 11433–11441, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>

LANCELLOTTI, I.; PONZONI, C.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C. Alkali activation processes for incinerator residues management. **Waste Management**, [s./], v. 33, p. 1740–1749, 2013. Disponível: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.04.013>

LEE, N.K., LEE, H.K. Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste, **Cement and Concrete Composites**, [s./], v. 72, p. 168-179, 2016.

LEMOUGNA, P. N.; MELO, U. F. C.; DELPLANCKE, M. P.; RAHIER, H. Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash, **Construction and Building Materials**, [s./], v. 48, p. 278–286, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.089>

LEMOUGNA, P. N.; MELO, U. K. C.; DELPLANCKE, M. P.; RAHIER, H. Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation. **Ceramics International**, [s./], v. 40, p. 811–820, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.072>

LEMOUGNA, P. N.; WANG, K.; TANG, Q.; NZEUKOU, A. N.; BILLONG, N.; MELO, U. C.; XUE-MIN, C. Review on the use of volcanic ashes for engineering applications. **Resources, Conservation & Recycling**, [s./], v. 137, p. 177–190, 2018.

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**, [s./], v. 40, p. 1341–1349, 2010. Disponível em: <http://dx.doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.020>

LI, Z.; LI, S. Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 163, p. 668-680, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.127>

LING, Y.; WANG, K.; WANG, X.; HUA, S. Effects of mix design parameters on heat of geopolymerization, set time, and compressive strength of high calcium fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 228, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116763>

LIU, Y.; YAN, C.; ZHANG, Z.; WANG, H.; ZHOU, S.; ZHOU, W. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel**, [s./], v. 185, p. 181-189, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.116>

LLOYD, R. R.; PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*. V. 40, Issue 9. P. 1386-1793. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.008>

LLOYD, R.R., PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, S. J. S. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement, **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 40, p. 1386–1392, 2010.

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. KIRCHHEIM, A. P. Valorization of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 115, p. 265-272, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>

LONGUI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; WALKLEY, B.; ZHANF, Z.; KIRCHHEIM, A. P. Metakaolin-based geopolymers: relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation, **Composites Part B: Engineering**, [s./], v. 182, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107671>

LONGUI, M. A.; ZHANG, Z.; WALKLEY, B.; RODRÍGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P. Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 144, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106431>

LUCHETTI, A. C.; NARDY, A. J. R.; MADEIRA, J. Silicic, high- to extremely high-grade ignimbrites and associated deposits from the Paraná Magmatic Province,

- southern Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s./], v. 355, p. 270–286, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.11.010>
- LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEM, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 103, p. 21–34, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>
- LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEM, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 103, p. 21–34, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>
- MEHTA, P. MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 2° ed. São Paulo: IBRACON, 2014.
- MEJÍA, J.; GUTIÉRREZ, R. M.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 118, p. 133-139, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>
- MIMERAL GALLERIES. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20060110212536/http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/clinopti/clinopti.htm>. Acessado em 24/10/2018.
- MINDAT. Disponível em: <https://www.mindat.org/> Acessado em: 02/01/2021.
- MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Proposta de pré-qualificação pozolânica em materiais geológicos, difratometria de Raio-X como método alternativo. **Revista Instituto Geológico**. São Paulo, v. 24(1/2), p.1-9, 2003.
- MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. 2003. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 118 p.
- MOON, J.; BAE, S.; CELIK K.; YOON, S.; KIM, K. H.; KIM, K. S.; MONTEIRO, P. J. M. Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. **Cement and Concrete Composites**, [s./], v. 53, p. 97–104, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.010>.
- MUNDRA, S., CRIADO, M., BERNAL, S. A., PROVIS, J.L. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 100, p. 385–397, 2017.
- NADOUSHAN, M. J.; RAMEZANIANPOUR, A.A. The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 111, p. 337–347, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086>
- NAJAFI, E.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 34, p. 25–33, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>

- NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**, [s./], v. 38 (1), p. 178-195, 2008.
- NARDY, A. J. R.; ROSA, M. C.; LUCHETTI, A. C. F.; FERREIRA, M. L. C.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. **Parâmetros físicos pré-eruptivos do magnetismo ácido da Província Magmática do Paraná**: Resultados preliminares. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 30, n. 4, p. 575-588, 2011.
- NDJOCK, B.I. D. L.; ELIMBI, A.; CYR, M. Rational utilization of volcanic ashes based on factors affecting their alkaline activation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s./], v. 463, p. 31–39, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.024>
- OH, J. E.; MONTEIRO, P. J. M.; JUN, S. S.; CHOI, S. CLARK, S. M. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 40, p. 189–196, 2010. Disponível em: <http://dx.doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.010>
- PARIS, J. M.; ROESSLER, J. G.; FERRARO, C. C.; DE FORD, H. D. TOWNSEND, T. G. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete, **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 121, p. 1-8, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>
- PARK, S. M.; KHALID, H. R.; SEO, J. H.; YOON, H. N.; SON, H. M.; KIM, S. H.; LEE, N. K.; LEE, H. K.; JANG, J. G. Pressure-Induced Geopolymerization in Alkali-Activated Fly Ash. **Sustainability**, [s./], p. 1-11, 2018. Disponível em: <http://dx.doi:10.3390/su10103538>
- PASSUELO, A., RODRÍGUES, E. D. HIRT, E. LONGUI, L. BERNAL, S. A., PROVIS, J. L., KIRCHHEIMA. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 166, p. 680 -689, 2017.
- PEATE, D. W. The Paraná-Etendeka Province. Department of Earth Sciences. In: MHONEY, J. J.; COFFIN, M. F. **Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism**. 97, 10,997-11,009, 1997.
- PEATE, D. W. The Paraná-Etendeka Province. In: J. J. Mahoney and M. F. Coffin. **Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism**. American Geophysical Union, 1997, 217 p. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=5H8vobp2x3AC&oi=fnd&pg=PA217&ots=MKqJP1guqn&sig=ZAFR3MfekldJs9qR20aczlCLHf0&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=5H8vobp2x3AC&oi=fnd&pg=PA217&ots=MKqJP1guqn&sig=ZAFR3MfekldJs9qR20aczlCLHf0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- PEATE, D.W., HAWKERSWORTH, C.J., MANTONVANI, M.S.M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. **Bull. Volcanol**, [s./], v. 55, p. 119–139, 1992.
- POLO, L. A. **O vulcanismo ácido da Província Magmática Paraná-Etendeka na região de Gramado Xavier, RS**: Estratigrafia, Estruturas, Petrogenese e modelo eruptivo. 2014. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia. Instituto de Geociências, UPS, São Paulo, 2014. 326 p.

POLO, L. A., JANASI, V. A., LIMA, E. F. CAÑAN-TAPIA E., ROVERATO, M. Effusive silicic volcanism in the Paraná Magmatic Province, South Brazil: Evidence for locally-fed lava flows domes from detailed field work. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s./], v. 355, p. 204–218, 2018.

POLO, L. A.; GIORDANO, D.; JANASI, V. A.; GUIMARÃES, L. F. Effusive silicic volcanism in the Paraná Magmatic Province, South Brazil: Physico-chemical conditions of storage and eruption and considerations on the rheological behavior during emplacement. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s./], v. 355, p. 115-135, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.027>

POLO, L. A.; JANASI, V. A. Volcanic stratigraphy of intermediate to acidic rocks in Southern Paraná Magmatic Province, Brazil. **Revista do Instituto de Geociências – USP**. Sér. cient., São Paulo, v. 14, n. 2, p. 8-100, jun. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X201400020005>

POURKHORSHIDI, A. R.; NAJIMI, M.; PARHIZKAR, F.; JAFARPOUR, F.; HILLEMEIER, B. Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, V. 32, p. 794-800, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.08.007>

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 114 p. 40–48, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>

PROVIS, J. L., BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-activated Materials. Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield, Sheffield. First published online as a Review in Advance on February 3, p. 299-327, 2014.

PROVIS, J.L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, [s./], v. 47, p. 11–25, 2014.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A. RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, [s./], v. 31, p. 2043–2056, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>

QUARAI, L. C.; WILDNER, W.; HARTMANN, L. A. **Estratigrafia dos derrames da Província Vulcânica Paraná na região oeste do Rio Grande do Sul, Brasil, com base em sondagem, perfilagem gama-espectrométrica e geologia de campo**. Instituto Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 38(1), p. 15-27, 2011.

RAJAN, H.; KATHIRVEL, P. Sustainable development of geopolymer binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 286, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124959>

REDDEN, R.; NEITHALATH, N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder based binders. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 45, p. 45-56, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>

REN, X.; ZHANG, L.; RAMEY, D.; WATERMAN, B.; ORMSBY, S. Utilization of aluminum sludge (AS) to enhance mine tailings-based geopolymer. **Journal of**

**Materials Science**, [s./], v. 50, p. 1370–1381, 2015. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8697-y>

RICCOMINI, C., SANT'ANA, L. G., FAMBRINI, G. L. The Early Cretaceous Jacuí Group, a newly discovered volcanoclastic epiclastic accumulation at the top of the Parana Basin, southern Brazil. **Cretaceous Research**, [s./], v. 59, p. 111-128, 2016.

ROBAYO, R. A.; GUTIÉRREZ, R. M., GORDILLO, M. Natural pozzolan-and granulated blast furnace slag-based binary geopolymers. **Materiales de Construcción**, [s./], v. 66, issue 321, January–March 2016, e 077. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.03615>

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; GUTIERREZ, M.; PUERTAS F. Study of synergy between a natural volcanic pozzolan and a granulated blast furnace slag in the production of geopolymeric pastes and mortars, **Construction and Building Materials**, [s./], v. 157, p. 151–160, 2017. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.092>

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; GUTIERREZ, R. M. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 189, p. 109–118, 2018. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.174>

ROBAYO-SALAZAR, R.; MEJÍA-ARCILA, J.; GUTIÉRREZ, M.; MARTÍNEZ, E. Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 176, p. 103-111, 2018. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.017>

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; BORRACHERO, M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement & Concrete Composites**, [s./], v. 35, p. 1–11, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.025>

ROSENSTENGEL, L. M.; HARTMANN, L. A. Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, Southern Brazil. *Ore geology Reviews*. V. 48, p. 332-348. 2012. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.oregeorev.2012.05.003>

ROSSETTI, L., LIMA, E. F. WAICHEL, B. L., HOLE, M. J., SIMÕES, M. S., SCHERER, C. M. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s./], v. 355, p. 98–114, 2018.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**. V. 24. P. 1176–1183, 2010. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>

ROZEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. A spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers. **Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 198, p. 283-289. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>



ROZEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 230, p. 557-579, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SKIBSTED, J.; PALOMO, A. Clay reactivity: Production of alkali activated cements. **Applied Clay Science**. V. 73. P 11-16., 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>

SAGOE-CRENTSIL, K.; DE SILVA, P. Alkali-Activated Binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, [s.l.], v. 43, n. 10, p. 1-9, 2015. Disponível em: <http://dx.doi:10.14062/j.issn.0454-5648.2015.10.15>

SAMARAKOON, M. H.; RANJITH, P. G.; RATHNAWEERA, T. D.; PERERA, M. S. A. Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 227, p. 70-87, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.103>

SELMO, L. T. **Caracterização geológico-geotécnica da brecha vítrea ocorrente em uma jazida de riodacito – Projeto de expansão da mina Maestra– Caxias do Sul – RS**. Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre – BR. 2014 109 pag.

SHI C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 26, p. 1789–1799, 1996.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 41, p. 750–763, 2011. Disponível em: <http://dx.doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.016>

SHI, P. V. K. C. **Della Roy Alkali-activated cements and concretes**. Abingdon, UK, 2006.

SHOJI, S.; DAHLGREN, R.; NANZYU, M. Terminology, Concepts and Geographic Distribution of Volcanic Ash Soils, *In: Developments in Soil Science*, [s.l.], v. 21, p. 1–5, 1993. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70262-9](http://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70262-9).

SILVA, A. C.; CASTANHO, S. R. H. Estudo por FT-IR do processo de corrosão em vidros contendo resíduos sólidos galvânicos. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Pedro, 2005.

SIMÕES, M.S.; LIMA, E.F.; SOMMER, C.A.; ROSSETTI, L.M.M; Structures and lithofacies of inferred silicic conduits in the Parana-Etendeka LIP, southernmost Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s.l.], v. 355, p. 319–336, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.12.013>.

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

SNELLINGS, R.; MACHIELS, L.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Rietveld Refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks. **Geologica Belgica**, [s./], v. 133, p. 183-196, 2010.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSENER, J. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [s./], v. 74(1), p. 211-278, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>

SONG, K.; SONG, J.; LEE, B. Y.; YANG, K. Carbonation Characteristics of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Mortar. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s./], p. 0-11, 2014.

STAUDT, L. C.; KOPPE, A.; SANDER, A.; MANCIO, M. Avaliação do potencial de utilização de Vidros Vulcânicos para a produção de matrizes cimentícias Alkali-Ativadas. **Anais 59º Congresso Brasileiro do Concreto (CBC2017)**. IBRACON, ISSN 2175-8182, 2017

SUFIANBADAR, M.; KUPWADE-PATIL, K.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; ALOUCHE, E. N. Corrosion of steel bars induced accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 61, p. 9-16, 2014.

TCHAKOUTÉ, H. K.; KONG, S.; DJOBO, J. N. Y.; TCHADJIÉ, L. N.; NJOPWOUO, D. A comparative study of two methods to produce geopolymer composites from volcanic scoria and the role of structural water contained in the volcanic scoria on its reactivity. **Ceramics International Science Direct**. V 41, p. 12568 -12577, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.073>

TCHAKOUTÉ, H. K.; ELIMBI, A.; DIFFOA, B. B. K.; MBEYA, B. J. A.; NJOPWOUO, D. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio of soda – volcanic ash. **Ceramics International**, [s./], v. 39, 269 – 276, 2013b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.021>

TCHAKOUTÉ, H. K.; ELIMBI, A.; YANNE, E.; DJANGANG, C. N. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. **Cement & Concrete Composites**, v. 38, p. 75–81, 2013a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.010>

TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 114, p. 276-289, 2016b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184>

TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KONG, S.; RANJBAR, N. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, [s./], v. 6, p. 252-261, 2016a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2016.04.007>

TEMUJIN, J.; RIESSEN, A. van; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, [s./], v. 167, p. 82–88, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.121>

- 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**, [s.l.], v. 201, p. 272-286, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>
- TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterization. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 90, p. 397-408, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.074>
- UPSHAW, M.; CAI, C. S. **Feasibility study of MK-based geopolymer binder for RAC applications**: Effects of silica fume and added CaO on compressive. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00500>
- USGS. **Minerals Information**: Cement. Cement Statistics and Information. 2020. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. Acessado em: 13/07/2021.
- WAICHEL, B. L., LIMA, E. F. VIANA, A. R. SCHERER, C. M., BUENO, B. V., DUTRA, G. Stratigraphy and volcanic facies architecture of the Torres Syncline, Southern Brazil, and its role in understanding the Paraná-Etendeka Continental Flood Basalt Province. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [s.l.], v. 215-216, p. 74-82, 2012.
- WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; GARCÍA, R.; ESTRELLA, R. M., PATIÑO, C. L.; ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, [s.l.], v. 79, p. 45-52, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>
- WANG, A.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, K.; LI, Y.; SHI, L.; SUN, D. The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review. **Engineering**, [s.l.], v. 6, issue 6, p. 695-706, June 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.019>
- WERNICK, E. **Rochas Magmáticas, Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica**. São Paulo: Unesp, 2012.
- WILLIAMS, R. P.; van RIESSEN, A. The First 20 Hours of Geopolymerization: An in-situ WAXS Study of Flyash-Based Geopolymers. **Materials**, 9, 552; p. 1-13, 2016. Disponível em: <http://dx.doi:10.3390/ma9070552>
- WINNEFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. Sample Preparation. In: Scrivener KL, Snellings R, Lothenbach B (eds). **A Practical guide to microstructural analysis cementitious materials**. CRC Press, Boca Raton, 2016, p. 1-36.
- YADOLLAHI, M. M.; BENLI, A.; DEMIRBOGA, R. The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**. V. 94. P. 767-774. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.052>
- YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; van DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and**

**Concrete Research**, [s./], v. 35, p. 1688-1697, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>

ZHANG, J., SHI C., ZHANG, Z., OU, Z. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies. **Construction and Building Materials**, [s./], v. 152, p. 598–613, 2017a.

ZHANG, J., SHI, C., LI, N., JIANG, L., OU Z. Recent Studies on Durability of Alkali-activated Materials. **XIV DBMC – 14° International Conference on Durability of Building Materials Components**, 29-31 May (2017b), Ghent University, Belgium.

ZHANG, M.; DESKINS, N. A.; ZHANG, G.; CYGAN, R. T.; TAO, M. Modeling the Polymerization Process for Geopolymer Synthesis Through Reactive Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry**, [s./], v. 122, p. 6760-6773, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00697>

ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; MA, X.; REID, A.; WANG, H. Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, [s./], v. 92, p. 165–177, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010>

ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; REID, A.; WANG, H. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, [s./], v. 64, p. 30–41, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>

ZHAO, X.; LIU, C.; ZUO, L.; WANG, L.; ZHU, Q.; WANG, M. Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, [s./], v. 103, p. 279–292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.019>

ZHOU, S.; Lu, C.; ZHU, X.; LI, F. Upcycling of natural volcanic resources for geopolymer: Comparative study on synthesis, reaction mechanism and rheological behavior. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121184, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121184>

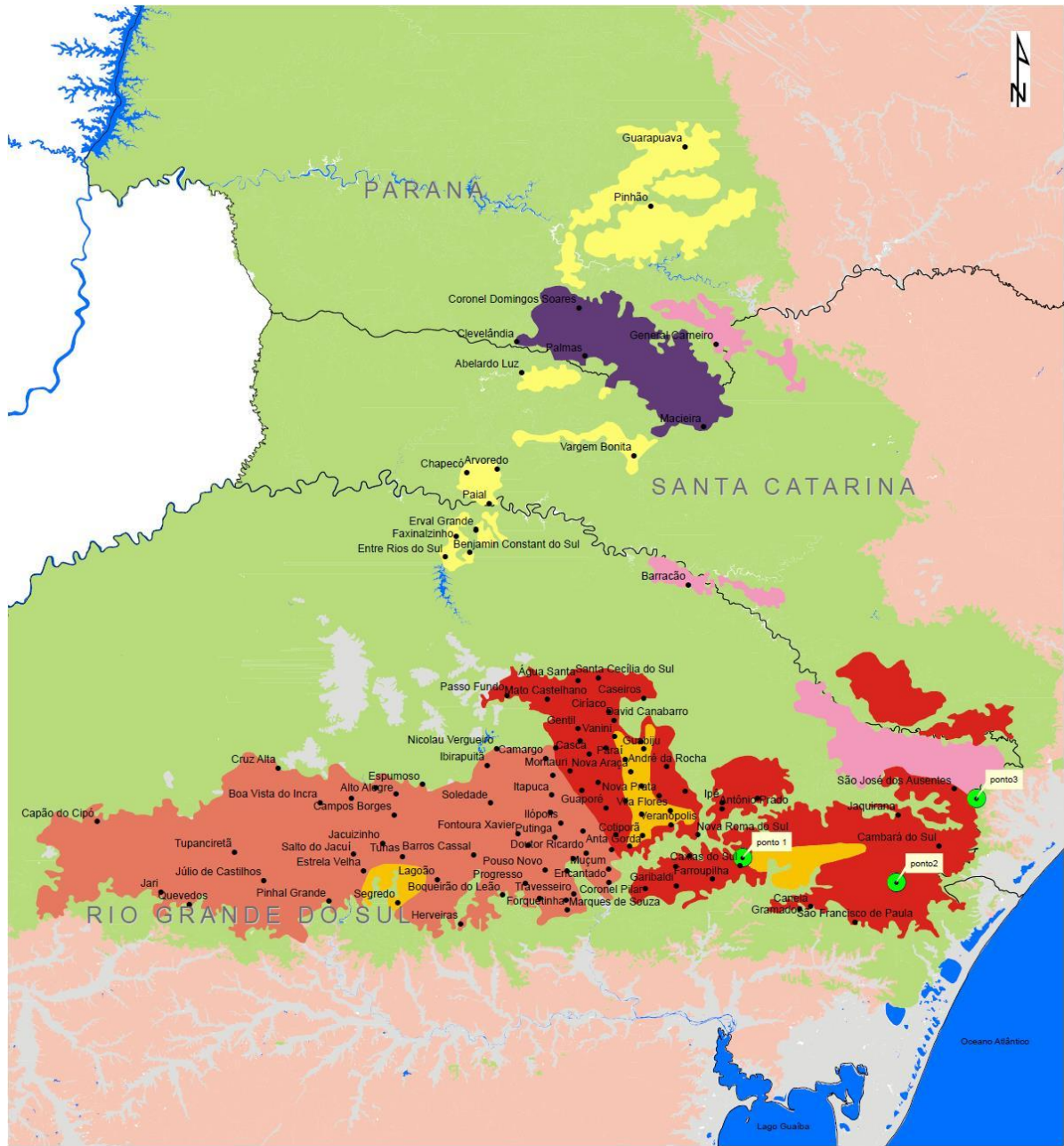
ZUHUA, Z.; XIÃO, Y.; HUAJUN, Z.; YUE, C. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**, [s./], v. 43, issue 2, p. 218-223, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>

## APÊNDICE A – MAPA LITO-GEOQUÍMICO SOBREPOSTO AO MAPA POLÍTICO DO SUL DO BRASIL

O mapa Lito-geoquímico proposto por Nardi et al. (2011) é apresentando sem duas divisas políticas, dificultando a localização dos pontos propostos. Para isso, o mapa exposto na Figura A.1 foi georeferenciado no D\_SIRGAS\_2000 a partir da base de dados do IBGE, criando, sobre este, polígonos de contorno aos afloramentos de rochas ácidas propostas por Nardi et al. (2011).

As rochas foram reclassificadas com base nas idades e litologias em pré e pós vulcanismo serra geral. Por fim os dados foram transformados novamente com o D\_SIRGAS\_2000, Spheroid GRS\_1980, Semimajor Axis: 6378137,0, Semiminor Axis: 6356752,314140356 e inverse Flattening: 298,257222101. O mapa apresentado foi georeferenciado em escala 1:1500 000.

Figura A.1 – Mapa lito-geoquímico proposto por Nardy et al. (2011) sobreposto ao Mapa político do Sul do Brasil.

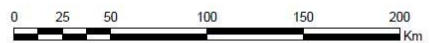


**Legenda:**

- cidades
  - Pontos
  - Limite estadual
  - Rochas Pré-Vulcânicas
  - Rochas Pós-Vulcânicas
  - Formação Serra Geral
- |                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| <b>Membro Palmas:</b>  | ■ Anita Garibaldi |
|                        | ■ Caxias do Sul   |
|                        | ■ Clevelândia     |
|                        | ■ Jacuí           |
|                        | ■ Santa Maria     |
| <b>Membro Chapecó:</b> | ■ Ourinhos        |
|                        | ■ Tamarana        |
|                        | ■ Guarapuava      |

Datum: Sirgas 2000  
 Elipsóide: GRS\_1980  
 Semi eixo maior: 6378137,0  
 Semi eixo menor: 6356752,314140356

1:1.500.000



Fonte: Da autora.

## APÊNDICE B – TESTES PILOTOS

Na Tabela B.1 são apresentados os resultados de resistência à compressão dos testes realizados com diferentes fontes de  $Al_2O_3$ . A análise de expansibilidade, relatada junto a caracterização do traço, se deu imergindo um corpo de prova (com 24h) de cada mistura em água por 2h. As amostras que não apresentaram expansão no período de 2h, permaneceram 24h em água.

Tabela B.1 – Resultados de resistência à compressão e expansibilidade de geopolímeros produzidos com diferentes fontes de  $Al_2O_3$ .

| T  | Idade (dias) | Ø1 (mm) | Ø 2 (mm) | Ø 3 (mm) | H1 (mm) | H2 (mm) | Carga (kN) | Res. (MPa) | Pot. (MPa) | Méd. (MPa) | DP    | CV (%) |
|----|--------------|---------|----------|----------|---------|---------|------------|------------|------------|------------|-------|--------|
| 1  | 1            | 17,32   | 17,34    | 17,30    | 0,00    | 0,00    | 7,95       | 33,75      |            |            |       |        |
|    |              | 17,50   | 16,95    | 17,35    | 0,00    | 0,00    | 21,48      | 91,75      | 91,75      | 60,69      | 29,22 | 48,1*  |
|    |              | 17,29   | 17,29    | 17,13    | 0,00    | 0,00    | 13,20      | 56,58      |            |            |       |        |
| 2  | 1            | 17,35   | 17,42    | 17,22    | 34,70   | 34,94   | 6,30       | 26,71      |            |            |       |        |
|    |              | 17,10   | 16,98    | 17,21    | 34,07   | 34,06   | 7,62       | 33,20      | 33,20      | 29,43      | 3,37  | 11,4   |
|    |              | 17,32   | 17,24    | 17,26    | 34,81   | 35,08   | 6,65       | 28,39      |            |            |       |        |
| 3  | 1            | 17,01   | 17,22    | 16,95    | 34,20   | 34,19   | 6,57       | 28,73      |            |            |       |        |
|    |              | 17,10   | 17,35    | 17,06    | 34,68   | 34,71   | 7,24       | 31,29      | 32,08      | 30,70      | 1,75  | 5,7    |
|    |              | 17,08   | 17,31    | 17,34    | 34,86   | 35,15   | 7,49       | 32,08      |            |            |       |        |
| 4  | 1            | 17,12   | 17,20    | 17,51    | 34,70   | 34,70   | 7,73       | 32,96      |            |            |       |        |
|    |              | 17,18   | 17,28    | 17,16    | 34,87   | 35,14   | 7,40       | 31,84      | 33,45      | 32,75      | 0,82  | 2,5    |
|    |              | 16,90   | 17,41    | 17,04    | 34,33   | 34,36   | 7,70       | 33,45      |            |            |       |        |
| 5  | 1            | 17,10   | 17,31    | 17,24    | 34,66   | 34,67   | 8,57       | 36,80      |            |            |       |        |
|    |              | 17,26   | 17,44    | 17,28    | 34,83   | 34,86   | 7,90       | 33,50      | 36,80      | 35,27      | 1,67  | 4,     |
|    |              | 17,05   | 17,30    | 17,18    | 34,72   | 34,59   | 8,23       | 35,50      |            |            |       |        |
| 6  | 1            | 17,25   | 17,18    | 17,67    | 34,68   | 34,68   | 7,31       | 30,86      |            |            |       |        |
|    |              | 17,42   | 17,42    | 17,08    | 34,56   | 34,88   | 8,00       | 34,01      | 37,48      | 34,12      | 3,31  | 9,7    |
|    |              | 17,07   | 17,39    | 17,52    | 34,87   | 34,68   | 8,84       | 37,48      |            |            |       |        |
| 7  | 1            | 17,13   | 17,17    | 17,31    | 34,66   | 34,59   | 7,09       | 30,48      |            |            |       |        |
|    |              | 17,02   | 17,35    | 16,98    | 34,81   | 34,80   | 6,94       | 30,15      | 30,48      | 30,18      | 0,28  | 0,9    |
|    |              | 17,24   | 17,02    | 17,19    | 34,65   | 34,60   | 6,91       | 29,92      |            |            |       |        |
| 8  | 1            | 17,12   | 17,21    | 17,08    | 34,77   | 34,81   | 6,88       | 29,83      |            |            |       |        |
|    |              | 17,25   | 17,29    | 17,30    | 34,71   | 34,93   | 7,02       | 29,92      | 32,90      | 30,88      | 1,75  | 5,6    |
|    |              | 17,42   | 17,37    | 17,18    | 34,73   | 34,73   | 7,75       | 32,90      |            |            |       |        |
| 9  | 1            | 17,16   | 17,24    | 17,15    | 34,86   | 34,85   | 10,46      | 45,11      |            |            |       |        |
|    |              | 17,29   | 16,98    | 17,09    | 34,88   | 34,81   | 9,71       | 42,20      | 45,11      | 43,73      | 1,46  | 3,3    |
|    |              | 17,11   | 17,35    | 17,19    | 34,70   | 34,72   | 10,22      | 43,90      |            |            |       |        |
| 10 | 1            | 17,18   | 17,25    | 17,28    | 34,81   | 34,76   | 2,71       | 11,61      |            |            |       |        |
|    |              | 17,37   | 17,22    | 17,70    | 34,94   | 34,68   | 2,61       | 10,93      | 11,88      | 11,48      | 0,49  | 4,2    |
|    |              | 17,15   | 17,39    | 17,21    | 34,40   | 34,57   | 2,78       | 11,88      |            |            |       |        |
| 11 | 1            | 17,31   | 17,22    | 17,43    | 34,79   | 34,66   | 6,39       | 27,14      | 27,46      | 27,32      | 0,17  | 0,6    |

|    |   |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |  |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|--|
|    |   | 17,44 | 17,23 | 17,19 | 34,71 | 34,78 | 6,45 | 27,46 |       |       |      |      |  |
|    |   | 17,21 | 17,21 | 17,32 | 34,57 | 34,70 | 6,39 | 27,37 |       |       |      |      |  |
| 12 | 1 | 17,26 | 17,25 | 17,51 | 34,39 | 34,45 | 3,74 | 15,84 |       |       |      |      |  |
|    |   | 17,04 | 17,17 | 17,34 | 34,46 | 34,47 | 3,80 | 16,40 | 16,40 | 15,97 | 0,38 | 2,3  |  |
|    |   | 17,55 | 17,42 | 17,18 | 34,49 | 24,47 | 3,72 | 15,67 |       |       |      |      |  |
| 13 | 1 | 17,27 | 17,25 | 17,21 | 34,70 | 34,67 | 4,41 | 18,90 |       |       |      |      |  |
|    |   | 17,27 | 17,40 | 17,30 | 34,78 | 34,61 | 4,29 | 18,21 | 18,90 | 18,16 | 0,76 | 4,1  |  |
|    |   | 17,18 | 17,45 | 17,21 | 34,44 | 34,41 | 4,08 | 17,38 |       |       |      |      |  |
| 14 | 4 | 17,30 | 17,41 | 17,32 | 32,62 | 32,85 | 0,04 | 0,16  |       |       |      |      |  |
|    |   | 17,42 | 17,36 | 17,22 | 33,40 | 33,25 | 0,40 | 1,67  | 1,67  | 1,03  | 0,78 | 76,1 |  |
|    |   | 17,33 | 17,34 | 17,21 | 31,46 | 32,86 | 0,30 | 1,26  |       |       |      |      |  |
| 15 | 4 | 17,20 | 17,35 | 7,34  | 34,54 | 34,88 | 0,20 | 1,27  |       |       |      |      |  |
|    |   | 17,27 | 17,38 | 17,06 | 35,01 | 35,14 | 0,25 | 1,06  | 1,27  | 1,11  | 0,14 | 12,9 |  |
|    |   | 17,26 | 17,12 | 17,31 | 35,05 | 35,12 | 0,23 | 1,00  |       |       |      |      |  |

T – Traço; l – Idade (dias); Ø 1, Ø 2, Ø 3 – diâmetros; H1, H2 – alturas; DP – desvio padrão;

CV – coeficiente de variação.

\* erro no nivelamento do topo do CP

Fonte: da autora.

#### Lista de caracterização dos traços:

- Traço 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de origem comercial, da marca Millipore, com 90% de pureza e coloração branca. Granulometria 0,063 – 0,200 mm. Estrutura cristalina. Origem: aquisição. Traço contendo Precursor + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NaOH + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 2 – α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FRSCC\_150) da marca IMERIS Fused Minerals, com 97,68% de pureza e coloração marrom claro. Granulometria: passante na peneira # 150. Estrutura trigonal cristalina. Indicação de uso: representam excelentes propriedades de corte e retificação que tornam o material particularmente adequado para o trabalho em ligas de aço e metais sensíveis ao calor, indicados para rodas de corte <400 mm de diâmetro, bloqueio de metais sensíveis ao calor e rebolos centralizadores. Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NaOH + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 3 - α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SGK2) da marca IMERIS Fused Minerals, com 94 a 95% de pureza e coloração azul. Granulometria: passante na peneira # 150. Estrutura cristalina. Indicação de uso: Abrasivos ligados: Moagem de alimentação lenta (por exemplo, lâminas de turbina), Moagem de rolo, Moagem cilíndrica externa



- e interna (rolamentos de esferas, eixos de comando), Moagem de perfil, Moagem de mola. Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 4 -  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WERK), da marca IMERIS Fused Minerals, com 99,66% de pureza e coloração branca. Estrutura trigonal cristalina. Granulometria passante na peneira 150. Indicação de uso: abrasivos ligantes. Ponto de fusão 2040 °C. Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
  - Traço 5 -  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TSCTSK), da marca IMERIS Fused Minerals, com 99,65% de pureza e coloração rosa. Estrutura monocristalina. Granulometria Passante na peneira # 120. Indicação de uso: abrasivos vitrificados e aglomerados por resina (rodas de corte finas). Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
  - Traço 6 –  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SCTSK), da marca IMERIS Fused Minerals, com 99,65% de pureza e coloração rosa. Estrutura monocristalina. Granulometria passante na peneira # 150. Indicação de uso: abrasivos vitrificados e aglomerados por resina (rodas de corte finas). Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
  - Traço 7 -  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WBGB), da marca IMERIS Fused Minerals, com 99,66% de pureza e coloração branca. Estrutura trigonal cristalina. Granulometria passante na peneira # 100. Indicação de uso: abrasivos ligantes. Ponto de fusão 2040 °C. Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
  - Traço 8 -  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WERK), da marca IMERIS Fused Minerals, com 99,66% de pureza e coloração branca. Estrutura trigonal cristalina. Granulometria passante na peneira 180. Indicação de uso: abrasivos ligantes. Ponto de fusão 2040 °C. Origem: Tramontina. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
  - Traço 9 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de origem comercial, da marca Millipore, com 90% de pureza e coloração branca. Granulometria reduzida em um Moinho de anéis, SPEX Shatterbox - 8510. por 5 minutos. Estrutura cristalina quebrada com o intuito de

quebrar o cristalito. Origem: aquisição. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.

- Traço 10 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de origem comercial, da marca Helager, coloração branca, porém sem informação de grau de pureza. Granulometria passante na peneira # 800. Estrutura cristalina. Indicação de uso: abrasivo de laminação. Origem: laboratório geologia. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 11 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de origem comercial, da marca Agilent Technologies, com 99% de pureza e coloração branca. Granulometria não informada. Estrutura  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cristalina. Indicação de uso: limpeza de fontes de massa. Origem: Braskem. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 12 – desenvolvido com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do traço 9, misturado com a solução ativadora 24h antes da mistura com o precursor. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 13 - desenvolvido com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do traço 11, misturado com a solução ativadora 24h antes da mistura com o precursor. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . Sofreu expansibilidade: Sim.
- Traço 14 - desenvolvido com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do traço 9, misturado com a solução ativadora 24h antes da mistura com o precursor. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  (sem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Sofreu expansibilidade: Não.
- Traço 15 - desenvolvido com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do traço 9, solução ativadora 24h antes da mistura,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mistura com o precursor. Traço contendo Precursor +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{NaOH}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  (sem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Sofreu expansibilidade: Não.

É observado que os traços 14 e 15 não apresentam expansão, demonstrando que o principal elemento envolvido na expansão, para os testes realizados, foi o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Com isso foi definido o uso de dois ativadores no estudo:  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  com a adição de quantidades extras de  $\text{NaOH}$  para ajuste estequiométrico.

## APÊNDICE C – REFINAMENTO DE RIETVELD

Os dados do refinamento de Rietveld das rochas CX, TAI e TIM são apresetados na íntegra no capítulo em questão, conforme dados extraídos do refinamento. A apresentação envolve os cálculos do refinamento abrangendo cada uma das fases (estruturas) encontradas. Dados coletado brucker Advance, tubo Cuk  $\lambda = 1,5406$  Å e  $40\mu\text{Å}^2$  a  $90(2\theta)$  passo de  $0.02(2\theta)$  e  $1\text{seg/pass}$ .

### C.1 Resultados do Refinamento de Rietveld Precursor Caxias do Sul (CX)

Rexp : 5.02      Rwp : 6.00      Rp : 4.72      GOF : 1.19  
 Rexp` : 15.94      Rwp` : 19.04      Rp` : 22.51      DW : 1.40

#### C.1.1 Dados estruturais

Tabela C.1.1 – Dados estruturais gerais do refinamento de Rietveld do Precursor CX

| Dados  | Estrutura 1 | Estrutura 2 | Estrutura 3 | Estrutura 4 | Estrutura 5 | Estrutura 6      |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Phase Name                                       | Corundum    | Andesine    | Quartz      | Augite      | Pigeonite   | Cristobalite Low |
| R-Bragg  | 1,652       | 2,215       | 2,821       | 1,773       | 3,11        | 2,756            |
| Spacegroup                                       | 167         | C-1         | 154         | C12/C1      | P121/c1     | 92               |
| Scale  | 8,46E-04    | 1,70E-05    | 3,59E-05    | 4,13E-05    | 4,16E-06    | 3,44E-04         |
| Cell Mass  | 611,768     | 1078,872    | 180,253     | 896,769     | 865,167     | 240,337          |
| Cell Volume (Å <sup>3</sup> )                    | 255,076     | 670,890     | 112,721     | 439,600     | 433,150     | 179,737          |
| Wt% - Rietveld                                   | 74,284      | 6,903       | 0,41        | 9,167       | 0,877       | 8,359            |
| Wt% in Spiked sample                             | 49,99       | 4,645       | 0,276       | 6,169       | 0,59        | 5,625            |
| Wt% in Original sample                           | 0           | 9,289       | 0,552       | 12,335      | 1,18        | 11,248           |
| <b>Double-Voigt Approach</b>                     |             |             |             |             |             |                  |
| Cry size Lorentzian                              | 77,900      | 73,3        | 4,28E+11    | 24,1        | 724,3       | 45,3             |
| K:1 Lvol-IB (nm)                                 | 49,608      | 46,675      | 2,725E+11   | 15,325      | 461,13      | 28,845           |
| K: 0,89 Lvol-FWHM (nm)                           | 69,353      | 65,252      | 3,809E+11   | 21,425      | 644,664     | 40,326           |
| Crystal Linear Abs. coeff. (1/cm)                | 125,811     | 114,29      | 95,096      | 247,685     | 221,349     | 79,519           |
| Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )             | 3,983       | 2,67        | 2,655       | 3,387       | 3,317       | 2,22             |
| Pref. Orientation (Dir 1:1 0 4)                  | 0,8788      |             |             |             |             |                  |
| Pref. Orientation (Dir 1 : 1 0 -1)               |             |             |             |             |             | 1                |
| <b>Preferred Orientation Spherical Harmonics</b> |             |             |             |             |             |                  |
| Order  |             | 2           |             |             |             |                  |
| y00  |             | 1           |             |             |             |                  |
| y20  |             | -0,042302   |             |             |             |                  |

|                    |           |            |         |         |          |         |
|--------------------|-----------|------------|---------|---------|----------|---------|
| y21m               |           | 0,009696   |         |         |          |         |
| y21p               |           | 0,171654   |         |         |          |         |
| y22m               |           | -0,037255  |         |         |          |         |
| y22p               |           | -0,214257  |         |         |          |         |
| Lattice parameters |           |            |         |         |          |         |
| a (Å)              | 4,7608829 | 8,194899   | 4,91323 | 9,79042 | 9,69073  | 5,05459 |
| B (Å)              |           | 12,859197  |         | 8,91034 | 8,89753  |         |
| c (Å)              | 12,994623 | 7,117954   | 5,39190 | 5,24786 | 5,27309  | 7,03500 |
| Alpha (°)          |           | 93,385060  |         |         |          |         |
| Beta (°)           |           | 116,298300 |         | 106,211 | 107,6965 |         |
| Gamma (°)          |           | 90,250580  |         |         |          |         |

Fonte: da autora.

Tabela C.1.2 – Dados de coordenada do refinamento de Rietveld

| Site Np     | x       | y        | z       | Atom Occ    | Beq    |
|-------------|---------|----------|---------|-------------|--------|
| Estrutura 1 |         |          |         |             |        |
| s1          | 12      | 0        | 0,3522  | AL + 3 1    | 0,9957 |
| s2          | 18      | 0        | 0,2500  | O-2 1       | 0,8961 |
| Estrutura 2 |         |          |         |             |        |
| Ca1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Ca+2 0.15   | 1      |
| Na1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Na+1 0.29   | 1      |
| Ca2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Ca+2 0.33   | 1      |
| Na2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Na+1 0.23   | 1      |
| Al1 4       | 0.00676 | 0.16413  | 0.21481 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si1 4       | 0.00676 | 0.16413  | 0.21481 | Si+4 0.6265 | 1      |
| Al2 4       | 0.00323 | 0.81648  | 0.23087 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si2 4       | 0.00323 | 0.81648  | 0.23087 | Si+4 0.6265 | 1      |
| Al3 4       | 0.68625 | 0.10900  | 0.31833 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si3 4       | 0.68625 | 0.10900  | 0.31833 | Si+4 0.626  | 1      |
| Al4 4       | 0.68191 | 0.87882  | 0.35629 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si4 4       | 0.68191 | 0.87882  | 0.35629 | Si+4 0.6265 | 1      |
| O1 4        | 0.00424 | 0.13009  | 0.98124 | O-2 1       | 1      |
| O2 4        | 0.58250 | 0.99185  | 0.27843 | O-2 1       | 1      |
| O3 4        | 0.81416 | 0.10547  | 0.19152 | O-2 1       | 1      |
| O4 4        | 0.81622 | 0.85266  | 0.24473 | O-2 1       | 1      |
| O5 4        | 0.01478 | 0.29124  | 0.27976 | O-2 1       | 1      |
| O6 4        | 0.01469 | 0.68743  | 0.21517 | O-2 1       | 1      |
| O7 4        | 0.19740 | 0.10866  | 0.38381 | O-2 1       | 1      |
| O8 4        | 0.18965 | 0.86665  | 0.42927 | O-2 1       | 1      |
| Estrutura 3 |         |          |         |             |        |
| s1 3        | 0.47000 | 0.00000  | 0.66667 | Si+4 1      | 0,56   |
| s2 6        | 0.41500 | 0.26800  | 0.78600 | O-2 1       | 0,96   |
| Estrutura 4 |         |          |         |             |        |
| Ca1 4       | 0.00000 | 0.29580  | 0.25000 | Ca+2 1      | 0,025  |
| Mg1 4       | 0.00000 | 0.90750  | 0.25000 | Mg+2 0.74   | 0,02   |

|       |         |         |         |           |       |
|-------|---------|---------|---------|-----------|-------|
| Fe1 4 | 0.00000 | 0.90750 | 0.25000 | Fe+2 0.25 | 0,02  |
| Si1 8 | 0.29010 | 0.08500 | 0.23930 | Si+4 1    | 0,024 |
| O1 8  | 0.11280 | 0.09000 | 0.13190 | O-2 1     | 0,029 |
| O12 8 | 0.37200 | 0.24930 | 0.33750 | O-2 1     | 0,057 |
| O3 8  | 0.34510 | 0.02220 | 0.00320 | O-2 1     | 0,015 |

## Estrutura 5

|       |         |         |         |           |      |
|-------|---------|---------|---------|-----------|------|
| Mg1 4 | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Mg+2 0.89 | 0,6  |
| Fe1 4 | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Fe+2 0.1  | 0,5  |
| Mg2 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Mg+2 0.49 | 0,72 |
| Fe2 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Fe+2 0.34 | 0,7  |
| Ca1 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Ca+2 0.15 | 0,9  |
| Si1 4 | 0.04300 | 0.34080 | 0.28930 | Si+4 1    | 0,43 |
| Si2 4 | 0.55250 | 0.83690 | 0.23080 | Si+4 1    | 0,41 |
| O1 4  | 0.86640 | 0.33850 | 0.17970 | O-2 1     | 0,57 |
| O2 4  | 0.37490 | 0.83830 | 0.12520 | O-2 1     | 0,64 |
| O3 4  | 0.12140 | 0.50140 | 0.32400 | O-2 1     | 0,62 |
| O4 4  | 0.63300 | 0.98480 | 0.38530 | O-2 1     | 0,64 |
| O5 4  | 0.10560 | 0.27290 | 0.60090 | O-2 1     | 0,8  |
| O6 4  | 0.60570 | 0.69850 | 0.46160 | O-2 1     | 0,77 |

## Estrutura 6

|         |         |         |         |          |        |
|---------|---------|---------|---------|----------|--------|
| s1 4    | 0.30050 | 0.30050 | 0.00000 | Si+4 1   | 1.04   |
| s2 8    | 0.23920 | 0.10370 | 0.17860 | O-2 1    | 1.86   |
| Site Np | x       | y       | z       | Atom Occ | Beq    |
| s1      | 12      | 0       | 0,3522  | AL + 3 1 | 0,9957 |
| s2      | 18      | 0       | 0,2500  | O-2 1    | 0,8961 |

Fonte: da autora.

**C.2 Resultados do Refinamento de Rietveld Precursor Tainhas (TAI)**

Rexp : 5.08 Rwp : 6.00 Rp : 4.75 GOF : 1.18

Rexp` : 15.76 Rwp` : 18.60 Rp` : 21.50 DW : 1.44

## C.2.1 Dados estruturais

Tabela C.2.1 – Dados estruturais gerais do refinamento de Rietveld do precursor TAI

| Dados                         | Estrutura 1 | Estrutura 2 | Estrutura 3 | Estrutura 4 | Estrutura 5 | Estrutura 6      |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Phase Name                    | Corundum    | Andesine    | Quartz      | Augite      | Pigeonite   | Cristobalite Low |
| R-Bragg                       | 1,483       | 2,379       | 1,329       | 1,442       | 1,613       | 0,449            |
| Spacegroup                    | 167         | C-1         | 154         | C12/cl      | P121/cl     | 92               |
| Scale                         | 7,77E-04    | 4,77E-05    | 1,72E-05    | 2,39E-05    | 3,35E-05    | 7,28E-05         |
| Cell Mass                     | 611,768     | 1078,872    | 180,253     | 896,769     | 865,167     | 240,337          |
| Cell Volume (Å <sup>3</sup> ) | 255,116     | 670,997     | 113,050     | 442,123     | 432,607     | 174,705          |
| Wt% - Rietveld                | 66,906      | 19,075      | 0,193       | 5,22        | 6,921       | 1,686            |

|   |          |           |                      |         |         |         |
|---|----------|-----------|----------------------|---------|---------|---------|
| Wt% in Spiked sample                      | 50,08    | 14,278    | 0,144                | 3,907   | 5,18    | 1,262   |
| Wt% in Original sample                    | 0        | 28,601    | 0,289                | 7,827   | 10,377  | 2,528   |
| Double-Voigt Approach                     |          |           |                      |         |         |         |
| Cry size Lorentzian                       | 92,600   | 157       | 4,28E+11<br>2,725E+1 | 46,5    | 32      | 16      |
| K:1 Lvol-IB (nm)                          | 58,964   | 99,963    | 1                    | 29,629  | 20,361  | 10,186  |
| K: 0,89 Lvol-FWHM (nm)                    | 82,432   | 139,748   | 3,809E+1<br>1        | 41,421  | 28,465  | 14,241  |
| Crystal Linear Abs. coeff. (1/cm)         | 125,792  | 114,272   | 94,819               | 246,271 | 221,627 | 81,809  |
| Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )      | 3,982    | 2,67      | 2,648                | 3,368   | 3,321   | 2,284   |
| Pref. Orientation (Dir 1:1 0 4)           | 0,9094   |           |                      |         |         |         |
| Pref. Orientation (Dir 1 : 1 0 -1)        |          |           |                      |         |         | 1       |
| Preferred Orientation Spherical Harmonics |          |           |                      |         |         |         |
| Order                                     |          | 2         |                      |         |         |         |
| y00                                       |          | 1         |                      |         |         |         |
| y20                                       |          | 0,164648  |                      |         |         |         |
| y21m                                      |          | 0,127391  |                      |         |         |         |
| y21p                                      |          | -0,050870 |                      |         |         |         |
| y22m                                      |          | -0,145383 |                      |         |         |         |
| y22p                                      |          | -0,173065 |                      |         |         |         |
| Lattice parameters                        |          |           |                      |         |         |         |
|   | 4,761180 |           |                      |         |         |         |
| a (Å)                                     | 8        | 8,181373  | 4,91568              | 9,74753 | 9,70162 | 5,06998 |
| b (Å)                                     |          | 12,881080 | 5,40223              | 8,94886 | 8,95953 | 6,79662 |
|   | 12,99502 |           |                      |         |         |         |
| c (Å)                                     | 3        | 7,116898  |                      | 5,27438 | 5,23229 |         |
| Alpha (°)                                 |          | 93,434800 |                      |         |         |         |
|   |          | 116,26860 |                      | 106,060 | 107,973 |         |
| Beta (°)                                  |          | 0         |                      | 9       | 4       |         |
| Gamma (°)                                 |          | 90,145300 |                      |         |         |         |

Fonte: da autora.

Tabela C.2.2 – Dados de coordenada do refinamento de Rietveld

| Site Np     | x       | y        | z       | Atom Occ  | Beq    |
|-------------|---------|----------|---------|-----------|--------|
| Estrutura 1 |         |          |         |           |        |
| s1          | 12      | 0        | 0,3522  | AL+3 1    | 0,8469 |
| s2          | 18      | 0        | 0,2500  | O-2 1     | 0,7227 |
| Estrutura 2 |         |          |         |           |        |
| Ca1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Ca+2 0.15 | 1      |
| Na1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Na+1 0.29 | 1      |
| Ca2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Ca+2 0.33 | 1      |
| Na2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Na+1 0.23 | 1      |

|             |         |         |         |             |       |
|-------------|---------|---------|---------|-------------|-------|
| Al1 4       | 0.00676 | 0.16413 | 0.21481 | Al+3 0.372  | 1     |
| Si1 4       | 0.00676 | 0.16413 | 0.21481 | Si+4 0.6265 | 1     |
| Al2 4       | 0.00323 | 0.81648 | 0.23087 | Al+3 0.372  | 1     |
| Si2 4       | 0.00323 | 0.81648 | 0.23087 | Si+4 0.6265 | 1     |
| Al3 4       | 0.68625 | 0.10900 | 0.31833 | Al+3 0.372  | 1     |
| Si3 4       | 0.68625 | 0.10900 | 0.31833 | Si+4 0.626  | 1     |
| Al4 4       | 0.68191 | 0.87882 | 0.35629 | Al+3 0.372  | 1     |
| Si4 4       | 0.68191 | 0.87882 | 0.35629 | Si+4 0.6265 | 1     |
| O1 4        | 0.00424 | 0.13009 | 0.98124 | O-2 1       | 1     |
| O2 4        | 0.58250 | 0.99185 | 0.27843 | O-2 1       | 1     |
| O3 4        | 0.81416 | 0.10547 | 0.19152 | O-2 1       | 1     |
| O4 4        | 0.81622 | 0.85266 | 0.24473 | O-2 1       | 1     |
| O5 4        | 0.01478 | 0.29124 | 0.27976 | O-2 1       | 1     |
| O6 4        | 0.01469 | 0.68743 | 0.21517 | O-2 1       | 1     |
| O7 4        | 0.19740 | 0.10866 | 0.38381 | O-2 1       | 1     |
| O8 4        | 0.18965 | 0.86665 | 0.42927 | O-2 1       | 1     |
| Estrutura 3 |         |         |         |             |       |
| s1 3        | 0.47000 | 0.00000 | 0.66667 | Si+4 1      | 0,56  |
| s2 6        | 0.41500 | 0.26800 | 0.78600 | O-2 1       | 0,96  |
| Estrutura 4 |         |         |         |             |       |
| Ca1 4       | 0.00000 | 0.29580 | 0.25000 | Ca+2 1      | 0,025 |
| Mg1 4       | 0.00000 | 0.90750 | 0.25000 | Mg+2 0.74   | 0,02  |
| Fe1 4       | 0.00000 | 0.90750 | 0.25000 | Fe+2 0.25   | 0,02  |
| Si1 8       | 0.29010 | 0.08500 | 0.23930 | Si+4 1      | 0,024 |
| O1 8        | 0.11280 | 0.09000 | 0.13190 | O-2 1       | 0,029 |
| O12 8       | 0.37200 | 0.24930 | 0.33750 | O-2 1       | 0,057 |
| O3 8        | 0.34510 | 0.02220 | 0.00320 | O-2 1       | 0,015 |
| Estrutura 5 |         |         |         |             |       |
| Mg1 4       | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Mg+2 0.89   | 0,6   |
| Fe1 4       | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Fe+2 0.1    | 0,5   |
| Mg2 4       | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Mg+2 0.49   | 0,72  |
| Fe2 4       | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Fe+2 0.34   | 0,7   |
| Ca1 4       | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Ca+2 0.15   | 0,9   |
| Si1 4       | 0.04300 | 0.34080 | 0.28930 | Si+4 1      | 0,43  |
| Si2 4       | 0.55250 | 0.83690 | 0.23080 | Si+4 1      | 0,41  |
| O1 4        | 0.86640 | 0.33850 | 0.17970 | O-2 1       | 0,57  |
| O2 4        | 0.37490 | 0.83830 | 0.12520 | O-2 1       | 0,64  |
| O3 4        | 0.12140 | 0.50140 | 0.32400 | O-2 1       | 0,62  |
| O4 4        | 0.63300 | 0.98480 | 0.38530 | O-2 1       | 0,64  |
| O5 4        | 0.10560 | 0.27290 | 0.60090 | O-2 1       | 0,8   |
| O6 4        | 0.60570 | 0.69850 | 0.46160 | O-2 1       | 0,77  |
| Estrutura 6 |         |         |         |             |       |
| s1 4        | 0.30050 | 0.30050 | 0.00000 | Si+4 1      | 1.04  |
| s2 8        | 0.23920 | 0.10370 | 0.17860 | O-2 1       | 1.86  |

Fonte: da autora.

### C.3 Resultados do Refinamento de Rietveld Precursor Tainhas (TAI)

Rexp : 5.08 Rwp : 6.00 Rp : 4.75 GOF : 1.18

Rexp` : 15.76 Rwp` : 18.60 Rp` : 21.50 DW : 1.44

#### C.3.1 Dados estruturais

Tabela C.3.1 – Dados estruturais gerais do refinamento de Rietveld do precursor TIM

| Dados                                     | Estrutura<br>1 | Estrutura<br>2 | Estrutura<br>3       | Estrutura<br>4 | Estrutura<br>5 | Estrutura<br>6   |
|---|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|------------------|
| Phase Name                                | Corundum       | Andesine       | Quartz               | Augite         | Pigeonite      | Cristobalite Low |
| R-Bragg                                   | 1,483          | 2,379          | 1,329                | 1,442          | 1,613          | 0,449            |
| Spacegroup                                | 167            | C-1            | 154                  | C12/cl         | P121/cl        | 92               |
| Scale                                     | 7,77E-04       | 4,77E-05       | 1,72E-05             | 2,39E-05       | 3,35E-05       | 7,28E-05         |
| Cell Mass                                 | 611,768        | 1078,872       | 180,253              | 896,769        | 865,167        | 240,337          |
| Cell Volume (Å <sup>3</sup> )             | 255,116        | 670,997        | 113,050              | 442,123        | 432,607        | 174,705          |
| Wt% - Rietveld                            | 66,906         | 19,075         | 0,193                | 5,22           | 6,921          | 1,686            |
| Wt% in Spiked sample                      | 50,08          | 14,278         | 0,144                | 3,907          | 5,18           | 1,262            |
| Wt% in Original sample                    | 0              | 28,601         | 0,289                | 7,827          | 10,377         | 2,528            |
| Double-Voigt Approach                     |                |                |                      |                |                |                  |
| Cry size Lorentzian                       | 92,600         | 157            | 4,28E+11<br>2,725E+1 | 46,5           | 32             | 16               |
| K:1 Lvol-IB (nm)                          | 58,964         | 99,963         | 1                    | 29,629         | 20,361         | 10,186           |
| K: 0,89 Lvol-FWHM (nm)                    | 82,432         | 139,748        | 3,809E+1<br>1        | 41,421         | 28,465         | 14,241           |
| Crystal Linear Abs. coeff. (1/cm)         | 125,792        | 114,272        | 94,819               | 246,271        | 221,627        | 81,809           |
| Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )      | 3,982          | 2,67           | 2,648                | 3,368          | 3,321          | 2,284            |
| Pref. Orientation (Dir 1:1 0 4)           | 0,9094         |                |                      |                |                |                  |
| Pref. Orientation (Dir 1 : 1 0 -1)        |                |                |                      |                |                | 1                |
| Preferred Orientation Spherical Harmonics |                |                |                      |                |                |                  |
| Order                                     |                | 2              |                      |                |                |                  |
| y00                                       |                | 1              |                      |                |                |                  |
| y20                                       |                | 0,164648       |                      |                |                |                  |
| y21m                                      |                | 0,127391       |                      |                |                |                  |
| y21p                                      |                | -0,050870      |                      |                |                |                  |
| y22m                                      |                | -0,145383      |                      |                |                |                  |
| y22p                                      |                | -0,173065      |                      |                |                |                  |
| Lattice parameters                        |                |                |                      |                |                |                  |
|   | 4,761180       |                |                      |                |                |                  |
| a (Å)                                     | 8              | 8,181373       | 4,91568              | 9,74753        | 9,70162        | 5,06998          |
| b (Å)                                     |                | 12,881080      | 5,40223              | 8,94886        | 8,95953        | 6,79662          |



|           |          |           |         |         |
|-----------|----------|-----------|---------|---------|
| c (Å)     | 12,99502 |           |         |         |
| Alpha (°) | 3        | 7,116898  | 5,27438 | 5,23229 |
| Beta (°)  |          | 93,434800 |         |         |
| Gamma (°) |          | 116,26860 | 106,060 | 107,973 |
|           |          | 0         | 9       | 4       |
|           |          | 90,145300 |         |         |

Fonte: da autora.

Tabela C.3.2 – Dados de coordenada do refinamento de Rietveld

| Site Np     | x       | y        | z       | Atom Occ    | Beq    |
|-------------|---------|----------|---------|-------------|--------|
| Estrutura 1 |         |          |         |             |        |
| s1          | 12      | 0        | 0,3522  | Al+3 1      | 0,8469 |
| s2          | 18      | 0        | 0,2500  | O-2 1       | 0,7227 |
| Estrutura 2 |         |          |         |             |        |
| Ca1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Ca+2 0.15   | 1      |
| Na1 4       | 0.26775 | -0.01756 | 0.16714 | Na+1 0.29   | 1      |
| Ca2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Ca+2 0.33   | 1      |
| Na2 4       | 0.27167 | 0.02751  | 0.10131 | Na+1 0.23   | 1      |
| Al1 4       | 0.00676 | 0.16413  | 0.21481 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si1 4       | 0.00676 | 0.16413  | 0.21481 | Si+4 0.6265 | 1      |
| Al2 4       | 0.00323 | 0.81648  | 0.23087 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si2 4       | 0.00323 | 0.81648  | 0.23087 | Si+4 0.6265 | 1      |
| Al3 4       | 0.68625 | 0.10900  | 0.31833 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si3 4       | 0.68625 | 0.10900  | 0.31833 | Si+4 0.626  | 1      |
| Al4 4       | 0.68191 | 0.87882  | 0.35629 | Al+3 0.372  | 1      |
| Si4 4       | 0.68191 | 0.87882  | 0.35629 | Si+4 0.6265 | 1      |
| O1 4        | 0.00424 | 0.13009  | 0.98124 | O-2 1       | 1      |
| O2 4        | 0.58250 | 0.99185  | 0.27843 | O-2 1       | 1      |
| O3 4        | 0.81416 | 0.10547  | 0.19152 | O-2 1       | 1      |
| O4 4        | 0.81622 | 0.85266  | 0.24473 | O-2 1       | 1      |
| O5 4        | 0.01478 | 0.29124  | 0.27976 | O-2 1       | 1      |
| O6 4        | 0.01469 | 0.68743  | 0.21517 | O-2 1       | 1      |
| O7 4        | 0.19740 | 0.10866  | 0.38381 | O-2 1       | 1      |
| O8 4        | 0.18965 | 0.86665  | 0.42927 | O-2 1       | 1      |
| Estrutura 3 |         |          |         |             |        |
| s1 3        | 0.47000 | 0.00000  | 0.66667 | Si+4 1      | 0,56   |
| s2 6        | 0.41500 | 0.26800  | 0.78600 | O-2 1       | 0,96   |
| Estrutura 4 |         |          |         |             |        |
| Ca1 4       | 0.00000 | 0.29580  | 0.25000 | Ca+2 1      | 0,025  |
| Mg1 4       | 0.00000 | 0.90750  | 0.25000 | Mg+2 0.74   | 0,02   |
| Fe1 4       | 0.00000 | 0.90750  | 0.25000 | Fe+2 0.25   | 0,02   |
| Si1 8       | 0.29010 | 0.08500  | 0.23930 | Si+4 1      | 0,024  |
| O1 8        | 0.11280 | 0.09000  | 0.13190 | O-2 1       | 0,029  |
| O12 8       | 0.37200 | 0.24930  | 0.33750 | O-2 1       | 0,057  |
| O3 8        | 0.34510 | 0.02220  | 0.00320 | O-2 1       | 0,015  |
| Estrutura 5 |         |          |         |             |        |

|             |   |         |         |         |           |      |
|-------------|---|---------|---------|---------|-----------|------|
| Mg1         | 4 | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Mg+2 0.89 | 0,6  |
| Fe1         | 4 | 0.25070 | 0.65410 | 0.22130 | Fe+2 0.1  | 0,5  |
| Mg2         | 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Mg+2 0.49 | 0,72 |
| Fe2         | 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Fe+2 0.34 | 0,7  |
| Ca1         | 4 | 0.25750 | 0.01740 | 0.21990 | Ca+2 0.15 | 0,9  |
| Si1         | 4 | 0.04300 | 0.34080 | 0.28930 | Si+4 1    | 0,43 |
| Si2         | 4 | 0.55250 | 0.83690 | 0.23080 | Si+4 1    | 0,41 |
| O1          | 4 | 0.86640 | 0.33850 | 0.17970 | O-2 1     | 0,57 |
| O2          | 4 | 0.37490 | 0.83830 | 0.12520 | O-2 1     | 0,64 |
| O3          | 4 | 0.12140 | 0.50140 | 0.32400 | O-2 1     | 0,62 |
| O4          | 4 | 0.63300 | 0.98480 | 0.38530 | O-2 1     | 0,64 |
| O5          | 4 | 0.10560 | 0.27290 | 0.60090 | O-2 1     | 0,8  |
| O6          | 4 | 0.60570 | 0.69850 | 0.46160 | O-2 1     | 0,77 |
| Estrutura 6 |   |         |         |         |           |      |
| s1          | 4 | 0.30050 | 0.30050 | 0.00000 | Si+4 1    | 1.04 |
| s2          | 8 | 0.23920 | 0.10370 | 0.17860 | O-2 1     | 1.86 |

Fonte: da autora.

## APÊNDICE D – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NA ÍNTEGRA

Na Tabela D.1 são apresentados os resultados potenciais, médias, desvio padrão e coeficiente de variação dos traços desenvolvidos. Os valores de desvio padrão e coeficiente de variação são considerados altos atribuídos a interferências do equipamento de ensaio.

Tabela D.1 – Dados de resistência potencial (Pot.), média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos traços estudados.

| T                     | Idade (dias)          | Ø1 (mm) | Ø 2 (mm) | Ø 3 (mm) | H1 (mm) | H2 (mm) | Carga (kN) | Resist. (MPa) | Pot. (MPa) | Média (MPa) | DP   | CV (%) |     |
|-----------------------|-----------------------|---------|----------|----------|---------|---------|------------|---------------|------------|-------------|------|--------|-----|
| A1 - CX_NaOH_CaO_80°C | 1                     | 17,28   | 17,38    | 17,48    | 34,73   | 34,71   | 1,78       | 7,49          | 9,34       | 8,46        | 0,93 | 11,0   |     |
|                       |                       | 17,44   | 17,45    | 17,48    | 35,30   | 35,28   | 2,05       | 8,57          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,55   | 17,38    | 17,44    | 34,98   | 34,76   | 2,24       | 9,34          |            |             |      |        |     |
|                       | 7                     | 17,39   | 17,39    | 17,41    | 35,47   | 35,47   | 1,91       | 8,01          | 9,95       | 8,80        | 1,02 | 11,5   |     |
|                       |                       | 17,30   | 17,25    | 17,49    | 33,97   | 33,94   | 2,35       | 9,95          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,61   | 17,59    | 17,21    | 35,00   | 35,06   | 2,02       | 8,44          |            |             |      |        |     |
|                       | 28                    | 17,27   | 17,68    | 17,40    | 32,81   | 32,84   | 3,69       | 15,42         | 15,42      | 14,05       | 1,19 | 8,5    |     |
|                       |                       | 17,49   | 17,46    | 17,55    | 33,21   | 33,34   | 3,19       | 13,27         |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,80   | 17,40    | 17,53    | 33,85   | 33,90   | 3,27       | 13,46         |            |             |      |        |     |
|                       | 56                    | 17,29   | 17,14    | 17,38    | 34,16   | 34,16   | 4,06       | 17,32         | 19,38      | 17,91       | 1,28 | 7,1    |     |
|                       |                       | 17,41   | 17,50    | 17,48    | 34,75   | 34,67   | 4,64       | 19,38         |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,35   | 17,36    | 17,44    | 34,64   | 34,64   | 4,04       | 17,04         |            |             |      |        |     |
|                       | 91                    | 17,50   | 17,34    | 17,67    | 34,18   | 34,38   | 4,36       | 18,10         | 19,32      | 18,87       | 0,67 | 3,5    |     |
|                       |                       | 17,48   | 17,21    | 17,58    | 34,87   | 34,78   | 4,61       | 19,32         |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,42   | 17,55    | 17,39    | 34,95   | 35,01   | 4,59       | 19,18         |            |             |      |        |     |
|                       | B2 - CX_NaOH_Nat_80°C | 1       | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          | 0,00       | 0,00        | 0,00 | 0,00   | 0,0 |
|                       |                       |         | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          | 0,00       |             |      |        |     |
|                       |                       |         | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          | 0,00       |             |      |        |     |
| 7                     |                       | 0,00    | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          | 0,00       | 0,00        | 0,00 | 0,0    |     |
|                       |                       | 0,00    | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 0,00    | 0,00     | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00       | 0,00          |            |             |      |        |     |
| 28                    |                       | 17,47   | 17,11    | 17,30    | 32,82   | 32,87   | 0,20       | 0,85          | 0,86       | 0,82        | 0,06 | 7,5    |     |
|                       |                       | 17,17   | 17,35    | 17,52    | 35,28   | 35,57   | 0,18       | 0,75          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,51   | 17,54    | 17,26    | 37,26   | 37,35   | 0,21       | 0,86          |            |             |      |        |     |
| 56                    |                       | 16,84   | 16,80    | 16,77    | 34,41   | 34,50   | 0,43       | 1,92          | 2,03       | 1,78        | 0,34 | 18,8   |     |
|                       |                       | 17,15   | 17,40    | 17,13    | 34,63   | 34,55   | 0,33       | 1,40          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,40   | 17,13    | 17,63    | 34,69   | 34,83   | 0,48       | 2,03          |            |             |      |        |     |
| 91                    |                       | 17,09   | 16,95    | 16,80    | 34,64   | 34,66   | 0,75       | 3,30          | 4,25       | 3,61        | 0,56 | 15,4   |     |
|                       |                       | 17,58   | 17,22    | 17,62    | 34,37   | 34,38   | 0,79       | 3,28          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,48   | 17,40    | 17,56    | 34,92   | 31,93   | 1,02       | 4,25          |            |             |      |        |     |
| TAI_NaO<br>H_CaO      | 1                     | 17,95   | 17,69    | 17,70    | 34,75   | 34,83   | 2,98       | 12,00         | 17,84      | 13,15       | 4,23 | 32,2   |     |
|                       |                       | 17,75   | 17,51    | 17,67    | 34,82   | 34,72   | 2,35       | 9,61          |            |             |      |        |     |
|                       |                       | 17,81   | 17,41    | 17,74    | 34,42   | 34,26   | 4,37       | 17,84         |            |             |      |        |     |

|                        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
|                        | 7     | 17,73 | 17,84 | 17,66 | 35,14 | 35,08 | 4,16  | 16,83 | 16,83 | 14,65 | 2,92 | 19,9 |
|                        |       | 17,71 | 17,79 | 17,75 | 34,34 | 34,44 | 2,81  | 11,34 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,63 | 17,84 | 17,83 | 34,85 | 34,85 | 3,92  | 15,80 |       |       |      |      |
|                        | 28    | 17,79 | 17,76 | 17,53 | 33,91 | 33,94 | 3,62  | 14,74 | 19,53 | 15,54 | 3,66 | 23,5 |
|                        |       | 17,77 | 17,81 | 17,77 | 35,20 | 35,19 | 4,85  | 19,53 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,55 | 17,58 | 17,85 | 34,43 | 34,42 | 3,03  | 12,35 |       |       |      |      |
|                        | 56    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        | 91    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
| D4 - TAI_NaOH_Nat_80°C | 1     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        | 7     | 16,59 | 16,63 | 16,72 | 32,81 | 32,90 | 0,15  | 0,68  | 0,68  | 0,61  | 0,08 | 13,9 |
|                        |       | 16,78 | 16,76 | 17,00 | 32,56 | 32,96 | 0,12  | 0,52  |       |       |      |      |
|                        |       | 16,49 | 16,66 | 16,76 | 33,17 | 33,32 | 0,14  | 0,63  |       |       |      |      |
|                        | 28    | 16,55 | 16,73 | 17,05 | 33,23 | 33,19 | 0,74  | 3,35  | 4,31  | 3,69  | 0,54 | 14,6 |
|                        |       | 16,48 | 16,43 | 16,60 | 32,92 | 33,05 | 0,73  | 3,40  |       |       |      |      |
|                        |       | 16,59 | 16,42 | 16,38 | 33,40 | 33,32 | 0,92  | 4,31  |       |       |      |      |
|                        | 56    | 17,55 | 17,39 | 17,52 | 33,08 | 33,28 | 2,19  | 9,11  | 10,62 | 9,76  | 0,78 | 8,0  |
|                        |       | 16,38 | 16,58 | 16,39 | 35,08 | 34,94 | 2,26  | 10,62 |       |       |      |      |
|                        |       | 16,81 | 16,40 | 16,74 | 34,34 | 34,66 | 2,08  | 9,55  |       |       |      |      |
| 91                     | 16,64 | 16,67 | 16,58 | 32,59 | 32,52 | 3,17  | 14,58 | 17,36 | 15,58 | 1,55  | 9,9  |      |
|                        | 16,63 | 16,61 | 16,54 | 34,15 | 34,14 | 3,76  | 17,36 |       |       |       |      |      |
|                        | 16,42 | 16,33 | 16,32 | 33,03 | 33,02 | 3,11  | 14,80 |       |       |       |      |      |
| E5 - TIM_NaOH_CaO_80°C | 1     | 17,75 | 17,73 | 17,93 | 35,47 | 35,47 | 3,11  | 12,47 | 14,20 | 13,31 | 0,86 | 6,5  |
|                        |       | 17,18 | 17,19 | 17,46 | 34,55 | 33,55 | 3,11  | 13,24 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,68 | 17,55 | 17,53 | 35,40 | 35,35 | 3,45  | 14,20 |       |       |      |      |
|                        | 7     | 17,13 | 17,14 | 17,14 | 33,49 | 33,51 | 3,56  | 15,42 | 16,08 | 15,20 | 1,02 | 6,7  |
|                        |       | 17,48 | 17,49 | 17,64 | 35,07 | 35,07 | 3,89  | 16,08 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,48 | 17,15 | 17,40 | 35,72 | 35,63 | 3,33  | 14,08 |       |       |      |      |
|                        | 28    | 17,29 | 17,30 | 17,13 | 35,29 | 35,57 | 3,43  | 14,69 | 18,51 | 15,56 | 2,63 | 16,9 |
|                        |       | 17,48 | 17,56 | 17,47 | 34,80 | 35,07 | 4,46  | 18,51 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,29 | 17,05 | 17,00 | 37,08 | 34,00 | 3,10  | 13,49 |       |       |      |      |
|                        | 56    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
| 91                     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,0  |      |
|                        | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |       |      |      |
|                        | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |       |      |      |
| TIM_NaOH_Nat_8         | 1     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |       |      |      |

|                          |                          |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |      |      |
|--------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------|------|
|                          | 7                        | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,0  |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          | 28                       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,0  |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          | 56                       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,0  |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          | 91                       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,0  |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
|                          |                          | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00   | 0,00   |        |        |      |      |
| G7 - CX_Na2SiO3_CaO_80°C | 1                        | 17,68 | 17,52 | 17,41 | 35,87 | 36,04 | 15,92 | 65,90  | 83,51  | 77,35  | 9,92   | 12,8 |      |
|                          |                          | 17,83 | 17,60 | 17,29 | 35,32 | 35,47 | 20,04 | 82,63  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,21 | 17,53 | 17,21 | 35,41 | 35,46 | 19,67 | 83,51  |        |        |        |      |      |
|                          | 7                        | 17,61 | 17,62 | 17,56 | 35,64 | 35,45 | 22,72 | 93,42  | 93,42  | 83,88  | 8,29   | 9,9  |      |
|                          |                          | 17,43 | 17,42 | 17,32 | 35,66 | 35,95 | 18,92 | 79,68  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,43 | 17,51 | 17,54 | 35,82 | 35,93 | 18,88 | 78,53  |        |        |        |      |      |
|                          | 28                       | 17,43 | 17,42 | 17,24 | 35,44 | 35,45 | 22,06 | 93,17  | 93,17  | 89,25  | 3,46   | 3,9  |      |
|                          |                          | 17,64 | 17,59 | 17,42 | 35,58 | 35,38 | 20,95 | 86,60  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,49 | 17,67 | 17,69 | 34,86 | 34,86 | 21,45 | 87,98  |        |        |        |      |      |
|                          | 56                       | 17,31 | 17,29 | 17,34 | 34,71 | 34,69 | 26,23 | 111,41 | 111,41 | 105,44 | 6,12   | 5,8  |      |
|                          |                          | 17,62 | 17,45 | 17,47 | 34,48 | 34,50 | 23,89 | 99,18  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,27 | 17,37 | 17,28 | 34,94 | 34,81 | 24,87 | 105,74 |        |        |        |      |      |
|                          | 91                       | 17,48 | 17,56 | 17,51 | 34,87 | 34,93 | 26,01 | 107,94 | 113,52 | 109,99 | 3,07   | 2,8  |      |
|                          |                          | 17,35 | 17,37 | 17,40 | 34,96 | 35,01 | 25,72 | 108,50 |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,31 | 17,53 | 17,45 | 34,76 | 34,71 | 27,09 | 113,52 |        |        |        |      |      |
|                          | H8 - CX_Na2SiO3_Nat_80°C | 1     | 17,30 | 17,51 | 17,33 | 35,37 | 35,27 | 26,71  | 112,56 | 130,28 | 121,48 | 8,86 | 7,3  |
|                          |                          |       | 17,34 | 17,22 | 17,28 | 36,04 | 36,21 | 30,55  | 130,28 |        |        |      |      |
|                          |                          |       | 17,55 | 17,58 | 17,65 | 35,98 | 35,96 | 29,56  | 121,60 |        |        |      |      |
| 7                        |                          | 17,33 | 17,29 | 17,36 | 35,28 | 35,27 | 17,79 | 75,46  | 85,06  | 77,99  | 6,20   | 8,0  |      |
|                          |                          | 17,38 | 17,50 | 17,41 | 35,36 | 35,34 | 20,30 | 85,06  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,44 | 17,39 | 17,46 | 36,18 | 36,44 | 17,53 | 73,45  |        |        |        |      |      |
| 28                       |                          | 17,76 | 17,73 | 17,53 | 35,06 | 35,10 | 17,33 | 70,66  | 77,48  | 71,96  | 5,00   | 7,0  |      |
|                          |                          | 18,13 | 17,28 | 17,13 | 34,87 | 34,82 | 18,67 | 77,48  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,71 | 17,73 | 17,92 | 35,59 | 35,74 | 16,83 | 67,73  |        |        |        |      |      |
| 56                       |                          | 17,34 | 17,35 | 17,55 | 34,75 | 34,72 | 12,85 | 53,97  | 53,97  | 48,17  | 5,20   | 10,8 |      |
|                          |                          | 17,35 | 17,54 | 17,51 | 34,66 | 34,65 | 11,18 | 46,64  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,92 | 17,93 | 17,86 | 34,50 | 34,53 | 11,05 | 43,91  |        |        |        |      |      |
| 91                       |                          | 17,31 | 17,37 | 17,51 | 34,53 | 34,55 | 17,11 | 71,98  | 76,95  | 74,47  | 2,48   | 3,3  |      |
|                          |                          | 17,87 | 17,83 | 17,01 | 34,87 | 34,87 | 18,66 | 76,95  |        |        |        |      |      |
|                          |                          | 17,33 | 17,43 | 17,48 | 34,68 | 34,73 | 17,74 | 74,47  |        |        |        |      |      |
| TAI_Na2SiO3_Ca           |                          | 1     | 17,30 | 17,67 | 17,56 | 34,61 | 34,59 | 10,56  | 43,84  | 43,84  | 38,95  | 4,29 | 11,0 |
|                          |                          |       | 17,28 | 17,54 | 17,62 | 35,24 | 35,14 | 8,59   | 35,81  |        |        |      |      |
|                          |                          |       | 17,48 | 17,50 | 17,41 | 34,93 | 34,20 | 8,91   | 37,19  |        |        |      |      |

|                     |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|---------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
|                     | 7  | 17,52 | 17,60 | 17,42 | 34,44 | 34,45 | 9,18  | 38,11 | 39,05 | 37,76 | 1,49 | 3,9  |
|                     |    | 17,30 | 17,47 | 17,46 | 35,48 | 35,35 | 9,30  | 39,05 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,29 | 17,37 | 17,34 | 34,91 | 35,19 | 8,53  | 36,13 |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,43 | 17,29 | 17,36 | 35,10 | 35,09 | 9,93  | 41,93 | 43,65 | 38,67 | 7,18 | 18,6 |
|                     |    | 17,22 | 17,52 | 17,39 | 34,09 | 34,05 | 10,35 | 43,65 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,27 | 17,45 | 17,29 | 34,93 | 34,72 | 7,19  | 30,45 |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,30 | 17,30 | 17,51 | 34,83 | 34,87 | 11,17 | 47,15 | 50,97 | 48,93 | 1,92 | 3,9  |
|                     |    | 17,32 | 17,38 | 17,35 | 34,50 | 34,58 | 12,05 | 50,97 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,93 | 17,34 | 17,50 | 35,12 | 35,05 | 11,82 | 48,66 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,45 | 17,34 | 17,29 | 34,50 | 34,52 | 13,27 | 56,06 | 56,06 | 53,53 | 3,37 | 6,3  |
|                     |    | 17,54 | 17,36 | 17,38 | 34,90 | 34,96 | 11,86 | 49,70 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,27 | 17,32 | 17,30 | 34,89 | 35,00 | 12,89 | 54,85 |       |       |      |      |
|                     | 1  | 17,68 | 17,55 | 17,49 | 35,89 | 35,94 | 12,74 | 52,53 | 52,53 | 51,14 | 2,33 | 4,6  |
|                     |    | 17,19 | 17,41 | 17,55 | 34,32 | 34,31 | 12,45 | 52,44 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,30 | 17,34 | 17,48 | 35,44 | 35,55 | 11,49 | 48,45 |       |       |      |      |
|                     | 7  | 17,24 | 17,25 | 17,25 | 35,54 | 35,60 | 4,59  | 19,66 | 20,68 | 19,96 | 0,63 | 3,2  |
|                     |    | 17,41 | 17,43 | 17,59 | 34,71 | 34,76 | 4,96  | 20,68 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,52 | 17,96 | 17,51 | 35,46 | 35,59 | 4,79  | 19,53 |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,61 | 17,66 | 17,58 | 35,38 | 35,20 | 4,94  | 20,25 | 20,25 | 19,64 | 0,54 | 2,7  |
|                     |    | 17,66 | 17,54 | 17,88 | 35,11 | 35,19 | 4,74  | 19,28 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,66 | 17,45 | 17,12 | 34,67 | 34,79 | 4,61  | 19,38 |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,25 | 17,11 | 17,06 | 35,13 | 35,00 | 12,44 | 53,91 | 53,91 | 52,74 | 1,02 | 1,9  |
|                     |    | 17,17 | 17,11 | 17,32 | 34,94 | 35,02 | 12,09 | 52,03 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,16 | 17,18 | 17,15 | 34,63 | 34,60 | 12,10 | 52,28 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,20 | 17,37 | 17,20 | 34,68 | 34,60 | 12,28 | 52,50 | 54,30 | 53,44 | 0,90 | 1,7  |
|                     |    | 17,57 | 17,34 | 17,57 | 34,75 | 34,80 | 13,05 | 54,30 |       |       |      |      |
|                     |    | 16,96 | 17,07 | 17,10 | 34,23 | 34,38 | 12,21 | 53,52 |       |       |      |      |
|                     | 1  | 17,38 | 17,40 | 17,35 | 35,10 | 35,09 | 13,33 | 56,20 | 59,64 | 56,66 | 2,78 | 4,9  |
|                     |    | 17,09 | 17,33 | 17,22 | 35,70 | 35,77 | 13,88 | 59,64 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,11 | 17,44 | 17,44 | 35,02 | 34,99 | 12,77 | 54,14 |       |       |      |      |
|                     | 7  | 17,29 | 17,38 | 17,30 | 34,70 | 34,77 | 10,09 | 42,82 | 42,82 | 38,85 | 6,47 | 16,6 |
|                     |    | 17,27 | 17,48 | 17,63 | 34,53 | 34,52 | 10,14 | 42,35 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,30 | 17,34 | 17,53 | 35,60 | 35,58 | 7,46  | 31,39 |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,29 | 17,36 | 17,26 | 36,06 | 36,28 | 7,08  | 30,13 | 38,63 | 34,53 | 4,26 | 12,3 |
|                     |    | 17,53 | 17,33 | 17,44 | 35,48 | 35,54 | 8,32  | 34,85 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,16 | 17,39 | 17,40 | 37,08 | 36,98 | 9,10  | 38,63 |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,19 | 17,13 | 17,38 | 35,00 | 35,08 | 14,89 | 63,82 | 63,82 | 59,88 | 3,57 | 6,0  |
|                     |    | 17,40 | 17,40 | 17,43 | 35,06 | 34,97 | 14,03 | 58,94 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,36 | 17,67 | 17,81 | 34,24 | 34,19 | 13,86 | 56,87 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,20 | 17,34 | 17,22 | 34,27 | 34,33 | 13,73 | 58,71 | 61,82 | 57,89 | 4,40 | 7,6  |
|                     |    | 17,31 | 17,21 | 17,36 | 34,43 | 34,50 | 14,52 | 61,82 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,30 | 17,28 | 17,33 | 34,39 | 34,40 | 12,50 | 53,14 |       |       |      |      |
| TIM_Na2<br>SiO3 Nat | 1  | 17,43 | 17,80 | 17,67 | 34,91 | 34,99 | 15,58 | 63,81 | 70,44 | 67,37 | 3,34 | 5,0  |
|                     |    | 17,38 | 17,52 | 17,37 | 34,68 | 34,73 | 16,18 | 67,87 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,32 | 17,23 | 17,54 | 34,21 | 34,21 | 16,68 | 70,44 |       |       |      |      |

|                        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
|                        | 7     | 17,32 | 17,43 | 17,33 | 36,03 | 36,12 | 3,87  | 16,35 | 16,35 | 16,02 | 0,45 | 2,8  |
|                        |       | 17,23 | 17,34 | 17,52 | 35,23 | 35,15 | 3,67  | 15,51 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,21 | 17,21 | 17,14 | 35,79 | 35,78 | 3,76  | 16,20 |       |       |      |      |
|                        | 28    | 17,23 | 17,56 | 17,58 | 35,77 | 35,98 | 4,06  | 16,97 | 16,97 | 16,59 | 0,37 | 2,2  |
|                        |       | 17,49 | 17,47 | 17,62 | 34,71 | 34,84 | 3,92  | 16,24 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,71 | 17,91 | 18,15 | 35,41 | 35,44 | 4,18  | 16,58 |       |       |      |      |
|                        | 56    | 17,89 | 17,94 | 17,82 | 34,41 | 34,54 | 10,45 | 41,59 | 52,38 | 47,56 | 5,49 | 11,5 |
|                        |       | 17,46 | 17,62 | 17,42 | 34,81 | 34,84 | 11,72 | 48,71 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,25 | 17,28 | 17,47 | 34,95 | 34,96 | 12,36 | 52,38 |       |       |      |      |
|                        | 91    | 17,80 | 18,01 | 17,91 | 34,40 | 34,38 | 9,70  | 38,51 | 38,51 | 37,73 | 1,06 | 2,8  |
|                        |       | 17,81 | 17,94 | 17,66 | 34,37 | 34,34 | 9,50  | 38,17 |       |       |      |      |
|                        |       | 17,91 | 17,90 | 18,00 | 34,63 | 34,64 | 9,23  | 36,53 |       |       |      |      |
| A13 - CX_NaOH_CaO_40°C | 1     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        | 7     | 17,14 | 17,39 | 17,14 | 35,48 | 35,52 | 0,62  | 2,65  | 2,84  | 2,68  | 0,14 | 5,3  |
|                        |       | 17,59 | 17,44 | 17,78 | 33,93 | 33,70 | 0,69  | 2,84  |       |       |      |      |
|                        |       | 17,65 | 17,62 | 17,44 | 35,57 | 35,58 | 0,62  | 2,55  |       |       |      |      |
|                        | 28    | 17,25 | 17,32 | 17,49 | 36,39 | 36,41 | 0,66  | 2,78  | 2,80  | 2,79  | 0,01 | 0,4  |
|                        |       | 17,50 | 17,46 | 17,28 | 34,47 | 34,48 | 0,67  | 2,80  |       |       |      |      |
|                        |       | 17,80 | 17,60 | 17,53 | 37,69 | 37,53 | 0,68  | 2,80  |       |       |      |      |
|                        | 56    | 17,44 | 17,31 | 17,22 | 34,03 | 34,02 | 0,98  | 4,15  | 4,70  | 4,40  | 0,28 | 6,3  |
|                        |       | 17,71 | 17,65 | 17,63 | 34,10 | 35,25 | 1,15  | 4,70  |       |       |      |      |
|                        |       | 17,69 | 17,51 | 17,59 | 34,98 | 34,97 | 1,06  | 4,37  |       |       |      |      |
| 91                     | 17,45 | 17,22 | 17,43 | 34,84 | 34,86 | 1,07  | 4,50  | 5,74  | 5,14  | 0,62  | 12,1 |      |
|                        | 17,87 | 17,68 | 17,46 | 34,24 | 34,19 | 1,41  | 5,74  |       |       |       |      |      |
|                        | 17,52 | 17,21 | 17,59 | 33,97 | 33,97 | 1,24  | 5,18  |       |       |       |      |      |
| B14 - CX_NaOH_Nat_40°C | 1     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        | 7     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        | 28    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        | 56    | 16,66 | 16,99 | 16,65 | 35,56 | 35,25 | 0,07  | 0,30  | 0,39  | 0,34  | 0,05 | 13,6 |
|                        |       | 17,13 | 17,02 | 17,19 | 35,56 | 35,72 | 0,09  | 0,39  |       |       |      |      |
|                        |       | 17,18 | 17,36 | 17,19 | 35,55 | 35,62 | 0,08  | 0,32  |       |       |      |      |
| 91                     | 17,15 | 16,87 | 17,13 | 34,14 | 34,19 | 0,19  | 0,81  | 0,90  | 0,83  | 0,06  | 6,8  |      |
|                        | 16,89 | 16,94 | 16,77 | 33,50 | 33,68 | 0,20  | 0,90  |       |       |       |      |      |
|                        | 16,65 | 16,48 | 16,56 | 33,28 | 33,44 | 0,17  | 0,79  |       |       |       |      |      |
| TAI_NaOH_CaO           | 1     | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |
|                        |       | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |       |      |      |

|                     |    |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
|---------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
|                     | 7  | 17,68 | 17,60 | 17,69 | 36,69 | 36,56 | 0,92 | 3,76  | 4,88  | 4,33  | 0,56 | 13,0 |
|                     |    | 17,63 | 17,89 | 17,59 | 37,03 | 37,00 | 1,08 | 4,37  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,46 | 17,52 | 17,80 | 35,84 | 35,83 | 1,19 | 4,88  |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,27 | 17,56 | 17,85 | 33,97 | 34,00 | 1,57 | 6,49  | 7,01  | 6,61  | 0,36 | 5,4  |
|                     |    | 17,60 | 17,42 | 17,55 | 34,40 | 34,55 | 1,69 | 7,01  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,86 | 17,81 | 17,79 | 35,29 | 35,28 | 1,58 | 6,33  |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,66 | 17,65 | 17,64 | 33,63 | 33,63 | 4,40 | 17,97 | 17,97 | 15,38 | 2,38 | 15,5 |
|                     |    | 17,33 | 17,64 | 17,58 | 34,86 | 34,73 | 3,58 | 14,87 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,67 | 17,61 | 17,50 | 34,97 | 35,00 | 3,23 | 13,29 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,06 | 17,14 | 17,35 | 34,65 | 34,60 | 5,21 | 22,45 | 25,81 | 23,69 | 1,84 | 7,8  |
|                     |    | 17,52 | 17,60 | 17,48 | 34,85 | 34,84 | 5,51 | 22,82 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,35 | 17,13 | 17,48 | 35,01 | 35,13 | 6,08 | 25,81 |       |       |      |      |
|                     | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 7  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 28 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 56 | 16,17 | 17,20 | 16,44 | 33,77 | 33,92 | 0,97 | 4,48  | 4,76  | 4,44  | 0,34 | 7,6  |
|                     |    | 16,06 | 16,35 | 16,45 | 33,06 | 33,39 | 0,99 | 4,76  |       |       |      |      |
|                     |    | 16,27 | 16,29 | 16,16 | 34,89 | 34,80 | 0,85 | 4,09  |       |       |      |      |
|                     | 91 | 15,76 | 15,64 | 15,62 | 32,61 | 32,64 | 1,89 | 9,81  | 9,98  | 9,38  | 0,90 | 9,6  |
|                     |    | 16,18 | 16,08 | 15,79 | 34,15 | 34,27 | 1,68 | 8,34  |       |       |      |      |
|                     |    | 15,73 | 15,72 | 15,75 | 31,62 | 31,59 | 1,94 | 9,98  |       |       |      |      |
|                     | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 7  | 16,93 | 16,92 | 16,97 | 33,70 | 33,81 | 0,89 | 3,96  | 4,14  | 4,05  | 0,09 | 2,3  |
|                     |    | 16,98 | 17,02 | 16,99 | 33,76 | 33,75 | 0,94 | 4,14  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,48 | 17,52 | 17,49 | 34,42 | 34,48 | 0,97 | 4,04  |       |       |      |      |
|                     | 28 | 16,72 | 16,84 | 16,90 | 32,96 | 32,95 | 1,34 | 6,03  | 6,03  | 5,66  | 0,54 | 9,5  |
|                     |    | 17,24 | 17,98 | 16,96 | 35,07 | 35,11 | 1,20 | 5,05  |       |       |      |      |
|                     |    | 16,78 | 16,78 | 16,91 | 33,11 | 33,92 | 1,31 | 5,90  |       |       |      |      |
|                     | 56 | 16,37 | 16,37 | 16,80 | 33,82 | 33,80 | 2,45 | 11,45 | 14,14 | 12,70 | 1,35 | 10,7 |
|                     |    | 17,02 | 16,96 | 16,97 | 35,09 | 35,11 | 2,83 | 12,50 |       |       |      |      |
|                     |    | 16,94 | 16,92 | 17,04 | 34,51 | 34,77 | 3,20 | 14,14 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 16,41 | 16,56 | 16,49 | 32,84 | 32,98 | 3,51 | 16,46 | 16,69 | 16,14 | 0,76 | 4,7  |
|                     |    | 16,62 | 16,43 | 16,33 | 33,30 | 33,54 | 3,55 | 16,69 |       |       |      |      |
|                     |    | 16,33 | 16,44 | 16,32 | 34,30 | 34,13 | 3,21 | 15,27 |       |       |      |      |
| TIM_NaOH<br>H_Nat 4 | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |





|                     |    |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
|---------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
|                     | 7  | 17,18 | 17,42 | 17,18 | 35,14 | 35,23 | 2,78 | 11,86 | 12,57 | 12,05 | 0,46 | 3,8  |
|                     |    | 17,23 | 17,19 | 17,20 | 34,16 | 34,34 | 2,72 | 11,71 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,14 | 17,45 | 17,19 | 35,62 | 35,58 | 2,94 | 12,57 |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,13 | 17,17 | 17,06 | 34,49 | 34,54 | 4,73 | 20,55 | 20,55 | 18,83 | 1,50 | 7,9  |
|                     |    | 17,19 | 17,56 | 17,43 | 35,27 | 35,27 | 4,30 | 18,11 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,21 | 17,23 | 17,25 | 34,72 | 34,73 | 4,16 | 17,83 |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,50 | 17,54 | 17,33 | 35,24 | 35,10 | 6,24 | 26,09 | 29,55 | 27,50 | 1,82 | 6,6  |
|                     |    | 17,16 | 17,15 | 17,09 | 34,93 | 34,92 | 6,20 | 26,87 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,10 | 17,16 | 17,10 | 34,89 | 34,78 | 6,80 | 29,55 |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,17 | 17,33 | 17,34 | 34,46 | 34,57 | 6,71 | 28,60 | 33,77 | 31,36 | 2,60 | 8,3  |
|                     |    | 17,22 | 17,23 | 17,05 | 34,19 | 34,09 | 7,82 | 33,77 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,01 | 17,13 | 17,03 | 34,91 | 34,76 | 7,25 | 31,72 |       |       |      |      |
|                     | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 7  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,69 | 17,85 | 17,61 | 39,84 | 39,83 | 0,56 | 2,29  | 2,62  | 2,32  | 0,28 | 12,1 |
|                     |    | 17,53 | 17,59 | 17,71 | 40,27 | 40,23 | 0,64 | 2,62  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,39 | 17,05 | 17,06 | 37,40 | 37,62 | 0,48 | 2,06  |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,41 | 17,65 | 17,55 | 34,51 | 34,71 | 0,98 | 4,04  | 4,89  | 4,52  | 0,44 | 9,7  |
|                     |    | 17,81 | 17,81 | 17,48 | 34,51 | 34,63 | 1,14 | 4,64  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,22 | 17,32 | 17,39 | 34,64 | 34,61 | 1,15 | 4,89  |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,35 | 17,35 | 17,48 | 34,54 | 34,93 | 2,45 | 10,30 | 10,30 | 10,17 | 0,12 | 1,1  |
|                     |    | 18,01 | 17,70 | 17,82 | 34,64 | 34,67 | 2,52 | 10,08 |       |       |      |      |
|                     |    | 17,28 | 17,35 | 17,50 | 34,41 | 34,52 | 2,40 | 10,13 |       |       |      |      |
|                     | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     | 7  | 16,85 | 17,15 | 17,22 | 35,73 | 35,93 | 0,21 | 0,91  | 0,94  | 0,86  | 0,12 | 14,0 |
|                     |    | 17,34 | 17,29 | 17,20 | 37,33 | 37,32 | 0,17 | 0,72  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,15 | 17,19 | 17,00 | 36,10 | 36,12 | 0,22 | 0,94  |       |       |      |      |
|                     | 28 | 17,47 | 17,75 | 17,66 | 35,36 | 35,43 | 0,59 | 2,41  | 2,86  | 2,50  | 0,33 | 13,3 |
|                     |    | 17,35 | 17,40 | 17,43 | 33,91 | 33,76 | 0,53 | 2,22  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,68 | 17,56 | 17,68 | 34,10 | 34,45 | 0,70 | 2,86  |       |       |      |      |
|                     | 56 | 17,62 | 17,64 | 17,54 | 34,36 | 34,30 | 1,34 | 5,50  | 6,85  | 6,02  | 0,72 | 12,0 |
|                     |    | 17,31 | 17,25 | 17,26 | 33,84 | 34,18 | 1,61 | 6,85  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,33 | 17,17 | 17,48 | 34,92 | 34,75 | 1,35 | 5,72  |       |       |      |      |
|                     | 91 | 17,51 | 17,34 | 17,56 | 33,66 | 33,49 | 2,16 | 9,02  | 11,11 | 9,59  | 1,33 | 13,9 |
|                     |    | 18,01 | 17,86 | 18,09 | 35,25 | 35,09 | 2,20 | 8,64  |       |       |      |      |
|                     |    | 17,18 | 17,46 | 17,18 | 35,07 | 35,17 | 2,60 | 11,11 |       |       |      |      |
| TiM_Na2<br>SiO3_NaF | 1  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,0  |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |
|                     |    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  |       |       |      |      |

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 7  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
| 28 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
| 56 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
| 91 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |
|    | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |      |      |      |     |

---

Fonte: Da autora.

## APÊNDICE E – ANÁLISES VISUAIS DA EFLORESCÊNCIA NA ÍNTEGRA

No capítulo em questão são apresentadas as análises visuais de eflorescência, indicadas na Figura E.1, para cada pasta, observadas do dia zero até dia sete. É indicado que os traços H20, J22 e L24 não apresentam suas fotos por completo visto que, após a idade de análise até a foto indicada, não se observou modificações para a mistura, tendo os CP's se desmanchado por completo.

Figura E.1- Análise visual de eflorescência durante todas as idades







Fonte: Da autora.

## APÊNDICE F – PADRÕES DE DRX COM FICHAS

Neste capítulo são apresentadas as fases identificadas nos difratogramas de Raios-X com suas fórmulas químicas, número das fichas correspondentes, assim como a base de dados da qual foi retirada.

As análises foram realizadas em um Difratorômetro da marca PANalytical modelo EMPYREAN, com detector PIXcel3D-Medipix3 1x1, tubo Cu  $\alpha$ , 40 Kw e 40  $\mu\text{Å}$ , com fenda Soller 0,02 rad no feixe difratado. Os resultados do conjunto foram interpretados através do software X'pert HighScore Plus, utilizado as bases de dados COD 2016 e ICDD 2000 e ICDD 2004. As medidas foram interpretadas no intervalo de 2 a 90° (2 $\theta$ ) com incremento angular de 0.02° em 2 $\theta$  e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Na Tabela F.1 são indicados os padrões para a análise de material lixiviado durante o ensaio de efluorescência, no período de sete dias. A análise foi realizada com tempo de leitura de 40 minutos.

Tabela F.1 – Fases dos padrões de DRX das fases de carbonato.

| Material | Fases        | Fórmula química                                    | CIF         | Banco |
|----------|--------------|--|-------------|-------|
| Lix_12   | Termonatrita | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$     | 96 901 1154 | COD   |
|          | Trona        | $\text{Na}_3(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 01 078 1064 | ICDD  |

Fonte: Da autora.

A Tabela F.2 indica as fases identificadas para os padrões de DRX da rocha natural. As análises foram realizadas a partir de leituras de 4h. Na Tabela F.3 são apresentadas as fases identificadas para cada mistura na idade de 28 dias, após paralização da polimerização. Para estas o tempo de leitura e fendas foram idênticas às utilizadas para a rocha natural, o que possibilita a interpretação entre fases e consumo de picos do mineral.

Tabela F.2 – Fases dos padrões de DRX das rochas brutas.

| Rocha  | Fases        | Fórmula química   | CIF         | Banco |
|--------|--------------|---|-------------|-------|
| Caxias | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$   | 96 900 1031 | COD   |
|        | Pigeonita    | $\text{Mg}_{3.68}\text{Fe}_{3.39}\text{Ca}_{0.76}\text{Mn}_{0.11}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.04}\text{Si}_{7.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{24}$ | 96 900 3854 | COD   |
|        | Quartzo      | $\text{Si}_6\text{O}_6$   | 96 901 0146 | COD   |
|        | Augita       | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 9665 | COD   |
|        | Cristob. low | $\text{Si}_4\text{O}_8$   | 96 101 0939 | COD   |

|         |              |  |             |     |
|---------|--------------|--|-------------|-----|
| Tainhas | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$                                    | 96 900 1031 | COD |
|         | Augita       | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD |
|         | Pigeonita    | $\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{4.48}\text{Mg}_{2.72}\text{Si}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 8077 | COD |
|         | Quartzo      | $\text{Si}_6\text{O}_6$  | 96 901 0146 | COD |
|         | Cristob. low | $\text{Si}_4\text{O}_8$  | 96 101 0939 | COD |
| Timbé   | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$                                    | 96 900 1031 | COD |
|         | Augita       | $\text{Ca}_{2.44}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{1.72}\text{Mn}_{0.04}\text{K}_{0.68}\text{Na}_{0.2}\text{Al}_4\text{Si}_{6.44}\text{O}_{24}$ | 96 900 2902 | COD |
|         | Pigeonita    | $\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{4.48}\text{Mg}_{2.72}\text{Si}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 8077 | COD |
|         | Quartzo      | $\text{Si}_6\text{O}_6$  | 96 901 0146 | COD |
|         | Cristob. low | $\text{Si}_4\text{O}_8$  | 96 101 0939 | COD |

Fonte: Da autora.

Tabela F.3 – Fases dos padrões de DRX identificadas para cada mistura.

| Traço          | Fases   | Fórmula química   | CIF         | Banco |
|----------------|---|---|-------------|-------|
| A1             | Augita  | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 9665 | COD   |
|                | Andesina  | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD   |
|                | Termonatrita  | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD   |
|                | Chabazita   | $\text{Ca}_{1.95}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{8.1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}$                | 01 086 2115 | ICDD  |
|                | Gismondine  | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 00 020 0452 | ICDD  |
| B2             | Augita  | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 9665 | COD   |
|                | Andesina  | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD   |
|                | Termonatrita  | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD   |
|                | Chabazita   | $\text{Ca}_{1.95}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{8.1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}$                | 01 086 2115 | ICDD  |
|                | Zeolita P   | $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$              | 00 020 0452 | ICDD  |
|                | Gmelinita   | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                            | 00 038 0435 | ICDD  |
| C3             | Andesina  | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD   |
|                | Pigeonita   | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 3110 | COD   |
|                | Termonatrita  | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD   |
|                | Gismondine  | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 00 020 0452 | ICDD  |
|                | Faujasita Na  | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$                    | 96 900 0125 | COD   |
| Phillipsita-Na | $\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ | 01 073 1419   | ICDD        |       |
| D4             | Andesina  | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD   |
|                | Pigeonita   | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 3110 | COD   |
|                | Termonatrita  | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD   |
|                | Faujasita Na  | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$                    | 96 900 0125 | COD   |
|                | Phillipsita-Na  | $\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$                         | 01 073 1419 | ICDD  |
| E5             | Gmelinita   | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                            | 00 038 0435 | ICDD  |
|                | Andesina  | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD   |



|     |                |  |             |      |
|-----|----------------|--|-------------|------|
|     | Pigeonita      | $O_{24}Si_8Mg_{3.77}Fe_{3.34}Mn_{0.11}Ca_{0.72}$     | 96 900 3064 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$                          | 00 020 0452 | ICDD |
|     | Chabazita      | $Ca_{1.95}Al_{3.9}Si_{8.1}O_{24}(H_2O)_{13}$         | 01 086 2115 | ICDD |
|     | Faujasita Na   | $Si_{134.4}Al_{57.6}Na_{4.8}Ca_{2.4}O_{426.66}$      | 96 900 0125 | COD  |
|     | Phillipsita-Na | $Na_4KAl_5Si_{11}O_{32}(H_2O)_{10}$                  | 01 073 1419 | ICDD |
| F6  | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $O_{24}Si_8Mg_{3.77}Fe_{3.34}Mn_{0.11}Ca_{0.72}$     | 96 900 3064 | COD  |
|     | Augita         | $Ca_4Mg_{2.96}FeSi_8O_{24}$                          | 96 900 9665 | COD  |
|     | Phillipsita-Na | $Na_4KAl_5Si_{11}O_{32}(H_2O)_{10}$                  | 01 073 1419 | ICDD |
|     | Gmelinita      | $Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$                     | 00 038 0435 | ICDD |
| G7  | Augita         | $Ca_4Mg_{2.96}FeSi_8O_{24}$                          | 96 900 9665 | COD  |
|     | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$                          | 00 020 0452 | ICDD |
| H8  | Augita         | $Ca_4Mg_{2.96}FeSi_8O_{24}$                          | 96 900 9665 | COD  |
|     | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Quartzo        | $Si_6O_6$  | 96 901 0146 | COD  |
| I9  | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $Mg_{4.32}Fe_{3.68}Si_8O_{24}$                       | 96 900 0242 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$                          | 00 020 0452 | ICDD |
|     | Phillipsita-Na | $Na_4KAl_5Si_{11}O_{32}(H_2O)_{10}$                  | 01 073 1419 | ICDD |
| J10 | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $Mg_{4.32}Fe_{3.68}Si_8O_{24}$                       | 96 900 0242 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Quartzo        | $Si_6O_6$  | 96 901 0146 | COD  |
| K11 | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $O_{24}Si_8Mg_{3.77}Fe_{3.34}Mn_{0.11}Ca_{0.72}$     | 96 900 3064 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$                          | 00 020 0452 | ICDD |
| L12 | Andesina       | $Ca_{0.96}Na_{1.04}Al_{2.94}Si_{5.06}O_{12}Co_2Cm_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $O_{24}Si_8Mg_{3.77}Fe_{3.34}Mn_{0.11}Ca_{0.72}$     | 96 900 3064 | COD  |
|     | Augita         | $Ca_4Mg_{2.96}FeSi_8O_{24}$                          | 96 900 9665 | COD  |
|     | Termonatrita   | $Na_8C_4O_{16}H_8$                                   | 96 101 1296 | COD  |
|     | Quartzo        | $Si_6O_6$  | 96 901 0146 | COD  |

|     |                |  |             |      |
|-----|----------------|--|-------------|------|
| A13 | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
|     | Termonatrita   | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | 00 020 0452 | ICDD |
| B14 | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{Mg}_{3.66}\text{Fe}_{3.4}\text{Ca}_{0.76}\text{Mn}_{0.12}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.04}\text{Si}_{7.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{24}$ | 96 900 3853 | COD  |
| C15 | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{Mg}_{4.32}\text{Fe}_{3.68}\text{Si}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 0242 | COD  |
|     | Termonatrita   | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | 00 020 0452 | ICDD |
|     | Faujasita Na   | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$   | 96 900 0125 | COD  |
| D16 | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 3110 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
|     | Faujasita Na   | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$   | 96 900 0125 | COD  |
| E17 | Phillipsita-Na | $\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  | 01 073 1419 | ICDD |
|     | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{O}_{24}\text{Si}_8\text{Mg}_{3.77}\text{Fe}_{3.34}\text{Mn}_{0.11}\text{Ca}_{0.72}$   | 96 900 3064 | COD  |
|     | Termonatrita   | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | 00 020 0452 | ICDD |
|     | Chabazita      | $\text{Ca}_{1.95}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{8.1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}$   | 01 086 2115 | ICDD |
| F18 | Faujasita Na   | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$   | 96 900 0125 | COD  |
|     | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{O}_{24}\text{Si}_8\text{Mg}_{3.77}\text{Fe}_{3.34}\text{Mn}_{0.11}\text{Ca}_{0.72}$   | 96 900 3064 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
|     | Faujasita Na   | $\text{Si}_{134.4}\text{Al}_{57.6}\text{Na}_{4.8}\text{Ca}_{2.4}\text{O}_{426.66}$   | 96 900 0125 | COD  |
| G19 | Quartzo        | $\text{Si}_6\text{O}_6$  | 96 901 0146 | COD  |
|     | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
| H20 | Termonatrita   | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$   | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine     | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | 00 020 0452 | ICDD |
|     | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Augita         | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 9665 | COD  |
| I21 | Pigeonita      | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 3110 | COD  |
|     | Andesina       | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$  | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita      | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 3110 | COD  |

|     |              |   |             |      |
|-----|--------------|---|-------------|------|
|     | Termonatrita | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine   | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 00 020 0452 | ICDD |
| J22 | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita    | $\text{Mg}_{7.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_8\text{O}_{24}$  | 96 900 3110 | COD  |
|     | Augita       | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 9665 | COD  |
|     | Quartzo      | $\text{Si}_6\text{O}_6$   | 96 901 0146 | COD  |
| K23 | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita    | $\text{O}_{24}\text{Si}_8\text{Mg}_{3.77}\text{Fe}_{3.34}\text{Mn}_{0.11}\text{Ca}_{0.72}$            | 96 900 3064 | COD  |
|     | Termonatrita | $\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$  | 96 901 1154 | COD  |
|     | Gismondine   | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 00 020 0452 | ICDD |
| L24 | Andesina     | $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{1.04}\text{Al}_{2.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{Cm}_2$ | 96 900 1031 | COD  |
|     | Pigeonita    | $\text{O}_{24}\text{Si}_8\text{Mg}_{3.77}\text{Fe}_{3.34}\text{Mn}_{0.11}\text{Ca}_{0.72}$            | 96 900 3064 | COD  |
|     | Augita       | $\text{Ca}_4\text{Mg}_{2.96}\text{FeSi}_8\text{O}_{24}$   | 96 900 9665 | COD  |
|     | Quartzo      | $\text{Si}_6\text{O}_6$   | 96 901 0146 | COD  |

---

Fonte: Da autora.