

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO - PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

ROBSON ANTUNES CACIATORI

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS DO SISTEMA METACAILIM-
NaOH- Na_2SiO_3 CURADO À TEMPERATURA AMBIENTE: UM ESTUDO DE DURABILIDADE.**

CRICIÚMA

2026

ROBSON ANTUNES CACIATORI

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS DO SISTEMA METACALIM-
NaOH- Na_2SiO_3 CURADO À TEMPERATURA AMBIENTE: UM ESTUDO DE DURABILIDADE.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.

CRICIÚMA

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C119e Caciatori, Robson Antunes.

Evolução microestrutural de pastas geopoliméricas do sistema metacaulim-NaOH-Na₂SiO₃ curado à temperatura ambiente : um estudo de durabilidade. / Robson Antunes Caciatori. - 2026.

124 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2026.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Geopolímeros. 2. Geopolímeros - Propriedades mecânicas. 3. Metacaulim. 4. Ativação alcalina. 5. Microestrutura. 6. Resistência de materiais. I. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

ROBSON ANTUNES CACIATORI

“Evolução microestrutural de pastas geopoliméricas do sistema metacaulim-NaOH-Na₂SiO₃ curado à temperatura ambiente: um estudo de durabilidade”

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.
Criciúma, SC, 14 de maio de 2026.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



ALEXANDRE GONCALVES DAL BO

Data: 27/05/2026 15:14:22-0300

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

Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Documento assinado digitalmente



MICHAEL PETERSON

Data: 27/05/2026 15:00:35-0300

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

Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Documento assinado digitalmente



LISANDRO SIMAO

Data: 25/05/2026 11:20:07-0300

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

Prof. Dr. Lisandro Simão

Universidade de Ribeirão Preto



Documento assinado digitalmente

Joao Batista Rodrigues Neto

Data: 25/05/2026 11:38:50-0300

CPF: ***.810.989-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Universidade Federal de Santa Catarina

Esta tese é dedicada à minha esposa, meus filhos e a meus pais, que acreditaram no meu potencial e me inspiraram a alcançar este marco significativo na minha carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela constante presença ao longo desta trajetória, pela força nos momentos de adversidade e pela sabedoria concedida para condução e conclusão deste trabalho.

À minha esposa, pelo apoio incondicional, pela compreensão e pelo companheirismo em todos os momentos, especialmente diante das renúncias exigidas pelo desenvolvimento desta pesquisa. Aos meus filhos, pela paciência, pelo carinho e pela capacidade de compreender as ausências necessárias, sendo fonte permanente de motivação e inspiração.

Aos meus pais, a quem devo a formação de valores, princípios e caráter que sustentam minha vida pessoal e profissional. Este trabalho é, em grande parte, reflexo dos ensinamentos e da base sólida que me proporcionaram.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano Michel Bernardin, pela orientação firme e qualificada, pela confiança depositada ao longo de todo o processo e, principalmente, pela ampla disponibilidade em compartilhar seu conhecimento e experiência na área de materiais. Seu suporte técnico e científico foi decisivo para a condução e consolidação desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pelo suporte institucional, pela infraestrutura disponibilizada e pelo ambiente acadêmico que viabilizou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos profissionais dos laboratórios do IDT/I-Parque, pelo apoio técnico e colaboração ao longo das etapas experimentais, em especial ao Fábio Elyseu, pela dedicação, prontidão e contribuição efetiva na realização dos ensaios e no desenvolvimento da pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido, fundamental para a continuidade e viabilização desta pesquisa.

Por fim, registra-se que a realização deste trabalho representa não apenas a consolidação de uma etapa acadêmica, mas também o resultado de um esforço coletivo, ao longo de todo o processo.

“Os geopolímeros valorizam resíduos aluminossilicáticos, conciliando elevado desempenho mecânico e sustentabilidade ambiental.”

Joseph Davidovits.

RESUMO

Os impactos ambientais associados à produção de cimento Portland têm impulsionado o desenvolvimento de ligantes alternativos, entre os quais se destacam os geopolímeros à base de aluminossilicato reagidos com álcalis. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a evolução microestrutural e sua relação com o desempenho físico-mecânico e a durabilidade a longo prazo de pastas geopoliméricas do sistema metacaulim–NaOH–Na₂SiO₃, preparadas sem adição externa de água e curadas à temperatura ambiente por até 12 meses. Cinco composições foram desenvolvidas utilizando planejamento de misturas, variando os teores de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio. As pastas foram caracterizadas nos estados fresco e endurecido por meio de mini abatimento, tempo de pega, calorimetria isotérmica, FTIR, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Adicionalmente, foram realizados ensaios de absorção de água por capilaridade, densidade aparente e porosidade, resistência à compressão, adsorção de nitrogênio (BET/BJH) e porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) em diferentes idades de cura. Os resultados mostraram que as pastas geopoliméricas apresentam uma estrutura predominantemente amorfa associada à formação de uma nanoestrutura de aluminossilicato, com fases cristalinas residuais, como quartzo proveniente do metacaulim não reagido. Observou-se evolução microestrutural ao longo do tempo, com densificação da matriz e refinamento da estrutura dos poros em idades iniciais, seguidos de estabilização estrutural em idades mais avançadas. Evidenciou-se uma relação direta entre a microestrutura e o desempenho do material, com variações na resistência à compressão e no comportamento de transporte de fluidos em função da composição e do tempo de cura. Além disso, a presença de fases residuais e a conectividade dos poros influenciaram diretamente a durabilidade e o desempenho mecânico das pastas, atuando como descontinuidades na matriz e contribuindo para a formação de microfissuras em idades avançadas. Uma descoberta crucial foi a perda de resistência à compressão observada aos 12 meses em algumas composições, correlacionada com o aumento da porosidade aparente, maior absorção capilar de água e retração por secagem variando de 0,35% a 0,87%. Diferentemente das demais composições, a amostra 5C(41MK 54SS 5HS), apresentou maior estabilidade mecânica ao longo do período analisado, mantendo a resistência à compressão aos 12 meses, mesmo diante das transformações microestruturais observadas, configurando-se como a composição com melhor desempenho em termos de durabilidade a longo prazo. A composição 3V(40MK 56SS 4HS), destacou-se por apresentar menor retração e uma estrutura de poros mais refinada em

idades iniciais, porém não manteve o mesmo nível de estabilidade mecânica em idades avançadas, evidenciando que a estabilidade dimensional isolada não é suficiente para garantir a durabilidade do material. Conclui-se que a durabilidade a longo prazo de pastas geopoliméricas à base de metacaulim é governada pelo equilíbrio entre a cinética de reação inicial e a evolução da estrutura de poros em estágios avançados, com o quartzo residual atuando como sítio preferencial para a nucleação de microfissuras.

Palavras-chave: Geopolímeros; metacaulim; reação alcalina; microestrutura; durabilidade; resistência mecânica; desempenho a longo prazo.

ABSTRACT

The environmental impacts associated with Portland cement production have driven the development of alternative binders, among which alkali-activated aluminosilicate-based geopolymers stand out. This study aimed to evaluate the microstructural evolution and its relationship with the physical-mechanical performance and long-term durability of geopolymer pastes from the metakaolin–NaOH–Na₂SiO₃ system, prepared without external water addition and cured at ambient temperature for up to 12 months. Five compositions were developed using mixture design, varying the contents of metakaolin, sodium hydroxide, and sodium silicate. The pastes were characterized in both fresh and hardened states through mini-slump, setting time, isothermal calorimetry, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Additionally, water absorption by capillarity, apparent density and porosity, compressive strength, nitrogen adsorption (BET/BJH), and mercury intrusion porosimetry (MIP) were performed at different curing ages. The results showed that the geopolymer pastes present a predominantly amorphous structure associated with the formation of an aluminosilicate nanostructure, with residual crystalline phases such as quartz from unreacted metakaolin. Microstructural evolution was observed over time, with matrix densification and pore structure refinement at early ages, followed by structural stabilization at later ages. A direct relationship between microstructure and material performance was evidenced, with variations in compressive strength and fluid transport behavior as a function of composition and curing time. Furthermore, the presence of residual phases and pore connectivity directly influenced durability and mechanical performance, acting as discontinuities in the matrix and contributing to microcrack formation at advanced ages. A crucial finding was the loss of compressive strength observed at 12 months in some compositions, correlated with increased apparent porosity, higher capillary water absorption, and drying shrinkage ranging from 0.35% to 0.87%. Unlike the other compositions, sample 5C(41MK 54SS 5HS), exhibited superior mechanical stability over the evaluated period, maintaining compressive strength up to 12 months despite the observed microstructural transformations, thus representing the best performance in terms of long-term durability. Composition 3V(40MK 56SS 4HS), showed reduced shrinkage and a more refined pore structure at early ages; however, it did not maintain the same level of mechanical stability at later ages, indicating that dimensional stability alone is not sufficient to ensure long-term durability. It is concluded that the long-

term durability of metakaolin-based geopolymer pastes is governed by the balance between early reaction kinetics and the evolution of pore structure at advanced stages, with residual quartz acting as a preferential site for microcrack nucleation.

Keywords: Geopolymers; metakaolin; alkali activation; microstructure; durability; mechanical strength; long-term performance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Modelo conceitual de geopolimerização elaborado por Glukhovsky em 1959.....	29
Figura 2 - Representação esquemática da condensação de monômeros em solução para produção de ligações bidimensionais e tridimensionais.....	30
Figura 3 - Estruturas dos geopolímeros de acordo com suas relações Si/Al.....	31
Figura 4 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de CaO, Al ₂ O ₃ e SiO ₂	34
Figura 5 - Diagramas ternários (A) dos materiais cimentícios e; (B) das fases hidratadas para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	35
Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental.....	46
Figura 7 - Etapas do processo da produção da pasta geopolimérica.....	50
Figura 8 - Aparato para o ensaio de mini-slump de Kantro: vista lateral e superior	52
Figura 9 - Ensaio de Vicat.....	54
Figura 10 - Início e final de pega.....	65
Figura 11 – Análise Calorimetria Isotérmica (DSC) – 25 °C.....	67
Figura 12- Análise Calorimetria Isotérmica (DSC) – 60 °C	69
Figura 13 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 7 dias de idade	71
Figura 14 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 3 meses de idade.....	71
Figura 15 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 6 meses de idade.....	72
Figura 16 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 12 meses de idade.....	73
Figura 17 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 7 dias de idade	75
Figura 18 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 28 dias de idade	76
Figura 19 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 3 meses de idade	77
Figura 20 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 6 meses de idade	78
Figura 21 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 12 meses de idade	79
Figura 22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 3 meses com ampliação de 300×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	81
Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 500×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	82

Figura 24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 5.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	83
Figura 25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 10.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	85
Figura 26 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 500×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	86
Figura 27 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 5.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	87
Figura 28 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 10.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C.....	88
Figura 29 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 7 dias	89
Figura 30 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 3 meses	90
Figura 31 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 6 meses	91
Figura 32 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 12 meses	92
Figura 33 - Difratoograma representativo da pasta geopolimérica 1V aos 3 meses com identificação de fase cristalina por comparação com o banco de dados COD	93
Figura 34 - Absorção de água por capilaridade das pastas geopoliméricas	94
Figura 35 - Densidade aparente das pastas geopoliméricas	96
Figura 36 - Porosidade aparente das pastas geopoliméricas.....	96
Figura 37 - Resistência à compressão dos geopolímeros.....	98
Figura 38 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ da pasta geopolimérica aos 3 meses, para determinação da área superficial específica (BET) e distribuição do tamanho de poros (BJH)	100
Figura 39 - Distribuição do tamanho de poros e volume intrudido das pastas geopoliméricas aos 12 meses determinada por porosimetria de mercúrio	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos índices molares de óxidos encontrados na literatura.....	31
Tabela 2- Composição química em massa (%) do silicato de sódio MQB	48
Tabela 3 - Composição da pasta geopolimérica (% massa).....	49
Tabela 4 – Composição química Silicato de sódio (Na_2SiO_3).....	62
Tabela 5 – Composição química hidróxido de sódio (NaOH)	63
Tabela 6 – Análise química do metacaulim (FRX).....	63
Tabela 7 - Resultado de espalhamento (mini-slump), em medida única.....	64
Tabela 8 - Atribuição das bandas características de FTIR para geopolímeros à base de metacaulim	73
Tabela 9 - Atribuições das bandas Raman características de geopolímeros à base de metacaulim	80
Tabela 10 - Retração diametral das pastas geopoliméricas aos 12 meses.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASN	Aluminossilicato de Sódio Nanoestruturado
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
CG	Cimento Geopolimérico
COD	Crystallography Open Database
CP	Cimento Portland
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MAA	Materiais Álcali-ativados*
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
MK	Metacaulim
N-A-S-H	Sodium aluminosilicate hydrate
NBR	Norma Brasileira
RCV	Resíduo de Cerâmica Vermelha
rpm	Rotações por minuto
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
T	Tetraedro (Si ou Al)
CO ₂	Dióxido de carbono
Si	Silício
O	Oxigênio
Al	Alumínio
SiO ₂	Dióxido de silício
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Na ₂ O	Óxido de sódio
H ₂ O	Água
CaO	Óxido de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
SiO ₄	Silicato
AlO ₄	Aluminato
Na ⁺	Íon sódio
K ⁺	Íon potássio
Li ⁺	Íon lítio
Ca ²⁺	Íon cálcio
OH ⁻	Hidroxila
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
pH	Potencial hidrogeniônico
MPa	Megapascal
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
°C	Graus Celsius
g	Grama
kg	Quilograma
nm	Nanometro
μm	Micrometro

m^2/g	Área superficial específica
cm^3/g	Volumen de poros
SBET	Área superficial específica (método BET)
Vp	Volumen de poros
Dp	Diámetro de poros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivo geral	26
1.1.2	Objetivos específicos.....	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	GEOPOLÍMEROS – UM BREVE HISTÓRICO	27
2.2	CONCEITO DE GEOPOLÍMERO	28
2.3	ÁLCALI-REAÇÃO.....	32
2.3.1	Natureza da fase ligante em geopolímeros	36
2.3.2	Matérias-primas	37
2.3.3	Precursores.....	37
2.3.4	Metacaulim	38
2.3.5	Reagentes Alcalinos	39
2.3.6	Comportamento mecânico dos geopolímeros.....	40
2.3.7	Geopolímero no estado fresco	42
2.3.8	Geopolímero no estado endurecido	43
2.4	DURABILIDADE	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	SELEÇÃO DOS MATERIAIS	47
3.1.1	Precursor	47
3.1.2	Reagentes alcalinos.....	47
3.2	SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS	48
3.2.1	Definição do sistema geopolimérico por planejamento experimental	48
3.3	PRODUÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA.....	49
3.3.1	Produção e moldagem das pastas geopoliméricas	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO NO ESTADO FRESCO.....	51
3.4.1	Mini-Slump de Kantro	51
3.4.2	Tempo de pega (ensaio de Vicat).....	53
3.4.3	Calorimetria isotérmica.....	55
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO NO ESTADO ENDURECIDO	55
3.5.1	Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	56

3.5.2	Espectroscopia Raman	56
3.5.3	Microscopias eletrônica de varredura (MEV)	56
3.5.4	Difração de raios X (DRX)	57
3.5.5	Absorção de água por capilaridade.....	58
3.5.6	Densidade e porosidade aparente	59
3.5.7	Resistência à compressão axial.....	59
3.5.8	Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros por adsorção de nitrogênio (BET/BJH).....	60
3.5.9	Porosimetria de mercúrio (MIP)	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DO SISTEMA GEOPOLIMÉRICO	
	62	
4.1.1	Mini-slump de Kantro	64
4.1.2	Tempo de Pega (Ensaio de Vicat).....	65
4.1.3	Calorimetria Isotérmica (DSC)	66
4.1.4	Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	70
4.1.5	Espectroscopia Raman	74
4.1.6	Microscopias eletrônica de varredura (MEV)	80
4.1.7	Difração de raios X (DRX)	88
4.1.8	Absorção de água por capilaridade.....	94
4.1.9	Densidade e porosidade aparente	95
4.1.10	Resistência à compressão axial.....	97
4.1.11	Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros por adsorção de nitrogênio (BET/BJH).....	99
4.1.12	Porosimetria de mercúrio (MIP)	101
4.1.13	Avaliação da retração das pastas geopoliméricas.....	102
5	CONCLUSÕES	104
5.1	PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA.....	106
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108
	ANEXO	116

ESTRUTURA DA TESE

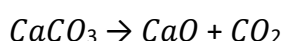
A presente tese está estruturada em cinco capítulos, organizados de forma a apresentar, de maneira sequencial e lógica, os fundamentos teóricos, os procedimentos experimentais, os resultados obtidos e as conclusões da pesquisa.

- **Capítulo 1** – Introdução apresenta a contextualização do tema, a justificativa da pesquisa e os objetivos geral e específicos, definindo o escopo do estudo e sua relevância no contexto dos materiais geopoliméricos.
- **Capítulo 2** – Fundamentação Teórica aborda os principais conceitos relacionados aos geopolímeros, incluindo seu histórico, os mecanismos de reação alcalina, os materiais constituintes, com ênfase no metacaulim, além do comportamento no estado fresco e endurecido e aspectos relacionados à durabilidade.
- **Capítulo 3** – Materiais e Métodos descreve os materiais utilizados, os procedimentos de síntese das pastas geopoliméricas e os métodos empregados na caracterização no estado fresco e endurecido. São apresentados os ensaios realizados, incluindo mini-slump, tempo de pega, calorimetria, FTIR, Raman, MEV, DRX, absorção por capilaridade, densidade, porosidade, resistência à compressão, BET/BJH e porosimetria de mercúrio.
- **Capítulo 4** – Resultados e Discussão apresenta e analisa os resultados obtidos nos ensaios realizados, correlacionando o comportamento físico, mecânico e microestrutural das pastas geopoliméricas. São discutidos os efeitos da composição e da evolução temporal na formação da matriz geopolimérica, incluindo análises integradas da estrutura porosa, resistência mecânica e retração.
- **Capítulo 5** – Conclusões apresenta as conclusões gerais da pesquisa, destacando os principais resultados alcançados, as contribuições científicas do estudo e as sugestões para trabalhos futuros.

1 INTRODUÇÃO

O consumo e a produção de cimento têm sido associados à dinâmica econômica e ao nível de atividade construtiva dos países, sendo frequentemente utilizados como indicadores indiretos de desenvolvimento e expansão da infraestrutura. Nesse contexto, a elevada dependência do cimento Portland reforça a relevância de pesquisas voltadas a materiais alternativos, como os geopolímeros, que buscam reduzir impactos ambientais sem comprometer o desempenho técnico associado ao crescimento econômico (POUDYAL et al., 2025). Somente no Brasil, em 2024, o consumo de cimento Portland totalizou cerca de 64,7–64,8 milhões de toneladas, um crescimento de aproximadamente 4,0% em relação a 2023, segundo o relatório anual do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2025), impulsionado pelo aquecimento do mercado imobiliário e pela retomada das obras do programa Minha Casa, Minha Vida.

A fabricação de cimento Portland causa um impacto ambiental significativo devido ao alto consumo de energia e recursos naturais, além da emissão de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono (CO_2) (AMRAN et al., 2020). O principal responsável pela emissão de CO_2 no processo de produção é a descarbonatação do carbonato de cálcio, proveniente do calcário, conforme mostrado na Equação 1, além da queima de combustíveis fósseis necessária para alcançar as altas temperaturas exigidas no processo de clínquerização.



Equação 1

Assim, para cada tonelada de CaCO_3 calcinado, são produzidos cerca de 560 kg de CaO e 440 kg de CO_2 . A reação química da calcinação é responsável por aproximadamente 50% das emissões de CO_2 no processo de fabricação do clínquer, enquanto o restante vem do consumo energético (GARTNER e MACPHEE, 2011). Dados recentes mostram que a produção global de cimento tradicional permanece elevada, com mais de 4 bilhões de toneladas produzidas anualmente, e a indústria de cimento responde por aproximadamente 7% a 8% das emissões globais de dióxido de carbono, refletindo sua intensa atividade industrial e impacto ambiental. Estimativas setoriais indicam que, em 2025, a produção mundial de cimento manteve-se na ordem de 4,0 a 4,2 bilhões de toneladas, refletindo a continuidade da elevada demanda por infraestrutura em escala global. Nesse mesmo período, a indústria

cimenteira foi responsável por emissões aproximadas de 1,6 bilhão de toneladas de CO₂ (STATISTA, 2025; WORLD CEMENT ASSOCIATION, 2025).

Além disso, a mineração das fontes de matérias-primas, como, rocha extraída, usada na produção desses ligantes, não é ambientalmente atrativa ou sustentável. Portanto, ligantes alternativos baseados em materiais mais sustentáveis devem ser usados em vez de ligantes cimentícios convencionais, como os geopolímeros. Geopolímeros são ligantes inorgânicos obtidos em temperatura ambiente ou baixas temperaturas e são sintetizados pela combinação de materiais pozolânicos naturais e aluminossilicatos amorfos, como cinza de carvão e metacaulim, com reagentes alcalinos (KIM; LEE, 2020). A estrutura de um geopolímero é composta de tetraedros de sílica desordenadamente unidos, com parte dos cátions Si⁴⁺ substituídos por Al³⁺, e um desequilíbrio de carga decorrente dessas substituições de cátions é compensado por metais alcalinos ou alcalino terrosos contidos em reagentes alcalinos (MACKENZIE; WELTER, 2014). Quando comparados ao cimento Portland, os geopolímeros são conhecidos por exibir melhores propriedades mecânicas, como resistência à compressão inicial superior, resistência térmica e permeabilidade à água, bem como boas características químicas, como resistência a ácidos e imobilização de elementos tóxicos (BAKHAREV, 2005; LEE *et al.*, 2016a).

Além disso, como as matérias-primas dos geopolímeros são frequentemente subprodutos de outros processos industriais (por exemplo, cinzas volantes, escória de alto-forno), seu uso promove práticas mais sustentáveis na indústria da construção tanto em termos de custos (redução de até 30%) quanto de emissões de gases de efeito estufa (reduções de até 80%) (STAFFORD *et al.*, 2016). Estudos anteriores relatam que geopolímeros baseados em metacaulim, cinza leve e outros materiais contribuíram para o aumento da resistência à compressão, melhoria das propriedades hidráulicas e térmicas, resistência a ácidos e resistência à corrosão por sulfato do concreto, bem como misturas de solo. Resistências à compressão de mais de 65 MPa foram relatadas por reação alcalina de cinzas volantes de classe F usando hidróxido de sódio (12 M) e soluções de silicato de sódio por cura a 85 °C por 24 horas (STAFFORD *et al.*, 2016).

A dissolução do material fonte de aluminossilicato por hidrólise causada pelo reagente alcalino produz espécies de aluminato e silicato, e é geralmente explicada como o mecanismo responsável pela transformação das partículas de aluminossilicato durante a geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2007). Após a dissolução, as espécies são incorporadas à

fase aquosa que reage com os silicatos da solução alcalina. Os aluminossilicatos amorfos são dissolvidos rapidamente em pH mais elevado, resultando em solução de aluminossilicato altamente saturada. Isso resulta na formação de uma estrutura do tipo gel e, devido à condensação, grandes redes são formadas por oligômeros no estágio aquoso. Esse processo resulta na liberação de água que auxilia na formação de um gel hidratado.

Esta estrutura de gel é denominada bifásica, com o ligante aluminossilicato e a água como as duas fases. O tempo de conversão entre a solução aquosa supersaturada de aluminossilicato em gel depende da composição do material de origem, da concentração da solução alcalina e das condições de síntese. Após o processo de gelificação, o sistema continua se reorganizando conforme as ligações da rede de gel aumentam, resultando na rede tridimensional de aluminossilicato comumente conhecida como geopolímero. A fase de nucleação do material aluminossilicato e a formação de espécies poliméricas depende principalmente dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos (por exemplo, condições de síntese como temperatura e mistura) e explica as duas primeiras etapas propostas por Glukhovsky (1959). O crescimento é a fase durante a qual os núcleos atingem um tamanho crítico e os cristais começam a amadurecer. Esses processos de desenvolvimento e reorganização das ligações de aluminossilicato determinam as características da microestrutura, o tamanho dos poros e a distribuição do material, que são cruciais na determinação de muitas propriedades físicas e químicas dos materiais geopoliméricos (DUXSON *et al.*, 2007).

Em comparação ao cimento Portland, o endurecimento (cura) dos geopolímeros é obtido pela polimerização de espécies de aluminato e silicato. Os geopolímeros são curados em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas, mas levam mais tempo para atingir a pega final do que o cimento Portland (AGGOUN *et al.*, 2008a). A cura inicial de geopolímeros à base de cinzas volantes ocorre em menos de um dia em temperatura ambiente, enquanto geopolímeros à base de metacaulim têm cura final em cerca de um dia, em temperatura ambiente (PALARETI *et al.*, 2016; NATH; SARKER; RANGAN, 2015).

Várias tentativas foram feitas para reduzir o tempo de cura dos geopolímeros, por exemplo, aumentando a temperatura de cura (MO *et al.*, 2014)(MEHTA; SIDDIQUE, 2017), usando matérias-primas com maior teor de CaO (DIAZ; ALLOUCHE; EKLUND, 2010), ou adicionando vários compostos, como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Entre todos os métodos descritos, o mais simples é o aumento da temperatura de cura. No entanto, a alta temperatura de cura e a cura

rápida resultante podem levar a uma diminuição na densidade aparente e na resistência à compressão do geopolímero, e esta abordagem não é aplicável em ambientes onde a temperatura não pode ser controlada. Alternativamente, é possível produzir geopolímeros a partir de matérias-primas com alto teor de CaO. Estudos relataram que esta abordagem pode reduzir o tempo de pega porque o gel C-(A)-S-H é gerado junto com o geopolímero.

Apesar desta abordagem ser rápida, é necessário encontrar maneiras de melhorar a trabalhabilidade do composto. Além disso, é difícil controlar o tempo de cura. Desta forma, o uso de aditivos é uma abordagem mais prática para o controle do tempo de cura. A adição de compostos com Ca^{2+} em geopolímeros pode promover uma cura rápida e melhorar sua resistência à compressão. No entanto, o mecanismo de reação e os produtos finais da reação associados a esta abordagem não foram totalmente identificados, sendo objeto de estudo. Assim, a fabricação de cimentos geopoliméricos depende dos tipos de matérias-primas, proporções de mistura, reagentes alcalinos e condições de cura.

Segundo Provis (2017), este tipo de matriz possui boa durabilidade ao ataque ácido e a ambientes ricos em sulfatos. Já para Lahoti *et al.* (2018), este tipo de ligante possui elevada estabilidade às altas temperaturas, não sofrendo decomposição de suas fases aglutinantes como ocorre com a pasta de cimento Portland.

Entretanto, os estudos que abordam a durabilidade deste tipo de matriz, mais especificamente com relação à carbonatação, são recentes e, muitas vezes, falta consenso da literatura, principalmente pela diversidade de precursores utilizados, o que torna o mercado resistente à sua utilização, sendo essencial o desenvolvimento de pesquisas neste tema. Assim, este material necessita de maior aprofundamento científico para que se definam parâmetros de vida útil e durabilidade.

Embora os geopolímeros apresentem elevadas resistências mecânicas e boa estabilidade química em idades iniciais, seu comportamento em longo prazo ainda não é completamente compreendido, especialmente em sistemas curados à temperatura ambiente. Estudos recentes indicam que alterações microestruturais podem ocorrer ao longo do envelhecimento do material, influenciando parâmetros como porosidade, absorção de água, retração e resistência mecânica. Entretanto, os mecanismos responsáveis por essas transformações e seus impactos sobre a durabilidade ainda permanecem pouco esclarecidos para diversos sistemas geopoliméricos.

A avaliação da durabilidade requer não apenas a caracterização mecânica do material, mas também o monitoramento da sua evolução microestrutural ao longo do tempo. Técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET/BJH), porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), absorção de água por capilaridade e resistência à compressão constituem ferramentas fundamentais para compreender a relação entre estrutura interna, transporte de fluidos e desempenho mecânico em idades avançadas de cura.

Nesse contexto, a presente pesquisa buscou o desenvolvimento, por planejamento de misturas, de um sistema de cinco amostras de pastas geopoliméricas, obtidas a partir de metacaulim, verificando seu desempenho físico e mecânico, além de características próprias a serem avaliadas para estimativa de sua durabilidade. Para isso, é apresentada uma breve revisão de literatura sobre o tema, além dos métodos empregados na caracterização dos materiais (reagentes alcalinos e precursores) e das pastas produzidas, e por fim, a evolução da microestrutura ao longo de 12 meses.

Diferentemente de grande parte dos estudos reportados na literatura, esta tese investiga um sistema geopolimérico metacaulim–NaOH–Na₂SiO₃ curado à temperatura ambiente, desenvolvido sem adição externa de água livre, utilizando exclusivamente a água presente nos reagentes alcalinos comerciais. O sistema foi formulado a partir de um precursor de elevada pureza (~99% de SiO₂ + Al₂O₃), permitindo maior controle das variáveis associadas à reação de geopolimerização e à evolução microestrutural do material ao longo do tempo.

Embora diversos trabalhos relatem elevadas resistências mecânicas em idades iniciais para geopolímeros à base de metacaulim, ainda são limitados os estudos que investigam o comportamento microestrutural e a estabilidade mecânica em longos períodos de cura sob condições ambientais. Nesse contexto, esta pesquisa buscou estabelecer correlações entre composição química, evolução da porosidade conectada, presença de quartzo residual e perda tardia de resistência mecânica ao longo de 12 meses de cura.

Os resultados obtidos evidenciaram que determinadas composições apresentaram aumento da porosidade aparente, intensificação da absorção capilar e redução da resistência à compressão em idades avançadas, indicando que o desempenho inicial elevado não garante, necessariamente, estabilidade microestrutural a longo prazo. Dessa forma, o trabalho contribui para o avanço da compreensão sobre os mecanismos associados

à durabilidade de geopolímeros curados em temperatura ambiente, especialmente em sistemas formulados sem adição externa de água.

Nesse contexto, a presente pesquisa também se alinha aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas, especialmente aos ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ODS 11 (Cidades e Comunidades Sustentáveis), ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao propor o desenvolvimento e a avaliação de materiais cimentícios alternativos com potencial de redução de impactos ambientais e aumento da durabilidade das construções.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos dessa pesquisa estão divididos em geral e específico, como descritos na sequência:

1.1.1 Objetivo geral

Propor os mecanismos microestruturais de durabilidade em pastas geopoliméricas do sistema metacaulim–NaOH–Na₂SiO₃ curadas em temperatura ambiente, estabelecendo relações qualitativas entre composição, evolução da porosidade e durabilidade.

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo proposto, foi necessário:

Identificar quais fases residuais cristalinas atuam como descontinuidades na matriz amorfa e favorecem a microfissuração em idades avançadas de cura.

Quantificar a correlação entre o aumento da porosidade aparente e da absorção capilar com a redução da resistência à compressão observada aos 12 meses de idade.

Determinar a influência da relação entre o reagente alcalino (NaOH/Na₂SiO₃) e o precursor (metacaulim) na cinética de geopolimerização e na estabilidade dimensional das pastas ao longo do tempo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção é feito um levantamento histórico dos geopolímeros, bem como sua conceituação e os materiais utilizados para sua produção. Além disso, é feita uma breve revisão do seu comportamento mecânico e durabilidade.

2.1 GEOPOLÍMEROS – UM BREVE HISTÓRICO

Historicamente, a obtenção de um material semelhante em resistência e endurecimento às argamassas de cimento Portland, por meio de uma reação alcalina com um precursor sólido contendo alumina e sílica teve seus primeiros documentos publicados em meados do século XX, em países como Alemanha, Bélgica, antiga União Soviética (URSS) e Espanha e, mais recentemente, Austrália (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Segundo Shi, Krivenko e Roy (2006), os primeiros estudos sobre ligantes alcali-ativados foram desenvolvidos por Kuhl (1930), Chassevent (1937) e Purdon (1940), e a avaliação embasou-se na reação alcalina de escórias granuladas de alto forno utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como reagentes alcalinos.

Mais tarde, em 1957, o pesquisador ucraniano Victor Glukhovsky desenvolveu ligantes utilizando precursores de aluminossilicatos com baixo teor de cálcio ou isentos de cálcio, reagidos por soluções alcalinas contendo metais alcalinos. Ele denominou os ligantes de "soil cements" (cimentos de solo) e os concretos correspondentes de "soil silicates" (silicatos de solo) (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Em meados de 1979, o pesquisador francês Joseph Davidovits, desenvolveu um material reagido por álcalis utilizando materiais naturais ricos em silício e alumínio, como caulim, por reação em solução alcalina, cujos produtos batizou de "geopolímeros", pois são obtidos por uma reação de polimerização semelhante à que dá origem aos materiais poliméricos (MARVILA; AZEVEDO; VIEIRA, 2021; GARCÍA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

O químico Joseph Davidovits observou que este produto promovia a transformação de um material amorfo em uma estrutura sílico-aluminosa semicristalina e tridimensional. Na indústria da construção civil, os ligantes geopoliméricos são utilizados na fabricação de argamassas (LATELLA *et al.*, 2008; ALONSO *et al.*, 2017; ONUAGULUCHI *et al.*, 2017) e concretos (RYU *et al.*, 2013).

Os materiais álcali-ativados (MAA) são obtidos a partir da reação entre dois componentes básicos, o reagente alcalino e o precursor. Os reagentes são compostos por um metal alcalino, como sódio e potássio, na forma de hidróxidos, silicatos, carbonatos, entre outros (TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2017). Já em relação aos precursores, os principais utilizados para produzir estes ligantes álcali-ativados são o metacaulim, escórias de alto forno, resíduos cerâmicos e cinzas volantes (PROVIS E BERNAL, 2014). Quando misturados com soluções alcalinas esses materiais solidificam, resultando em um material com excelentes propriedades de ligação por causa das reações de endurecimento devido à alta alcalinidade manifestada pelo pH elevado, com valores próximos ao limite da escala convencional (pH ~ 14) (GARCIA LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015; PROVIS E BERNAL, 2014).

Os ligantes álcali-ativados são primariamente classificados como sendo derivados de precursores com baixo teor de cálcio e precursores com alto teor de cálcio (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Os nomeados como geopolímeros configuram os sistemas com baixo teor de cálcio, com a predominância de SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto os denominados de cimentos álcali-ativados fazem parte dos precursores ricos em CaO (LECOMTE *et al.*, 2006). Segundo Marvila *et al.* (2021), os principais precursores utilizados na reação alcalina para a produção de geopolímeros, são metacaulim e cinzas volantes devido ao baixo teor de cálcio.

Mohajerani *et al.* (2019) descrevem que tanto os geopolímeros quanto os ligantes álcali-ativados podem reduzir os impactos ambientais, ou seja, diminuir as emissões de CO_2 em até 80% em comparação com o cimento Portland, e ao mesmo tempo apresentando um desempenho mecânico comparável.

2.2 CONCEITO DE GEOPOLÍMERO

Atualmente, os ligantes obtidos por reação alcalina estão sendo amplamente estudados em diversas aplicações como em cerâmicas de porosidade aberta (CILLA, COLOMBO e MORELLI, 2014), argamassas (LATELLA *et al.*, 2008; ALONSO *et al.*, 2017; ONUAGULUCHI, *et al.*, 2017), concretos (RYU *et al.*, 2013), peças pré-fabricadas (PROVIS, 2017; SINGH *et al.*, 2015), reparos dentários (MARTINS, 2013), entre outros.

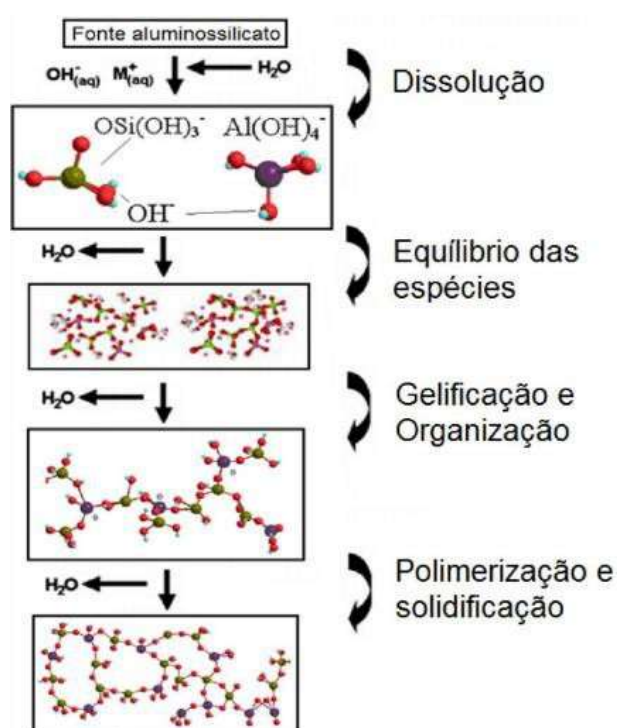
O geopolímero é um composto formado por uma fonte amorfa de SiO_2 e Al_2O_3 e uma solução alcalina reativa em formulações pré-determinadas. São materiais poliméricos inorgânicos com composição química semelhante às zeólitas, porém com microestrutura

mista (amorfa à semicristalina). Foram então denominados “geopolímeros”, “geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos e “polímero” baseado na química dos sílico-aluminatos (BUCHWALD; DOMBROWSKI; WEIL, 2007).

O principal critério para o desenvolvimento de geopolímeros estáveis é que os materiais precursores devem ser altamente amorfos e possuir suficiente conteúdo de sílica reativa, fácil poder de liberação do alumínio e baixa demanda de água (SINGH *et al.*, 2015).

Até o presente momento, a reação exata de geopolimerização não é totalmente compreendida (YUN-MING *et al.*, 2016). No entanto, a maioria dos pesquisadores concorda que a formação de geopolímeros ocorre segundo o modelo conceitual de Glukhovsky, que é dividido em três etapas básicas: dissolução-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização (LONGHI, 2015), conforme Figura 1.

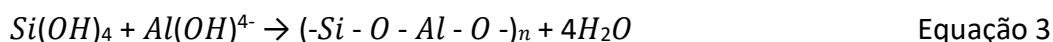
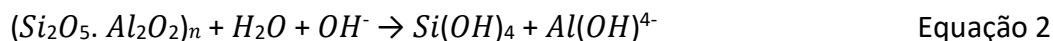
Figura 1 - Modelo conceitual de geopolimerização elaborado por Glukhovsky em 1959



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

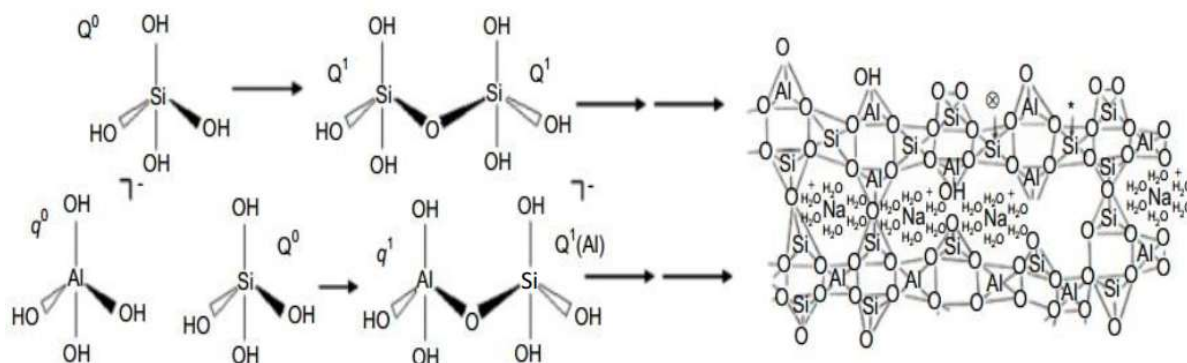
A polimerização ocorre quando os aluminossilicatos reativos são rapidamente dissolvidos e liberam unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$ na solução (primeira etapa), sendo esta dissolução dos aluminossilicatos potencializada com o aumento do pH, conforme demonstrado na Figura 5. As unidades tetraédricas são ligadas ao precursor polimérico,

compartilhando átomos de oxigênio e formando, assim, ligações de Si-O-Al-O poliméricas, conforme as Equações 2 e 3 (SINGH *et al.*, 2015).



A presença de aluminossilicatos dissolvidos na solução resultará na formação de um gel (condensação, segunda etapa), que posteriormente formará ligações em rede, resultando na formação de estruturas bi e tridimensionais via ligações de hidrogênio (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010). Essas ligações acabam por liberar água, justificando a classificação dos geopolímeros como polímeros formados por policondensação (Figura 2).

Figura 2 - Representação esquemática da condensação de monômeros em solução para produção de ligações bidimensionais e tridimensionais

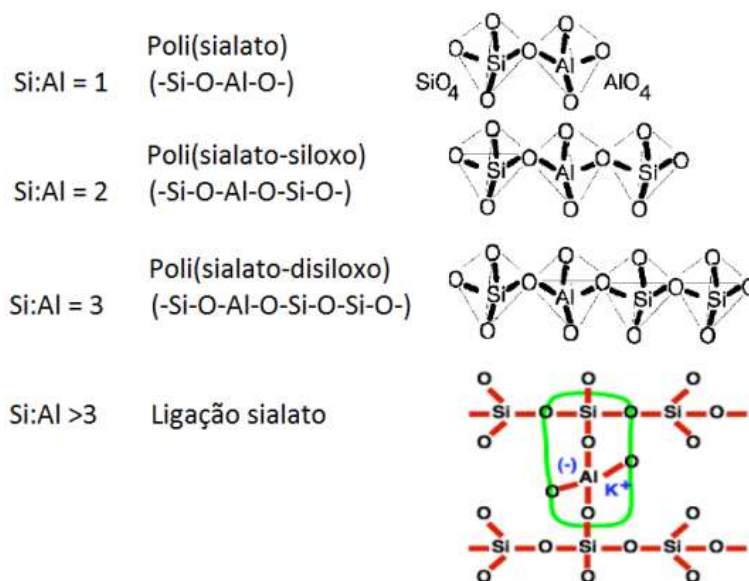


Fonte: SHARP, MACPHEE e GARTNER (2010).

A última etapa, que se refere à solidificação ou cristalização, ocorre com a formação de produtos similares às zeólitas, a partir da evaporação da água. Duxson *et al.* (2005) afirmam que o endurecimento só ocorre quando o gel formado é completamente condensado, apresentando porosidade distribuída e uniforme.

A terminologia proposta para a estrutura do geopolímero os classifica em três formas básicas, a depender das suas relações Si/Al: poli(sialato), poli(sialato-siloxo) e o poli(sialato-disiloxo) (YUN-MING *et al.*, 2016), conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Estruturas dos geopolímeros de acordo com suas relações Si/Al.



Fonte: Adaptado de YUN-MING *et al.* (2016).

Yun-ming *et al.* (2016) resumiram os precursores utilizados, relações molares e seus resultados de resistência mecânica, obtidos por diversos pesquisadores, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo dos índices molares de óxidos encontrados na literatura

Pesquisadores	Material precursor	Reações molares			Resistência à compressão (MPa)
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	
De Silva <i>et al.</i>	Metacaulim	3 - 3,81	1,00	13,60	22,0 (3 dias)
Fletcher <i>et al.</i>	Metacaulim	16,00	5,00	10,80	10,9 (1 dia)
Steveson and Sagoe-Crentsil	Metacaulim	3,90	1,20	12,00	47,0 (2h)
Lizcano <i>et al.</i>	Metacaulim	3,00	1,00	10,00	34,0 (1 dia)
Kong <i>et al.</i>	Metacaulim	3,08	0,42	-	45,0 (3 dias)
Rowles and O'Connor	Metacaulim	5,00	1,29	18,01	64,0 (7 dias)
Subaer and van Riessen	Metacaulim	3,00	0,60	10,00	86,0 (7 dias)
Kani and Allahverdi	Pozolana natural	6,00	0,92	8,50	45,0 (28 dias)
Latella <i>et al.</i>	Metacaulim	4,00	1,00	7,20	70,0 (10 dias)
Yunsheng <i>et al.</i>	Metacaulim	5,50	1,00	7,00	34,9 (28 dias)
Barbosa <i>et al.</i>	Metacaulim	3,30	0,83	10,00	49,0 (3 dias)
Heah <i>et al.</i>	Caulim	3,28	0,92	14,61	6,0 (180 dias)
Kamalloo <i>et al.</i>	Metacaulim	3,6 - 3,8	1 - 1,20	10/nov	80,0 (7 dias)

Fonte: Adaptado de Yun-Ming *et al.* (2016).

Como pode ser observado na Tabela 1, as relações molares dos óxidos de silício/alumínio e sódio/alumínio governam a reação de geopolimerização, sendo o comportamento mecânico fortemente influenciado por estas relações molares. Segundo Cilla, Colombo e Morelli (2014), os geopolímeros podem ter aplicações em diversos setores industriais, a depender da razão atômica Si/Al. Duxson *et al.* (2005) verificaram que a reação de metacaulim com relações Si/Al inferiores a 1,4 geravam pastas com grande porosidade interconectada, enquanto relações superiores a 1,65 apresentaram pequenos poros distribuídos.

Em um sistema geopolimérico, o sódio (Na) é advindo das soluções alcalinas (hidróxidos e silicatos alcalinos), o silício (Si) vem dos precursores e das soluções de silicatos, enquanto o alumínio (Al) é proveniente exclusivamente dos materiais precursores (YUN-MING *et al.*, 2016).

Outro fator importante é a cura, influenciada pela temperatura e pela umidade. A temperatura é fundamental para acelerar as reações de dissolução dos aluminatos e dos silicatos e, conseqüentemente, prover incrementos à resistência mecânica em curtos períodos de tempo (RODRÍGUES, 2012). Uma elevada umidade evita a perda de água, enquanto as reações ainda estão por ocorrer.

Davidovits (2011) recomenda uma temperatura de cura entre 30 e 90 °C, por um período mínimo de 6 horas e máximo de 96 horas. Granizo, Palomo e Fernandez Jimenez (2014) estudaram a cura de geopolímeros entre as temperaturas de 25 e 85 °C, concluindo que a temperatura mais alta conferiu maior grau de reação e, portanto, melhor dissolução de aluminossilicatos nas primeiras idades de cura. Já Criado, Palomo e Fernandez-Jimenez (2005) verificaram o aumento no desempenho mecânico em amostras curadas com umidade superior a 90% se comparadas a amostras curadas com umidade entre 40% e 50%.

2.3 ÁLCALI-REAÇÃO

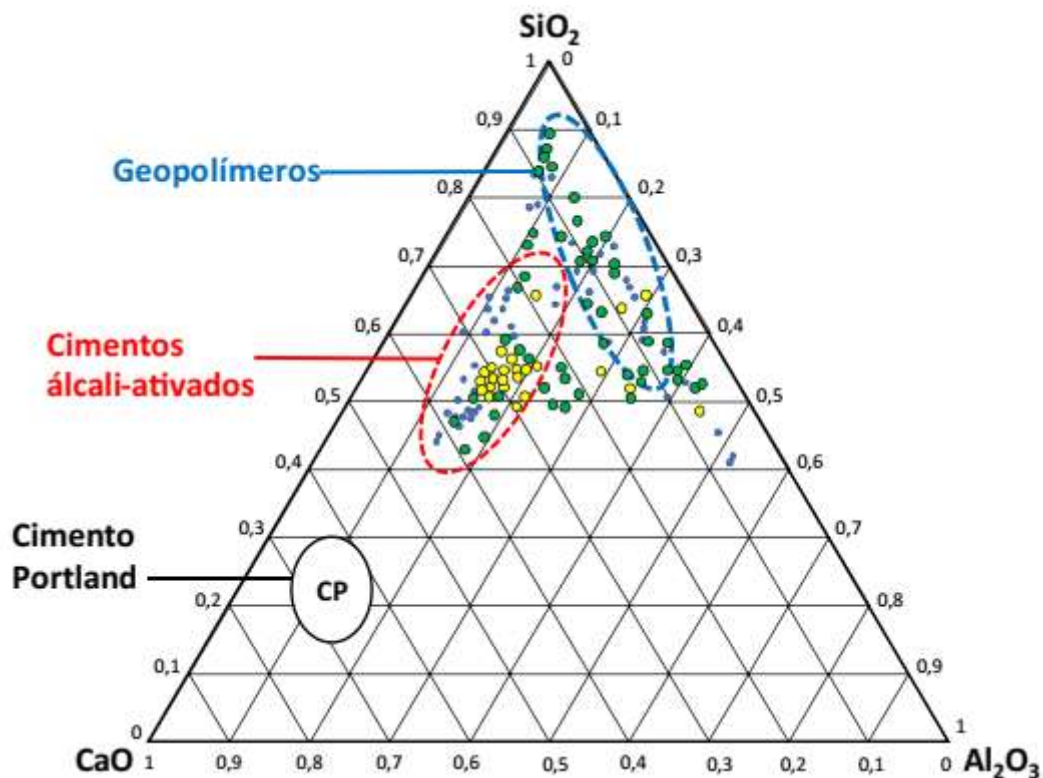
A álcali-reação nada mais é do que a formação de ligantes por meio da mistura de materiais ricos em sílica, alumina e/ou cálcio (metacaulim, sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante ou cinzas do bagaço de cana, por exemplo) com soluções alcalinas (hidróxido de

sódio, hidróxido de potássio, silicatos, entre outros). Há diversas nomenclaturas relativas aos materiais obtidos por reação alcalina, tais como: cerâmica alcalina, cimento ativado alcalinamente, concreto de polímero inorgânico, geocimento, geopolímero, entre outros (SEVERO *et al.*, 2013).

De maneira geral, o ligante obtido por álcali-reação é um material que pode ser dividido em dois componentes. O primeiro se trata de um material pulverulento, rico em aluminossilicatos, que pode ser definido como precursor e o segundo componente se refere ao reagente, que é uma solução alcalina aquosa de elevado pH (LONGHI, 2015). A composição química e a natureza do precursor são determinantes nas propriedades do ligante obtido, assim como a correta formulação da solução, sendo estas escolhas relativas à aplicação do produto final. Desta forma, Duxson *et al.* (2006) avaliam que os cimentos álcali-reagidos, quando bem formulados, podem formar concretos com propriedades químicas e mecânicas superiores aos concretos com cimento Portland.

Os ligantes obtidos por reação alcalina podem ser divididos em duas categorias: i) a primeira abrange os cimentos álcali-ativados, compostos por precursores com a presença de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , sendo ricos neste último e; ii) a segunda categoria, denominada geopolímero, abrange precursores cuja composição é essencialmente formada por aluminossilicatos e possuem um baixo teor de CaO (PROVIS, 2014). A Figura 4 apresenta uma classificação dos ligantes de acordo com seu conteúdo de CaO , Al_2O_3 e SiO_2 .

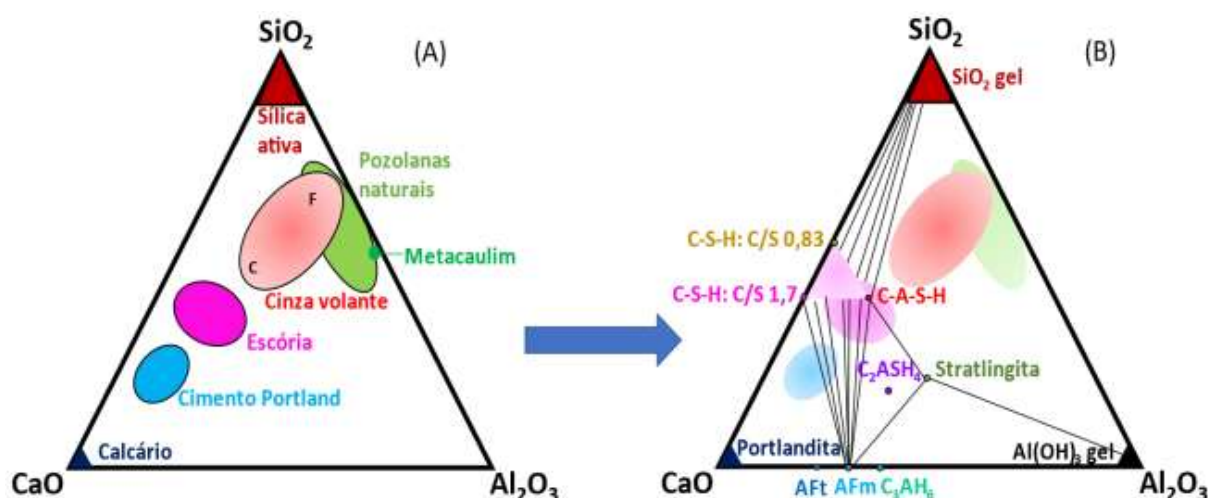
Figura 4 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de CaO, Al₂O₃ e SiO₂



Fonte: Adaptado de PROVIS e BERNAL (2014).

Para Provis (2014), a concentração do agente alcalino varia de acordo com a categoria do ligante; os geopolímeros são mais eficientes em concentrações altas (10 a 14 molares), enquanto os ligantes ricos em cálcio são mais reativos em concentrações mais baixas (6 a 8 molares). Outra particularidade dos ligantes álcali-ativados é pertinente aos seus produtos de reação. Na Figura 3 pode-se observar o diagrama ternário para o sistema CaO, SiO₂ e Al₂O₃, descrito por Scrivener e Nonat (2011). Na Figura 5A situam-se os materiais precursores e na Figura 5B alguns produtos formados pela hidratação do cimento Portland e de materiais suplementares utilizados em ligantes geopoliméricos.

Figura 5 - Diagramas ternários (A) dos materiais cimentícios e; (B) das fases hidratadas para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



Fonte: Adaptado de SCRIVENER e NONAT (2011).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é a principal fase formada na hidratação do cimento Portland. Por apresentar um teor considerável de alumina, a escória, utilizada em cimentos Portland dos tipos CP II-E e CP III, quando em contato com a portlandita gerada na hidratação, forma o sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H). O uso de materiais que possuem teores de alumina superiores aos de óxido de cálcio (CaO), tais como metacaulim (MK) e cinza volante (CV), reduz a quantidade dos produtos hidratados com cal (CaO) e aumenta a formação de produtos com sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) (LONGHI, 2015).

Analisando o diagrama para estes materiais, observa-se que se existir algum álcali “N” (por exemplo, Na^+ ou K^+) durante a reação dos mesmos, o produto formado será um aluminossilicato alcalino nanocristalino (erroneamente denominado como N-A-S-H), no caso de geopolímeros (aluminossilicatos), e N-C-A-S-H, no caso de precursor rico em cálcio (SINGH *et al.*, 2015). De acordo com Provis (2014), o gel N-C-A-S-H, formado em precursores ricos em Ca é bastante desordenado, o que também foi evidenciado por Juenger *et al.* (2011), que utilizaram materiais com gel aluminossilicato ou gel geopolimérico, tornando as técnicas baseadas em difração insuficientes para a análise de materiais álcali-ativados, sendo necessário, assim, o emprego de técnicas complementares, como análises térmicas (TG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de estado sólido ($^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ MAS-NMR).

2.3.1 Natureza da fase ligante em geopolímeros

A fase ligante dos geopolímeros é frequentemente descrita na literatura como N-A-S-H (representando um hidrato de aluminossilicato de sódio), em referência à matriz amorfa formada durante a reação alcalina de precursores aluminossilicáticos. Contudo, essa nomenclatura pode induzir analogia direta com os produtos hidratados do cimento Portland, o que não representa a natureza química desses materiais (DAVIDOVITS, 2020).

Segundo Davidovits, os geopolímeros devem ser compreendidos como polímeros inorgânicos tridimensionais, constituídos por ligações Si–O–Al, organizadas em uma rede amorfa resultante da policondensação de espécies dissolvidas em meio alcalino. Nessa abordagem, a água não atua como componente estrutural permanente da matriz, mas está associada a processos físicos, como adsorção e liberação ao longo da evolução do material (DAVIDOVITS, 2020). Ou seja, a água não forma um hidrato de aluminossilicato de sódio, e a denominação N-A-S-H é incorreta.

Em trabalhos mais recentes, apresentados no Geopolymer Camp 2024 e aprofundados em Davidovits (2025), esse modelo foi expandido para uma interpretação em escala nanométrica, na qual a matriz geopolimérica é descrita como uma aluminossilicato de sódio nanoestruturado, formada por agregados de nanopartículas resultantes da policondensação. Esse modelo, denominado “química nano-molecular dos geopolímeros”, introduz o conceito de “micelas geopoliméricas”, no qual unidades nanoestruturadas se organizam e evoluem ao longo do tempo, conferindo as propriedades físicas e mecânicas ao material (DAVIDOVITS, 2024; DAVIDOVITS, 2025).

Dessa forma, a fase ligante dos geopolímeros pode ser mais adequadamente interpretada como uma aluminossilicato de sódio nanoestruturado amorfa, cuja organização de curto alcance é responsável pelo desempenho do material. Tal interpretação é compatível com os resultados experimentais obtidos por técnicas como difração de raios X, espectroscopia vibracional e microscopia eletrônica, que evidenciam a predominância de fases amorfas e a evolução microestrutural ao longo do tempo de cura.

Assim, no presente trabalho, adota-se preferencialmente a expressão aluminossilicato de sódio nanoestruturado para descrever a fase ligante das pastas geopoliméricas, ainda que o termo N-A-S-H seja eventualmente mencionado para fins de alinhamento com a literatura consolidada. Além disso, o termo ‘ativação alcalina’,

frequentemente utilizado na literatura de geopolímeros foi substituído por reação alcalina, pois a ativação ocorre somente na etapa de calcinação do caulim, no caso desta tese (DAVIDOVITS, 2024; DAVIDOVITS, 2025). O uso de reagentes alcalinos (não sendo correto o termo 'ativadores'), resulta nas reações de geopolimerização mostradas na Figura 1.

2.3.2 Matérias-primas

Para obter o geopolímero são necessários materiais aluminossilicatos amorfos, conhecidos como precursores, juntamente com uma solução alcalina, denominada solução reagente. Entre os precursores amplamente utilizados destaca-se o metacaulim e subprodutos industriais, como cinzas volantes e escórias de alto-forno (AHMAD *et al.*, 2021; DAVIDOVITS, 2011; MEHTA, 2018; PROVIS; BERNAL, 2014). Além destes, outros materiais com características pozolânicas, fontes de aluminossilicatos, como resíduos agrícolas e da mineração, têm sido amplamente empregados como matérias-primas sólidas na produção de geopolímeros (AHMAD *et al.*, 2021; DUXSON *et al.*, 2007). Diferenças notáveis em propriedades estruturais, mecânicas e físicas foram observadas em ligantes com precursores de diversas origens, refletindo as variações químicas e físicas entre esses precursores, assim como as influências de diferentes concentrações e composições de reagentes (ISMAIL *et al.*, 2014).

Os reagentes alcalinos convencionais utilizados em sistemas geopoliméricos incluem hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio (Na_2SiO_3) e silicato de potássio (K_2SiO_3) (AHMAD *et al.*, 2021; DUXSON *et al.*, 2007).

O aprimoramento das características do geopolímero é alcançado por meio de uma criteriosa escolha de matérias-primas, uma composição otimizada e uma estratégia de processamento ajustada para otimizar sua aplicação específica (AHMAD *et al.*, 2021).

2.3.3 Precursores

Precursor refere-se aos materiais de partida, geralmente ricos em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que reagem na presença de um reagente alcalino para formar a matriz de geopolímero. Teoricamente, qualquer material que contém alumínio e silício em sua composição pode ser fonte sólida de aluminossilicato para a geopolimerização. Os minerais

aluminossilicatos, que consistem de Al, Si e O, compõem mais de 75% da crosta terrestre, e são os mais abundantes. Certamente são a maior fonte existente no mundo (XU, 2022; XU et al., 2022).

Esses precursores são as fontes de silício e alumínio essenciais para o desenvolvimento da estrutura polimérica de ligações entre Si-O e Al-O, que conferem alta resistência e durabilidade aos geopolímeros. Existem parâmetros que precisam ser analisados na escolha da matéria-prima para produção dos geopolímeros, e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas. Alguns estudos demonstraram que alterações nas quantidades de Si e Al afetam significativamente as propriedades dos geopolímeros. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas em uma reação alcalina é importante, principalmente para determinação das composições para alcançar as propriedades desejadas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2015).

O metacaulim é um material pozolânico amorfo (de estrutura desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 e 850 °C e moagem de argilas caulínicas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (Cunha et al., 2019).

Ao utilizar o metacaulim como fonte de aluminossilicatos, o geopolímero resultante é um material menos impuro e de mais fácil caracterização. São considerados "sistema-modelo", sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização (DUXSON *et al.*, 2015).

2.3.4 Metacaulim

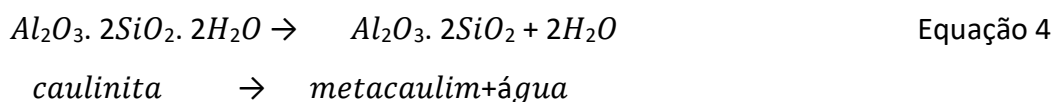
O metacaulim é um material obtido pela calcinação do caulim em temperaturas entre 600-900 °C para a remoção do grupo hidroxila (OH) (VICENTINI *et al.*, 2016; ELICHEQUESADA *et al.*, 2021). Durante o processo de calcinação as folhas octaédricas da estrutura sofrem um colapso produzido pela modificação das ligações químicas no alumínio,

que fica então tetra coordenado, pois se encontrava ligado aos grupos OH. Assim, o metacaulim se torna um material amorfo e com alta reatividade (HILDEBRANDO *et al.*, 2012).

O metacaulim é uma ótima fonte de SiO₂ e Al₂O₃, reativo, podendo ser usado para a compreensão dos fundamentos da geopolimerização (DE SILVA *et al.*, 2007). Em contrapartida, Catauro *et al.* (2017) indicam que essa reatividade do metacaulim é variável pela natureza e origem do caulim, e que inclusive a presença de impurezas pode influenciar o desempenho mecânico da matriz.

Frequentemente materiais residuais são adicionados ao metacaulim para a sua ativação térmica, considerando o consumo energético necessário para o processo de calcinação do caulim, ainda que baixo comparado com as temperaturas de clinquerização. Assim, é comum usar pequenas quantidades de adições de origem residual que não comprometam o desempenho mecânico ou que viabilizem a formulação do geopolímero.

O metacaulim (MK) é um mineral sílico-aluminoso oriundo da calcinação de variados tipos de argilas, como as caulíníticas e os caulins de alta pureza, conforme a Equação 4. Durante a calcinação, ocorre o processo de desidroxilação, onde a caulinita produz o metacaulim e água (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2021).



Na presença de água, o metacaulim, formado de sílica e alumina, reage com o hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento, para formar compostos com propriedades cimentícias (TIRONI *et al.*, 2012). A pureza do caulim afeta sua reatividade e a sua tonalidade. Desta forma, quanto menor for a quantidade de sílica e alumina, menor será a reatividade, e sua tonalidade será mais escura (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2021).

2.3.5 Reagentes Alcalinos

A solução alcalina é o líquido que promove a dissolução do aluminossilicato, e desencadeia a reação que acarreta a formação de produtos sólidos. Esta pode ser constituída de elementos alcalinos ou alcalino terrosos, em ambientes básicos ou ácidos, constituídos por substâncias simples ou compostas.

Os reagentes mais usados são NaOH, Na₂CO₃ e Na₂SiO₃. (PUERTAS, 1995; ABDULLAH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012a; GORHAN *et al.*, 2016), porém, também tem sido empregado o KOH e K₂SiO₃ (KRIVEN *et al.*, 2003, BARBOSA e MACKENZIE, 2003). Indica-se que a solução alcalina pode ser constituída por uma unidade química ou pela combinação de várias.

Os reagentes têm diferentes apresentações: pó, solução ou pérolas, contendo íons que contribuem na estabilização das cargas produzidas pela desorganização das unidades de sílica e alumina, produto da atuação do grupo hidroxila (OH⁻) (TCHADJIE e EKOLU, 2018). Em função da natureza destes íons alcalinos podem ser obtidos resultados diferentes para um mesmo precursor. Quando são utilizados cátions pequenos, como o Na⁺ que possuem maior densidade de carga, estes favorecem a dissolução mais rápida do aluminossilicato (XU e VAN DEVENTER, 2000; PANAGIOTOPOULOU *et al.*, 2007), enquanto íons alcalinos com maior massa atômica favorecem a uma maior polimerização em estados finais, como o K⁺.

2.3.6 Comportamento mecânico dos geopolímeros

Duxson *et al.* (2007c) demonstraram que a capacidade resistente e os módulos de elasticidade dos geopolímeros são determinados principalmente pelas suas características microestruturais. A microestrutura dos geopolímeros, por sua vez, é diretamente influenciada pela relação Si/Al (WANG *et al.*, 2005; GARCIALODEIRO *et al.* 2015), pela concentração de hidróxido (RAHIM *et al.*, 2015), pela eficiência da geopolimerização (PROVIS, 2005), pelo tipo de cátion utilizado (XU *et al.*, 2001) e pelas condições de cura (VAN JAARSVELD, 2002; SINDHUNATA *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2016b). Torgal *et al.* (2007) apontam outros fatores que podem influenciar a resistência mecânica dos geopolímeros, tais como: concentração do reagente alcalino (que está diretamente relacionado com a mineralogia do ligante geopolimérico formado); razão molar H₂O/Na₂O; aumento da concentração de NaOH no reagente alcalino, que fornece melhor dissolução de silicatos e aluminatos (levando ainda ao aumento da resistência de união intermolecular); quantidade de água total e porosidade do produto final.

Zhang *et al.* (2017) concluíram que o processo de geopolimerização e o desenvolvimento da resistência à compressão dos geopolímeros são altamente dependentes do cátion alcalino utilizado (Na⁺ ou K⁺). Para a mesma razão Si/Al e concentração de M⁺ (Na⁺

ou K^+), os compostos formados por Na^+ apresentaram maior resistência à compressão em comparação com os produzidos com K^+ . Isto se deve ao fato de que: em primeiro lugar, partículas de metacaulim podem ficar sem reagir devido à baixa tendência de dissolução do precursor ocasionada pelo K^+ e, estas atuam como defeitos estruturais e, por fim, as morfologias contínuas observadas nos compostos Na^+ corresponderam a sistemas mecanicamente mais resistentes.

Wang (2005) estudou geopolímeros fabricados com metacaulim e concluiu que suas propriedades mecânicas são dependentes principalmente da concentração da solução de NaOH. Ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão mostraram que o aumento da concentração de NaOH conduz a um aumento da resistência. Esse fato provavelmente se deve à condensação acelerada do monômero (base de formação dos geopolímeros) na presença de solução com concentração elevada de NaOH, em decorrência da melhor dissolução das partículas de metacaulim.

Bentur *et al.* (2007) demonstraram que os módulos de elasticidade e o coeficiente de Poisson são dependentes do reagente alcalino, atingindo maiores valores com o uso de sódio. Concretos geopoliméricos são tipicamente caracterizados por baixa resistência à tração e elevada capacidade de deformação quando comparados ao concreto de cimento Portland.

Vickers *et al.* (2015) sugerem que a realização de reforço por fibras é uma alternativa viável a ser incorporada na matriz para vencer estas vulnerabilidades. Os geopolímeros são materiais que podem alcançar valores elevados de resistência mecânica nas idades iniciais desde que o processo de geopolymerização seja bem-sucedido (PROVIS *et al.*, 2005; SHAO *et al.*, 2015).

Estudos realizados por Silva (2000) mostraram que o cimento geopolimérico atingiu resistência à compressão de 45 MPa (com 4,5h de idade), quando submetido à cura a 65 °C durante 4 horas. Entretanto, quando curado em temperatura ambiente (22 °C), o mesmo nível de resistência foi alcançado aos 3 dias de idade; e após 28 dias de idade alcançou 60 MPa. Estudos mais recentes mostraram que os cimentos geopoliméricos (pastas, argamassas e concretos) podem chegar a valores da ordem de 60 a 100 MPa de resistência à compressão, aos 28 dias (AMBILY *et al.*, 2013; POUHET e CYR, 2016; ROCHA, 2017; AZEVEDO *et al.*, 2019).

Mehta e Siddique (2017) relataram que os concretos geopoliméricos atingem 92%, aos 3 dias, e 97%, aos 7 dias, da resistência à compressão aos 28 dias. Por essa característica

de apresentar elevada resistência inicial, os geopolímeros mostram grande potencial na indústria de pré-moldados (RANJBAR *et al.*, 2016).

2.3.7 Geopolímero no estado fresco

Antes de compreender o comportamento do geopolímero ao longo do tempo, é necessário investigar as propriedades da pasta no estado fresco, ou seja, em suas primeiras horas de idade. Para isso é de suma importância a manipulação assertiva da pasta para os devidos ensaios que explicam o comportamento deste material ao decorrer do tempo.

O estado fresco das pastas geopoliméricas caracteriza-se por uma fase dominada por fenômenos físico-químicos iniciais, anteriores à consolidação estrutural do material. Nesse estágio, predominam a dispersão das partículas de metacaulim no meio alcalino, a molhabilidade do sistema e a estabilidade da suspensão, fatores que condicionam diretamente a fluidez, a coesão e a homogeneidade da pasta. A interação entre o hidróxido de sódio e o silicato de sódio controla a disponibilidade de espécies alcalinas em solução, influenciando a mobilidade das partículas e o comportamento reológico do material (DAVIDOVITS, 2015).

A trabalhabilidade, usualmente avaliada por ensaios como mini-slump, reflete o equilíbrio entre o teor de água efetiva e a viscosidade induzida pelo reagente alcalino. Sistemas com maior teor de silicato de sódio tendem a apresentar maior coesão e menor espalhamento, enquanto composições com predominância de NaOH favorecem maior fluidez inicial, porém com menor estabilidade ao longo do tempo (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Esse comportamento evidencia que o estado fresco não é estático, mas evolui continuamente em função das reações iniciais alcalinas.

Os tempos de início e fim de pega representam a transição entre o estado fresco e o início da estruturação do gel geopolimérico. Esses tempos estão fortemente associados à taxa de dissolução do metacaulim e à formação progressiva de ligações químicas no meio alcalino. Resultados de calorimetria diferencial e isotérmica indicam que, ainda no estado fresco, ocorre liberação de energia associada às reações iniciais, sem que haja, entretanto, formação de uma rede rígida contínua (COSTA, 2022; ALMEIDA, 2023).

2.3.8 Geopolímero no estado endurecido

No estado endurecido, as pastas geopoliméricas apresentam comportamento diretamente associado à evolução das reações alcalinas e à formação de uma matriz aluminossilicatada contínua, predominantemente composta por gel de aluminossilicato de sódio nanoestruturado. Esse gel resulta da dissolução do metacaulim em meio alcalino e da posterior policondensação das espécies silicato e aluminato, sendo responsável pelo ganho progressivo de resistência mecânica e pela estabilidade do material ao longo do tempo (DAVIDOVITS, 2015).

A microestrutura das pastas geopoliméricas endurecidas influencia decisivamente seu desempenho físico-mecânico. Análises por DRX, FTIR e Raman indicam aumento da fração amorfa e redução das fases cristalinas residuais com o avanço da cura, evidenciando maior grau de reação do sistema. Observações por MEV mostram uma matriz progressivamente mais homogênea e compacta, associada à redução da conectividade dos poros (ALMEIDA, 2023; COSTA, 2024).

A estrutura porosa, avaliada por ensaios de absorção de água por capilaridade, BET e porosimetria por intrusão de mercúrio, tende a apresentar refinamento nas primeiras idades de cura, com redução da porosidade total e aumento da densidade aparente, refletindo positivamente no desempenho mecânico inicial dos geopolímeros (UFSC, 2019; COSTA, 2024). Entretanto, embora diversos estudos relatem aumento da resistência à compressão e consolidação progressiva da matriz geopolimérica ao longo do tempo, ainda são limitadas as investigações relacionadas ao comportamento microestrutural em idades avançadas de cura, especialmente em sistemas curados à temperatura ambiente. Dessa forma, permanecem pouco compreendidos os mecanismos associados à possível perda tardia de resistência mecânica, ao aumento da porosidade conectada e à formação de microfissuras em longos períodos de envelhecimento. De forma integrada, os resultados físico-mecânicos e microestruturais do estado endurecido permitem compreender os mecanismos que governam o comportamento das pastas geopoliméricas ao longo do tempo, fornecendo subsídios para a avaliação de seu desempenho e potencial de aplicação como material cimentício alternativo (DAVIDOVITS, 2015).

2.4 DURABILIDADE

A durabilidade de um material de construção (da família dos ligantes), só pode ser considerada quando ele consegue garantir, ao longo do seu período de vida útil, capacidade de resistência à ação de forças e a sua integridade estrutural mesmo após ser sujeito a vários fenômenos de degradação mecânicos, físicos e químicos quando colocados em funcionamento, quer por ação do ambiente ou decorrente da atividade humana.

Benavent *et al.* (2016) mostraram que os geopolímeros à base de metacaulim são bastante estáveis quando mantidos em condições endógenas ao longo do tempo, em termos de mineralogia, porosidade, pH e composição da solução porosa. No entanto, e para a maioria das aplicações, o geopolímero estará em contato com a atmosfera, meios líquidos ou outros materiais. Como consequência, e dada sua porosidade aberta e relativamente grande, eles serão submetidos a vários tipos de troca com o meio externo.

Segundo Provis (2017), este tipo de matriz possui boa durabilidade ao ataque ácido e a ambientes ricos em sulfatos, entretanto, ainda não se tem dados conclusivos a respeito da carbonatação. Já para Lahoti *et al.* (2018) este tipo de ligante possui elevada estabilidade às altas temperaturas, não sofrendo decomposição de suas fases aglutinantes.

No entanto, o desempenho dos geopolímeros é fortemente influenciado pela composição da matéria-prima. Resíduos sólidos industriais, comumente usados para preparação de geopolímeros, variam significativamente em composição, levando a um desempenho instável do geopolímero. O metacaulim, caracterizado por alta reatividade e composição química estável, produz um desempenho relativamente estável do geopolímero. Consequentemente, os pesquisadores frequentemente incorporam escória e cinzas volantes como aditivos ao metacaulim para melhorar as propriedades do geopolímero.

Além disso, ainda não se tem parâmetros que definam uma boa durabilidade das pastas geopoliméricas, tais como ocorre com as pastas produzidas com cimento Portland. No que diz respeito à reação álcali-agregado (RAA), os resultados indicam que os geopolímeros expandem menos do que as pastas convencionais (SINGH e MIDDENDORF, 2020), e vale destacar que os trabalhos de durabilidade presentes na literatura englobam, na maioria dos casos, geopolímeros à base de cinza volante, não apresentando dados expressivos para geopolímeros produzidos com metacaulim como precursor.

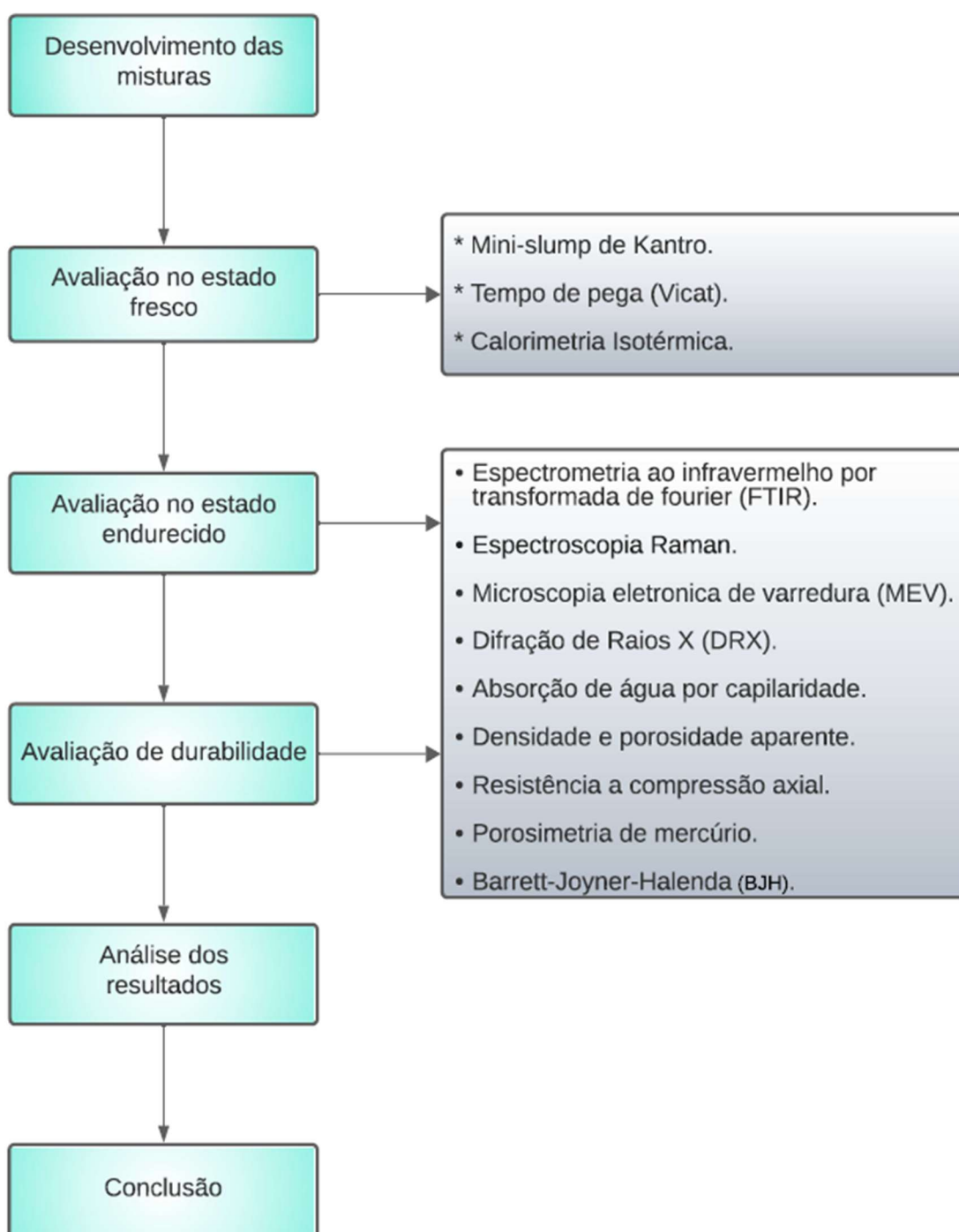
Considerando que a durabilidade está diretamente relacionada à estrutura de poros, especialmente à conectividade, ao diâmetro e ao volume poroso, torna-se primordial a caracterização detalhada da porosidade do material (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Nesse contexto, foram realizados os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) e porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH), de forma complementar, uma vez que essas técnicas permitem avaliar diferentes intervalos de diâmetro de poros, desde macroporos até mesoporos, proporcionando compreensão mais abrangente da microestrutura e de sua influência nos mecanismos de transporte de fluidos e agentes agressivos.

Dessa forma, a combinação dos ensaios adotados possibilita estabelecer correlações mais consistentes entre microestrutura e desempenho na durabilidade das pastas geopoliméricas estudadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com o objetivo do presente estudo, as etapas dessa pesquisa são mostradas no fluxograma da Figura 6, que detalha as atividades que foram realizadas. Os ensaios de caracterização são descritos em sequência.

Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental



3.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados foram obtidos, em sua maioria, de fornecedores e empresas locais. O caulim utilizado como fonte do metacaulim foi fornecido pela empresa colorifício Esmalglass Itaca Group (Morro da Fumaça). O material já se encontrava seco e finamente moído.

Como reagentes foram utilizados o silicato de sódio, fornecido pela empresa MQB Química (Criciúma), e o hidróxido de sódio, fornecido pela empresa NEON Comercial (São Paulo).

3.1.1 Precursor

O caulim utilizado como fonte precursora para produção do metacaulim foi fornecido pela empresa Esmalglass Grupo Itaca do Brasil. Trata-se de um produto descrito como inerte, tendo como seu componente principal o silicato de alumínio hidratado. O metacaulim obtido da calcinação do caulim foi caracterizado segundo CACIATORI (2023). O método de calcinação detalhado e toda a caracterização do caulim e do metacaulim resultante podem ser obtidos nesse trabalho.

3.1.2 Reagentes alcalinos

Nesta pesquisa foram utilizadas duas fontes de reagentes, compostos por hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_3$). O NaOH utilizado estava na forma de micro pérolas e com 98,6% de pureza, peso molecular 40 g/mol, densidade 2,13 g/cm³, sendo da empresa NEON Comercial Ltda. O silicato de sódio foi obtido da empresa Manchester Química do Brasil (MQB), cuja composição química é mostrada na Tabela 2. O silicato de sódio apresenta aspecto líquido viscoso, incolor, com densidade de 1,4 g/cm³ e fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2- Composição química em massa (%) do silicato de sódio MQB

Elemento	Teor (%)
Na ₂ O	8,6
SiO ₂	27,7
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	3,2
H ₂ O	62,5
Teor de sólidos	36,3

Fonte: MQB (2023).

3.2 PLANEJAMENTO DE MISTURA DOS GEOPOLÍMEROS

Nos próximos subitens descreve-se o processo de produção laboratorial das argamassas geopoliméricas utilizando metacaulim, NaOH e Na₂SiO₃.

3.2.1 Definição do sistema geopolimérico por planejamento experimental

Por definição, planejamento experimental é um procedimento no qual alterações propositas são feitas nas variáveis de entrada de um processo, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofrida pela variável de resposta, bem como as razões de sua alteração (COCHRAN, 1985).

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho mecânico e a evolução microestrutural de um sistema geopolimérico a partir da reação alcalina à temperatura ambiente de um metacaulim em função do teor de sódio, a etapa de calcinação mostrou-se fundamental para se obter tal objetivo.

Para a composição da pasta geopolimérica foi utilizado planejamento experimental de misturas com restrições, onde os fatores de entrada foram as quantidades, em massa (%), de metacaulim (MK), hidróxido de sódio (NaOH), e silicato de sódio (Na₂SiO₃). Os intervalos máximos e mínimos dos percentuais de cada componente foram definidos em função das razões SiO₂/Al₂O₃, SiO₂+Al₂O₃/Na₂O, e Na₂O/H₂O definidas principalmente por Davidovits (2002), e em função do trabalho de Pelisser *et al.* (2012). As restrições para o hidróxido de sódio foram 4 – 6%, para o MK 38 – 44%, e para o silicato de sódio 52 – 56%,

todos valores em massa. Com estas restrições foram obtidas cinco formulações utilizando um planejamento simplex centroide mostrado na Tabela 3.

Portanto o planejamento experimental das misturas foi conduzido com base em um delineamento estatístico do tipo *mixture design* a três componentes (NaOH, Na₂SiO₃ e metacaulim), com restrições composicionais. A análise estatística completa, incluindo ANOVA, modelos de regressão e critérios de otimização, é apresentado no Anexo A.

As restrições foram definidas a partir das referências citadas e em função de pré-testes de trabalhabilidade das pastas.

Tabela 3 - Composição da pasta geopolimérica (% massa).

Amostra	NaOH	Na ₂ SiO ₃	MK	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O
1 V	6	56	38	2,46	0,16	0,38	10,40
2 V	4	52	44	2,36	0,11	0,25	12,38
3 V	4	56	40	2,43	0,12	0,29	12,83
4 V	6	52	42	2,38	0,14	0,34	9,98
5 C	5	54	41	2,41	0,13	0,31	11,26

Fonte: CACIATORI (2023).

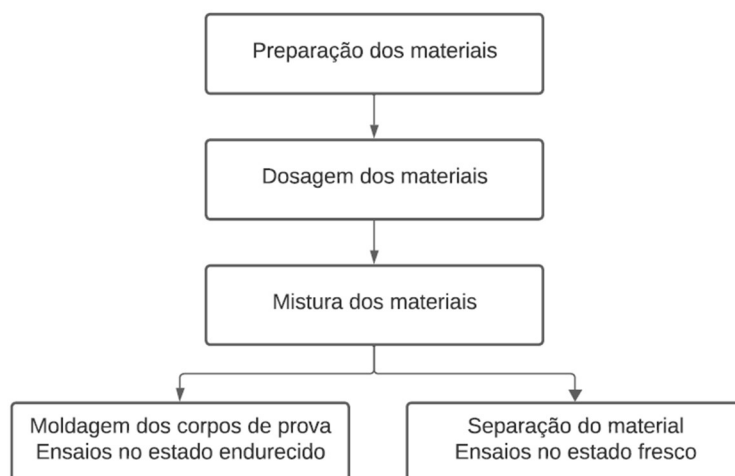
3.3 PRODUÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA

Com base no planejamento experimental, a seguir descreve-se a produção das pastas geopoliméricas. Foram desenvolvidas cinco amostras conforme composições da Tabela 3. Como fonte de aluminossilicato foi utilizado o metacaulim (CACIATORI, 2023), e como reagentes foram utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) na forma sólida e silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃), comercial em solução aquosa. Dessa forma, o controle da relação líquido/sólido do sistema ocorreu diretamente em função das proporções entre precursor e reagentes alcalinos.

3.3.1 Produção e moldagem das pastas geopoliméricas

A produção das pastas geopoliméricas foi feita seguindo algumas etapas, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Etapas do processo da produção da pasta geopolimérica



Fonte: Do autor (2026).

A produção das pastas geopoliméricas foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente foi efetuada a dosagem dos componentes em uma balança laboratorial (Shimadzu modelo BL 3200H) com capacidade máxima de 3.200 g, devidamente calibrada. A dosagem de cada componente foi efetuada de acordo com a tabela de formulações para cada composição (Tabela 3).

Após os componentes estarem devidamente dosados, procedeu-se com a mistura da solução ativadora alcalina em uma argamassadeira mecânica/elétrica (Solocap Geotecnologia Rodoviária) com motor de 3 HP e uma cuba em inox com capacidade para 5 litros. Foi adicionado primeiro o silicato de sódio e com o equipamento na rotação máxima (285 ± 10 rpm) foi adicionado o hidróxido de sódio, e a mistura permaneceu em agitação durante 4 minutos. Sem parar a agitação da mistura, porém reduzindo a rotação em 30% (200 ± 10 rpm), foi acrescentado o metacaulim, permanecendo a mistura em agitação durante 10 minutos.

Para cada formulação, foram fabricados 30 corpos de prova para os futuros ensaios. Foram usados moldes cilíndricos em polipropileno com dimensões externas de $\varnothing 29$ mm $\times$ 70 mm. Após o geopolímero ser vertido no molde, aplicou-se 12 golpes para o adensamento do material, em uma única camada, usando uma haste plástica rígida circular com diâmetro de 3,5 mm e comprimento de 150 mm.

Por fim, após o processo de síntese geopolimérica estar finalizado, os moldes dos geopolímeros foram cobertos com um filme plástico para que nos primeiros dias não houvesse

a perda de água, não comprometendo o processo de geopolimerização, sendo acondicionados para cura em temperatura ambiente. No sétimo dia foram desmoldados e deixados totalmente submersos em água, fornecida pela concessionária local, permanecendo assim até as idades de realização dos ensaios.

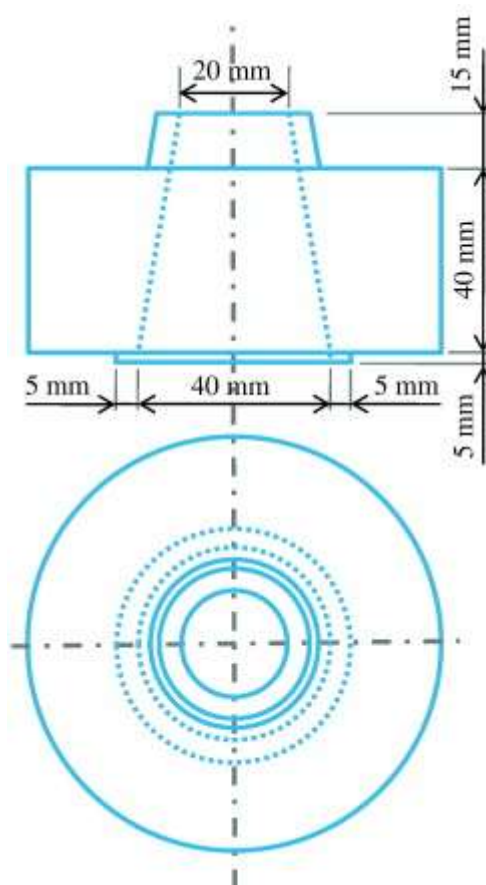
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO NO ESTADO FRESCO

Toda a caracterização no estado fresco foi realizada nas primeiras horas subsequentes à mistura dos materiais, respeitando os tempos específicos de cada técnica empregada, de modo a assegurar a representatividade das propriedades reológicas e físicas do sistema geopolimérico antes do início do processo de endurecimento.

3.4.1 Mini-Slump de Kantro

O teste de mini-slump foi desenvolvido por Kantro (1980) para avaliar a influência de aditivos redutores de água na trabalhabilidade de pastas de cimento Portland. Usualmente, o mini abatimento vem sendo utilizado para verificar as alterações de consistência, fluidez e trabalhabilidade da pasta de cimento. Entretanto, o referido ensaio está relacionado com uma única taxa de cisalhamento (monoponto) permitindo a mensuração de um único parâmetro reológico: a propagação de espalhamento da pasta (medida por paquímetro), que está diretamente relacionada com o limite de escoamento. As dimensões do aparato utilizado, feito de acrílico, estão mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Aparato para o ensaio de mini-slump de Kantro: vista lateral e superior



Fonte: KANTRO (1980).

O método de ensaio do mini-slump não é ainda normatizado; portanto o procedimento foi realizado conforme Kantro (1980), Castro e Libório (2004) e Tan et al. (2017). Após a homogeneização da pasta, cerca de 80 mL dessa foi colocada no mini-slump de Kantro, posicionado sobre o centro da mesa de medição do ensaio (base de vidro). A fim de evitar a formação de bolhas de ar no interior do cone, foram empregados dez golpes na pasta, com uma vareta de vidro. O excesso de pasta no topo do molde foi, então, removido com auxílio de uma espátula. O molde foi levantado com velocidade adequada assegurando o mínimo de perturbação lateral para minimizar os efeitos inerciais (TAN et al. 2017).

Após a pasta estar completamente estacionária, os raios médios do espalhamento foram anotados, em milímetros, da seguinte maneira: direita, esquerda, acima e abaixo. Assim foi determinada a média do raio.

3.4.2 Tempo de pega (ensaio de Vicat)

O tempo de pega de materiais cimentícios está relacionado à redução do índice de consistência em relação ao tempo, a partir do momento que os materiais de uma determinada composição entram em contato e são misturados, observando as alterações de um estado fresco para um estado rígido. Estudos realizados por meio do aparelho de Vicat revelaram que o tempo de pega em materiais geopoliméricos é uma propriedade afetada por muitos parâmetros, entre eles: natureza do material pozolânico, proporção entre matéria-prima e a fonte complementar de álcali, temperatura, composição e concentração da solução ativadora alcalina, quantidade de água na mistura e composição do agregado (TORGAL, 2007; PRYNIA, 2012).

Os tempos de pega inicial e final foram medidos seguindo as diretrizes descritas na NBR 16607 (2018) que estabelece o método para determinação dos tempos de pega da pasta de cimento Portland. Com o auxílio da agulha de Vicat (Solotest), foi possível determinar o tempo de pega, pela análise de tempo versus profundidade de perfuração na pasta geopolimérica. Os ensaios foram baseados em normas e procedimentos usuais para materiais cimentícios, visto que os geopolímeros não possuem normas técnicas em vigência. O aparelho é constituído de molde tronco cônico que deve ser preenchido com a pasta, e uma agulha seção de 1 mm² e atua com pressão de 23,58 kg sobre a área de 0,786 cm² como demonstra a Figura 9. As medições foram feitas a cada 15 minutos para determinar o tempo de pega inicial e final.

Figura 9 - Ensaio de Vicat



Fonte: Do autor (2026).

No decorrer do ensaio dois pontos são bem característicos e nestes ocorrem mudanças bruscas na reologia da pasta. O primeiro (T_1), apresenta um gradativo enrijecimento com crescimento brusco da viscosidade, que convencionou-se chamar por tempo de início de pega. O segundo ponto, conhecido como fim da pega (T_{2f}), ocorre à passagem do estado plástico para o estado sólido (CALADO *et al*, 2015). O primeiro ponto, denominado T_2 , corresponde ao instante em que se verifica o início de pega, caracterizado pelo aumento acentuado da rigidez da pasta, quando a agulha de Vicat penetra até uma distância de 4 ± 1 mm do fundo do molde. Esse ponto representa a transição do estado predominantemente plástico para um estado progressivamente rígido.

Define-se ainda o instante inicial T_1 , correspondente ao momento de adição do metacaulim à mistura, sendo considerado o tempo zero do ensaio, até o momento em que a agulha estaciona a 4 ± 1 mm do fundo do molde. Já o tempo de fim de pega é o intervalo de tempo a partir do momento em que foi adicionado o metacaulim na mistura até o momento em que a agulha deixa apenas uma leve impressão na superfície da pasta. Dessa forma, o tempo de início de pega (I_p) corresponde ao intervalo entre T_1 e T_2 , enquanto o tempo de fim de pega (F_p) corresponde ao intervalo entre T_1 e T_{2f} , sendo esse o tempo necessário para o processo de início da cura da pasta geopolimérica.

Nas Equações 5 e 6 estão representados o início e o fim de pega, respectivamente. Tendo na relação o T_1 , que indica o momento em que foi adicionado o metacaulim na mistura.

$$I_p = T_2 - T_1 \quad \text{Equação 5}$$

$$F_p = T_{2f} - T_1 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

I_p – tempo de início de pega (min);

F_p – tempo de fim de pega (min);

T_1 – instante inicial da mistura (tempo zero do ensaio);

T_2 – instante correspondente ao início de pega, caracterizado pela penetração da agulha a 4 ± 1 mm do fundo do molde;

T_{2f} – instante correspondente ao fim de pega, caracterizado pela ausência de penetração significativa da agulha, restando apenas leve impressão superficial.

3.4.3 Calorimetria isotérmica

Para os ensaios de calorimetria isotérmica das pastas geopoliméricas, foram estudados os materiais em temperatura constante.

Os ensaios foram realizados com o geopolímero para as 5 diferentes misturas do planejamento experimental nas suas primeiras 6 horas. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados, LAPP, no i·dt/UNESC, sendo utilizado o equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius. A massa das amostras para cada ensaio foi de 13 ± 1 mg, acondicionada em cadinho de alumínio lacrado com a tampa furada. Foi usado o modo isotérmico à temperatura constante para dois ensaios de cada amostra, sendo um ensaio à 25°C e outro à 60°C , em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO NO ESTADO ENDURECIDO

Toda a caracterização no estado endurecido foi realizada em idades previamente definidas para cada ensaio, conforme descrito nos respectivos métodos, de forma a garantir

a adequada avaliação da evolução microestrutural, física e mecânica do sistema geopolimérico ao longo do tempo de cura.

3.5.1 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para identificar as ligações químicas presentes nas amostras e para identificar a ligação química que comprova a formação dos geopolímeros (SPRICIGO, 2017), identificada em intervalo de número de onda de 3.500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 20 escaneamentos, resolução de 2 cm^{-1} .

A técnica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do i-dt/UNESC, onde foi utilizado um espectrômetro de FTIR da marca Bruker, modelo TENSOR II. A análise foi realizada diretamente sobre a amostra, com varredura em MIR com intervalo de 3500 a 400 cm^{-1} , utilizando o sensor de reflectância total atenuada (ATR).

3.5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para a identificação da composição química e da estrutura molecular do geopolímero, por meio de uma técnica não destrutiva, reprodutível e com elevada sensibilidade às ligações químicas, minimizando a perda de informações decorrentes de degradação, instabilidade ou preparo da amostra.

Os ensaios foram realizados para as cinco diferentes misturas definidas no planejamento experimental, nas idades de 7 dias, 28 dias, 3 meses, 6 meses e 12 meses, permitindo a avaliação da evolução estrutural do material ao longo do tempo de cura. As análises foram conduzidas no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), no i-dt/UNESC, utilizando-se o equipamento modelo Cora 5001, da marca Anton Paar, operando com laser de comprimento de onda de 532 nm .

3.5.3 Microscopias eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural das pastas geopoliméricas no estado endurecido foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento

ZEISS EVO50, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As imagens foram obtidas com tensão de aceleração de 10 kV e corrente de feixe de 5 pA, parâmetros adequados para a observação da morfologia superficial e da microestrutura das amostras.

Para a preparação, os fragmentos das amostras foram fixados em stubs de alumínio com o auxílio de cola de carbono, visando garantir adequada fixação e condução elétrica. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de metalização com ouro, com o objetivo de tornar a superfície condutiva e evitar efeitos de carregamento durante a análise. A metalização foi realizada com corrente de 40 mA por um período de 60 segundos.

As micrografias obtidas permitiram a avaliação da morfologia, da distribuição de fases e da presença de descontinuidades na matriz geopolimérica, contribuindo para a interpretação do comportamento microestrutural das amostras.

3.5.4 Difração de raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) foi empregada para a análise do grau de cristalinidade e amorfismo do material, possibilitando a identificação das fases presentes em função do seu arranjo atômico e, quando em concentração adequada, sua quantificação. O ensaio baseia-se na incidência de feixes monocromáticos de raios X sobre a amostra, sendo a identificação e a quantificação das fases realizadas por meio da correlação dos picos difratados com padrões cristalográficos de referência (ADAMS, 2017).

As análises por DRX foram realizadas nas idades de 7 dias, 3 meses, 6 meses e 12 meses, com o objetivo de acompanhar a evolução mineralógica e estrutural do geopolímero ao longo do tempo de cura, especialmente no que se refere à formação de fases cristalinas e à permanência da fase amorfa associada ao gel geopolimérico.

A caracterização foi feita com as amostras previamente secas, moídas (< 45 µm) e homogeneizadas, de modo a garantir representatividade e reduzir efeitos de orientação preferencial. As medidas foram conduzidas utilizando radiação Cu-K α (λ = 1,5406 Å), sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, em difratômetro de raios X da marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ – θ).

Os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 5° a 70° (2θ), empregando passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1 s por passo, permitindo adequada resolução dos picos cristalinos e identificação das fases presentes. Esses parâmetros instrumentais foram definidos de forma a assegurar qualidade na detecção das fases cristalinas remanescentes e na caracterização do halo amorfo típico das matrizes geopoliméricas.

Foram comparados e analisados os difratogramas obtidos com padrões cristalográficos disponíveis em bases de dados especializadas, permitindo a identificação das fases presentes e a avaliação comparativa entre as diferentes idades e misturas estudadas, bem como a correlação com os resultados de desempenho mecânico e durabilidade do material.

3.5.5 Absorção de água por capilaridade

A norma NR 9779 (“Argamassa e concreto endurecidos. Determinação da absorção de água por capilaridade”) prescreve o método para determinação da absorção de água, por meio da ascensão capilar, de argamassas e concretos endurecidos. A absorção exagerada de água é um indicador de maior difusão de elementos e soluções para dentro da mistura.

A amostra para ensaio deve constituir no mínimo três corpos de prova para cada composição, com 28 dias de idade. Os corpos de prova são secos em estufa por 24 horas e, em seguida, resfriados à temperatura ambiente. Determina-se a massa dos corpos de prova secos e, então, estes são posicionados sobre suportes, sob uma lâmina d’água constante a 5±1 mm acima de sua face inferior, evitando a molhagem de outras superfícies. Durante o ensaio, determina-se a massa dos corpos de prova em determinados intervalos de tempo.

Neste estudo, além do ensaio aos 28 dias, segundo a norma, foi realizado aos 6 meses e aos 12 meses, de modo a observar o comportamento do geopolímero nessas idades.

O coeficiente de absorção capilar ou sorptividade (S) é obtido pelo coeficiente angular da reta do gráfico que relaciona o teor de água absorvida (A) em função da raiz quadrada do tempo e representa a massa de água absorvida por metro quadrado de concreto, em um determinado tempo decorrido (t), conforme Equação 7.

$$A = S.t^{0,5}$$

Equação 7

3.5.6 Densidade e porosidade aparente

O ensaio de densidade aparente e porosidade aparente foi conduzido de acordo com o princípio de Arquimedes, em conformidade com procedimentos consagrados em normas técnicas aplicáveis a materiais cimentícios e cerâmicos, sendo adotado para a caracterização física das pastas geopoliméricas.

Inicialmente, os corpos de prova foram secos até massa constante e tiveram sua massa seca (M_s) determinada. Na sequência, as amostras foram imersas em água por um período de 72 horas, visando à completa saturação dos poros acessíveis. Após esse período, determinou-se a massa imersa (M_i), com o corpo de prova submerso em água, e a massa saturada à superfície seca (M_u).

A partir dos valores obtidos, foram calculadas a porosidade aparente (P_a) e a densidade aparente (D_a), conforme apresentado nas Equações 8 e 9, respectivamente. Para os cálculos, considerou-se a densidade do fluido de imersão igual a $1,0 \text{ g/cm}^3$, correspondente à densidade da água à temperatura ambiente.

Os ensaios foram realizados nas idades de 6 meses e 12 meses, permitindo avaliar a evolução das propriedades físicas das pastas geopoliméricas ao longo do tempo de cura e correlacioná-las com os resultados microestruturais e de desempenho mecânico obtidos neste estudo.

$$\%Pa = 100 \times \frac{Mu - Ms}{Mu - M} \quad \text{Equação 8}$$

$$Da = \rho \times \frac{Ms}{Mu - M} \quad \text{Equação 9}$$

3.5.7 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão é determinada por meio do ensaio de compressão uniaxial, no qual uma carga crescente é aplicada axialmente sobre um corpo de prova, geralmente cilíndrico, até a sua ruptura. O valor máximo de tensão suportado pelo material antes da falha corresponde à sua resistência à compressão, sendo esse ensaio amplamente

utilizado para a caracterização mecânica de materiais cimentícios e geopoliméricos (YANKELEVSKY, 2024).

Para determinar a resistência à compressão dos corpos de prova dos geopolímeros desenvolvidos, os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do i-dt/UNESC, em uma máquina de ensaios universal da empresa EMIC Equipamentos de Sistemas de Ensaio Ltda., modelo DL 10000, sem pré-carga sendo aplicada uma taxa de carregamento de 0,6 kN/s até a ruptura com carga uniforme, contínua e sem choque com velocidade de 1 mm/min.

Para garantir a adequada determinação da resistência à compressão axial das pastas geopoliméricas, assegurando que a distribuição de carga na área de contato com os pratos da prensa fosse satisfatória, foram utilizados pratos metálicos com revestimento de neoprene de dureza Shore 70, e espessura de 10 mm. Este método de regularização da superfície em corpos de prova é regulamentado pela ASTM C 1231 (2000). O sistema final consistiu de um disco de neoprene em cada face do corpo de prova, sendo confinado pelos pratos metálicos.

Para cada composição estudada, foram ensaiados três corpos de prova em cada idade de avaliação, correspondentes a 28 dias, 3 meses, 6 meses e 12 meses, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados e a adequada representatividade estatística do desempenho mecânico ao longo do tempo de cura.

3.5.8 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros por adsorção de nitrogênio (BET/BJH)

O ensaio de área superficial específica e caracterização da porosidade por adsorção de gás foi realizado com base na ISO 9277:2010, utilizando nitrogênio (N_2) como gás adsorvente em temperatura criogênica (≈ 77 K). Inicialmente, as amostras foram previamente homogeneizadas e submetidas a processo de degaseificação sob vácuo, em temperatura e tempo controlados, com o objetivo de remover umidade e gases adsorvidos sem provocar alterações na estrutura do material. Posteriormente, as amostras foram analisadas em equipamento de adsorção de gás Micro200C Mastersizer, no qual foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção por meio da introdução controlada do gás adsorvente e registro do volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial específica foi

determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller), enquanto as características de volume total de poros e distribuição do tamanho de poros foram obtidas a partir da análise das isotermas geradas durante o ensaio.

Os ensaios foram realizados no Centro de Serviços em Materiais Cerâmicos (CRC), localizado no Parque Eco Tecnológico Damha I, São Paulo, utilizando as amostras das pastas geopoliméricas na idade de 3 meses.

3.5.9 Porosimetria de mercúrio (MIP)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) foi realizado com o objetivo de determinar o volume total de poros e a distribuição do tamanho de poros das pastas geopoliméricas no estado endurecido. O método baseia-se na intrusão forçada de mercúrio nos poros acessíveis do material sob pressão controlada, sendo a relação entre a pressão aplicada e o raio de poro descrita pela equação de Washburn, uma vez que o mercúrio é um fluido não molhante e somente penetra na estrutura porosa mediante aplicação de pressão externa. Os ensaios foram realizados no Centro de Serviços em Materiais Cerâmicos (CRC), utilizando amostras de pastas geopoliméricas na idade de 12 meses.

Para a realização do ensaio, fragmentos representativos das amostras foram inicialmente secos em estufa a 105 ± 5 °C por 24 horas, posteriormente resfriados em dessecador e pesados em balança analítica. Em seguida, as amostras foram inseridas no penetrômetro do equipamento Aminco, modelo 5000 PSI, sendo submetidas a vácuo inicial para remoção do ar presente nos poros. A análise foi conduzida em duas etapas: inicialmente em módulo de baixa pressão (0–15 psi), associado à caracterização de macroporos, e posteriormente em módulo de alta pressão, com aplicação progressiva de pressão até 5000 psi, permitindo a intrusão do mercúrio em poros de menores dimensões e a obtenção da distribuição do tamanho de poros do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo foram organizados conforme o fluxograma apresentado na Figura 6, o qual detalha de forma sequencial as etapas experimentais e analíticas executadas ao longo da pesquisa. Inicialmente, são expostas a composição dos reagentes utilizados e a análise química do metacaulim, obtido a partir de sua calcinação, sendo a matriz reativa dos precursores geopoliméricos. Em sequência, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das pastas geopoliméricas, incluindo aspectos microestruturais, físicos e mecânicos, com a finalidade de correlacionar a evolução das propriedades com o tempo de cura e as diferentes formulações empregadas.

A estruturação dos resultados em blocos coerentes, seguindo um desenvolvimento lógico e metodológico, tem sido recomendada na literatura sobre geopolímeros, especialmente quando se busca correlacionar desempenho técnico e atributos de sustentabilidade, como redução de emissões de CO₂ e valorização de resíduos alumino-silicáticos, reforçando a clareza interpretativa e a relevância ambiental da investigação (AYYILDIZ; SENOL, 2023).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DO SISTEMA GEOPOLIMÉRICO

Como reagentes alcalinos utilizados nesta pesquisa, empregaram-se o silicato de sódio (Na₂SiO₃) e o hidróxido de sódio (NaOH), cujas características e especificações técnicas encontram-se apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. A caracterização físico-química desses materiais foi fornecida diretamente pelo fabricante, sendo adotada como referência para a formulação e controle das misturas geopoliméricas investigadas.

Tabela 4 – Composição química Silicato de sódio (Na₂SiO₃)

Elemento	%
Na ₂ O	8,60
SiO ₂	27,70
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	3,20
Teor de sólidos	36,3

Fonte: Dados do fabricante (MQB Chemical S.A., ficha técnica do produto).

Tabela 5 – Composição química hidróxido de sódio (NaOH)

Elemento	%
Hidróxido de sódio (NaOH)	99,17
Carbonato de sódio	1,00
Cloretos (Cl)	0,015
Ferro (Fe)	0,001
Metais pesados (Pb)	0,002
Precipitados por NH ₄ OH	0,02
Sulfatos (SO ₄)	0,003

Fonte: Dados do fabricante (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., ficha técnica do produto)

O metacaulim empregado neste estudo, cuja análise química por fluorescência de raios X é apresentada na Tabela 6, apresenta elevados teores de SiO₂ (53,06 %) e Al₂O₃ (45,67 %), evidenciando uma composição tipicamente rica em aluminossilicatos e altamente adequada para utilização como precursor em sistemas geopoliméricos. A predominância desses óxidos favorece a dissolução em meio alcalino e a subsequente formação de uma rede tridimensional baseada em ligações Si–O–Al, aspecto decisivo para o desenvolvimento do desempenho mecânico e da estabilidade microestrutural do material.

Os baixos teores de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, bem como a reduzida perda ao fogo, indicam elevada pureza e adequada eficiência do processo de calcinação, características amplamente associadas à maior reatividade do metacaulim em processos de geopolimerização (BLANCO; CATAURO, 2022).

Tabela 6 – Análise química do metacaulim (FRX)

Elementos	Teor (% massa)
SiO ₂	53,06
Al ₂ O ₃	45,67
Fe ₂ O ₃	0,39
K ₂ O	0,46
MgO	0,15
TiO ₂	0,05
Na ₂ O	0,05
CaO	0,05
MnO	0,05
P ₂ O ₅	0,11
Perda ao fogo	0,39

Fonte: CACIATORI (2023).

4.1.1 Mini-slump de Kantro

O ensaio de mini-slump foi realizado para avaliação da consistência e a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas no estado fresco. Para cada composição, foi realizada uma única determinação experimental, apresentados na Tabela 7, sendo o valor obtido correspondente ao diâmetro médio de espalhamento da pasta após a retirada do molde. Considerando a ausência de repetição dos ensaios, os resultados apresentados não foram submetidos a tratamento estatístico, sendo utilizados para análise comparativa entre as diferentes formulações.

Tabela 7 - Resultado de espalhamento (mini-slump), em medida única

Mistura	Espalhamento (mm)
Amostra 1V	126,8
Amostra 2V	99,4
Amostra 3V	85,9
Amostra 4V	38,2
Amostra 5C	73,6

Fonte: Do autor (2026).

Os resultados do ensaio de mini-slump evidenciam diferenças significativas no comportamento reológico das pastas geopoliméricas analisadas, refletindo variações na consistência e na trabalhabilidade em função das composições adotadas.

A Amostra 1V(38MK 56SS 6HS), apresentou o maior diâmetro de espalhamento (126,76 mm), comportamento associado ao menor teor de metacaulim e à maior proporção relativa de reagentes alcalinos na composição, favorecendo maior disponibilidade da fase líquida e menor viscosidade da pasta. As Amostras 2V(44MK 52SS 4HS), (99,4 mm) e 3V(40MK 56SS 4HS), (85,9 mm) apresentaram redução gradual do espalhamento em função do aumento do teor de precursor sólido, resultando em maior coesão da mistura.

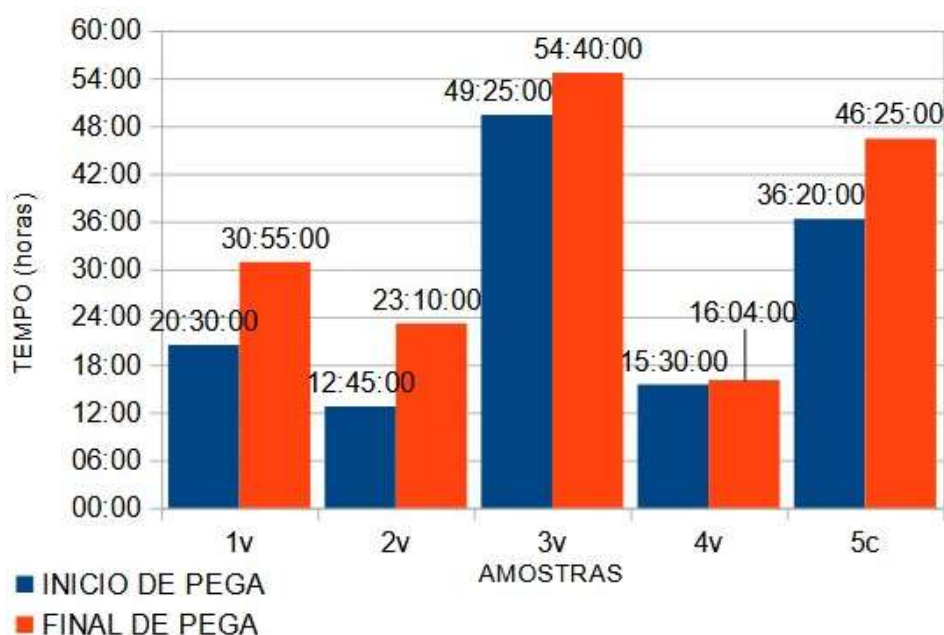
A Amostra 5C(41MK 54SS 5HS), com espalhamento de 73,6 mm, apresentou menor fluidez devido à maior concentração de metacaulim e consequente aumento da relação sólido/líquido, restringindo a mobilidade da pasta. Já a Amostra 4V(42MK 52SS 6HS), apresentou o menor espalhamento (38,15 mm), indicando elevada rigidez da mistura,

possivelmente relacionada à elevada concentração de sólidos e maior reatividade inicial do sistema geopolimérico.

4.1.2 Tempo de Pega (Ensaio de Vicat)

O tempo de início de pega constitui uma propriedade decisiva no estado fresco, uma vez que influencia de forma significativa a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas. O intervalo compreendido entre a mistura dos constituintes e o início da pega é um parâmetro primordial para a viabilidade dos processos de transporte, lançamento e moldagem, afetando diretamente o controle executivo e a qualidade final do material. A Figura 10 apresenta os tempos de início e de fim de pega determinados para cada uma das amostras analisadas, permitindo a comparação do comportamento cinético das diferentes composições no estado fresco.

Figura 10 - Início e final de pega



Fonte: Do autor (2026).

Em uma análise conjunta dos resultados de mini-slump e tempo de pega, fica evidente a relação direta entre a consistência inicial das pastas geopoliméricas e a cinética de endurecimento. A Amostra 1v(38MK 56SS 6HS), que apresentou o maior espalhamento no ensaio de mini-slump (126,8 mm), apresentou também tempos de início (20 h 30 min) e fim de pega (30 h 55 min) relativamente elevados, indicando elevada fluidez inicial associada a

uma reação de geopolimerização moderadamente lenta, o que favorece a trabalhabilidade e a moldagem.

A Amostra 2V(44MK 52SS 4HS), com espalhamento intermediário (99,4 mm), apresentou início e fim de pega mais precoces (12 h 45 min e 23 h 10 min, respectivamente), evidenciando que a redução da fluidez está associada a uma aceleração do processo de endurecimento, com menor tempo disponível para manuseio.

A Amostra 3V(40MK 56SS 4HS), apesar de apresentar um espalhamento intermediário (85,9 mm), exibiu os maiores tempos de pega (49 h 25 min para início e 54 h 40 min para fim), indicando que, neste caso, a consistência inicial não é o único fator determinante, sendo a cinética de reação fortemente influenciada pela composição química e pela reatividade dos constituintes.

A Amostra 4V(42MK 52SS 6HS), que apresentou o menor diâmetro de espalhamento (38,2 mm), registrou também o menor intervalo entre início e fim de pega (15 h 30 min e 16 h 04 min), caracterizando um sistema de elevada reatividade, baixa trabalhabilidade e endurecimento rápido, o que limita significativamente sua aplicação prática no estado fresco.

Por fim, a Amostra 5C(41MK 54SS 5HS), com espalhamento de 73,6 mm, apresentou tempos de pega intermediários (36 h 20 min e 46 h 25 min), indicando um comportamento equilibrado entre fluidez inicial e evolução do endurecimento.

De forma consolidada, os resultados demonstram que a trabalhabilidade inicial, avaliada pelo mini-slump, exerce influência relevante sobre o tempo de pega, embora a composição do sistema reagente e a reatividade do precursor sejam fatores primordiais na definição da cinética de geopolimerização.

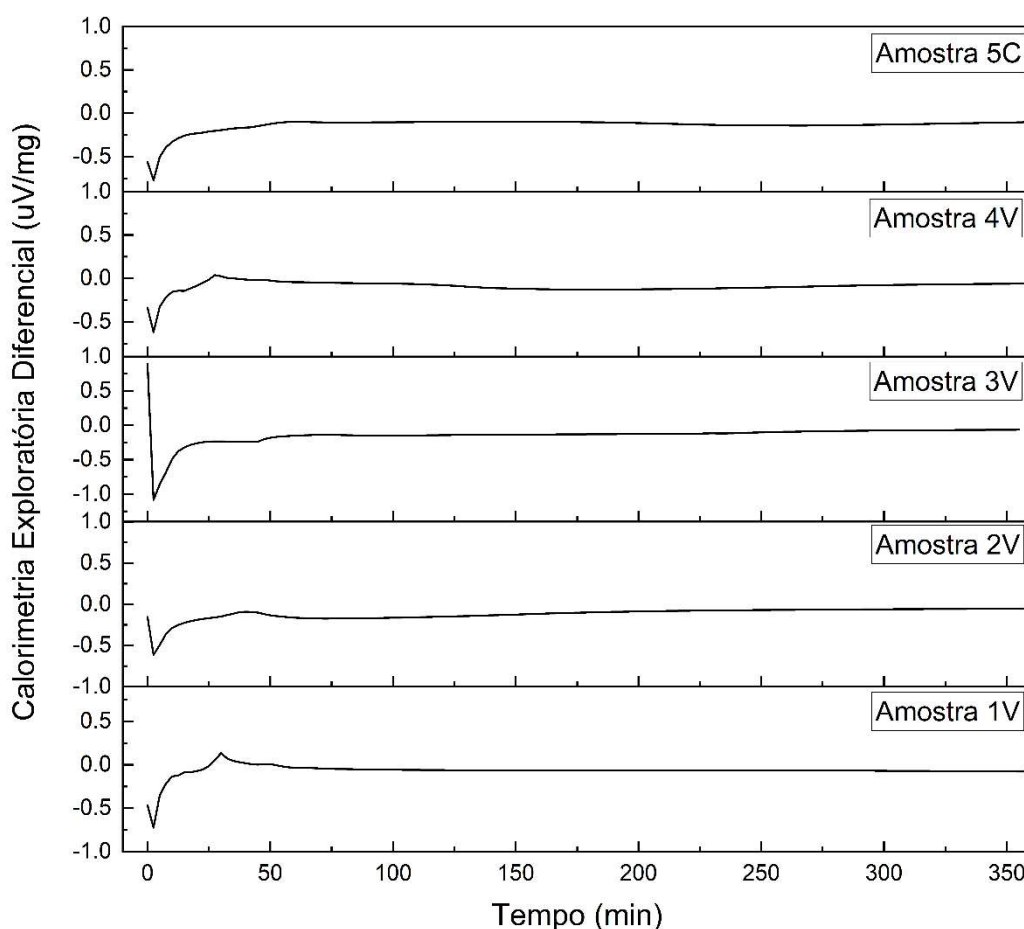
4.1.3 Calorimetria Isotérmica (DSC)

Para a avaliação da cinética de reação e da evolução térmica dos sistemas geopoliméricos, foi realizado o ensaio de calorimetria isotérmica (DSC). As amostras foram monitoradas sob condições isotérmicas controladas, nas temperaturas de 25 e 60 °C, conforme ilustrado nas Figuras 11 e 12, respectivamente, de modo a avaliar a influência da temperatura na taxa de liberação de calor, na intensidade dos picos exotérmicos e no tempo característico das reações. A escolha dessas temperaturas possibilita a comparação entre uma

condição próxima à ambiente e uma condição de ativação térmica acelerada, frequentemente empregada em sistemas geopoliméricos para potencializar a reatividade do precursor.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11, na qual é possível identificar os perfis de fluxo de calor ao longo do tempo para cada amostra, evidenciando diferenças no início das reações, na magnitude dos picos exotérmicos e na duração dos processos associados à geopolimerização.

Figura 11 – Análise Calorimetria Isotérmica (DSC) – 25 °C



Fonte: Do autor (2026).

Os perfis de calorimetria isotérmica obtidos a 25 °C evidenciam o comportamento térmico inicial das cinco formulações geopoliméricas. De modo geral, todas as amostras apresentam um evento térmico inicial pronunciado, associado à rápida dissolução das fases reativas do metacaulim em meio altamente alcalino, seguido por uma redução gradual do fluxo de calor, indicando a progressiva formação e estabilização da rede geopolimérica.

A Amostra 1V(38MK 56SS 6HS), apresenta um pico inicial moderado e bem definido nos primeiros minutos, seguido por uma estabilização relativamente rápida do sinal térmico. Esse comportamento sugere uma reatividade inicial significativa, porém com cinética controlada, compatível com o tempo de pega intermediário e a maior trabalhabilidade observada no ensaio de mini-slump.

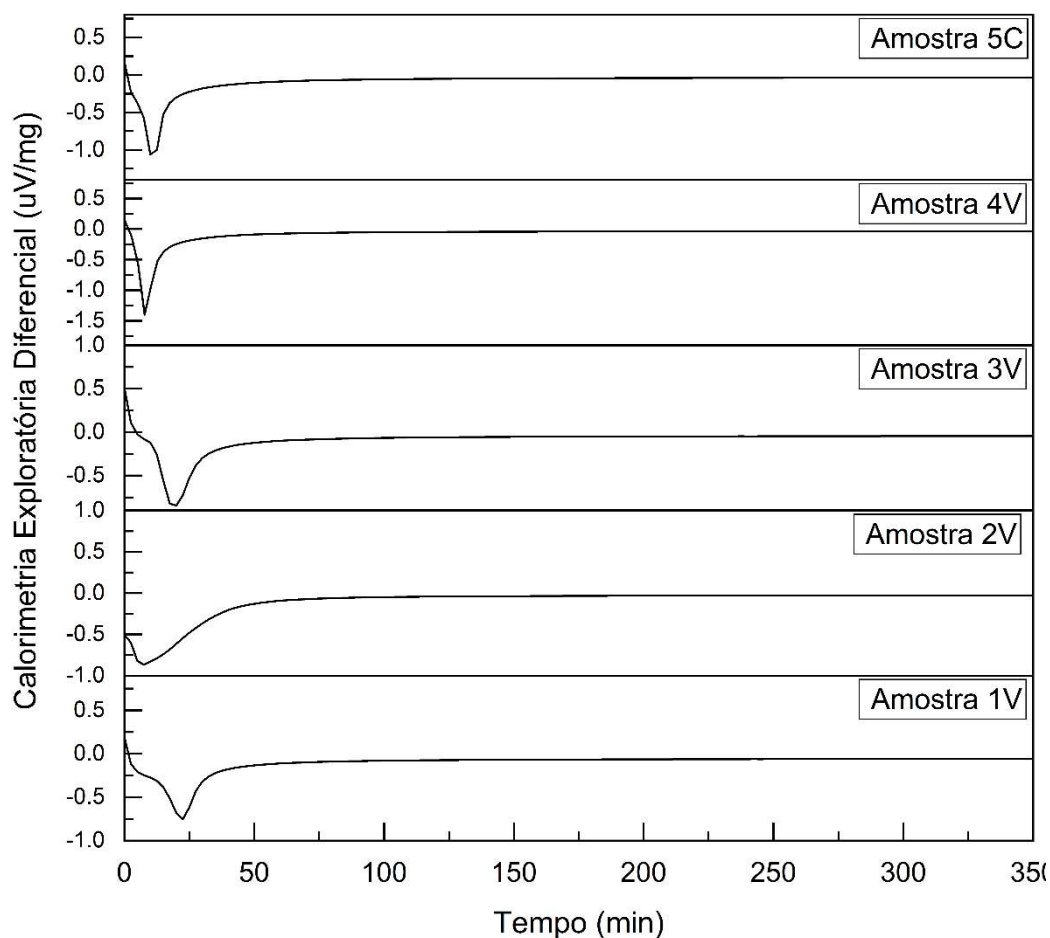
Na Amostra 2V(44MK 52SS 4HS), observa-se um pico inicial menos intenso e um decaimento mais gradual do fluxo de calor, indicando uma taxa de reação ligeiramente reduzida em comparação à Amostra 1V(38MK 56SS 6HS). Tal comportamento está coerente com o menor espalhamento observado no estado fresco, sugerindo uma relação direta entre reatividade térmica inicial e trabalhabilidade da mistura.

A Amostra 3V(40MK 56SS 4HS), apresenta o evento exotérmico inicial mais intenso entre as formulações, seguido por uma estabilização mais lenta do sinal calorimétrico. Esse resultado indica uma maior reatividade inicial do sistema, com liberação de calor mais concentrada nos primeiros instantes, o que explica o tempo de pega mais elevado observado experimentalmente, associado a uma rápida estruturação inicial e posterior reorganização da matriz geopolimérica.

Para a Amostra 4V(42MK 52SS 6HS), o perfil térmico revela um pico inicial menos pronunciado e uma rápida estabilização do fluxo de calor. Esse comportamento sugere uma menor intensidade das reações iniciais, possivelmente relacionada à composição do reagente alcalino, refletindo diretamente o baixo espalhamento no mini-slump e o curto intervalo entre início e final de pega, caracterizando um sistema de rápida perda de trabalhabilidade.

A Amostra 5C(41MK 54SS 5HS), apresenta um perfil térmico mais estável ao longo do tempo, com pico inicial discreto e variação reduzida do fluxo de calor. Esse comportamento indica uma cinética de reação mais homogênea e gradual, compatível com o comportamento intermediário observado tanto no ensaio de trabalhabilidade quanto no tempo de pega, sugerindo um equilíbrio entre dissolução e policondensação em temperatura ambiente.

Figura 12- Análise Calorimetria Isotérmica (DSC) – 60 °C



Fonte: Do autor (2026).

Os resultados de calorimetria isotérmica a 60 °C indicam aceleração significativa das reações alcalinas e policondensação em todas as formulações, evidenciada por picos exotérmicos mais intensos e antecipados em relação ao ensaio a 25 °C. As amostras 1V(38MK 56SS 6HS) e 3V(40MK 56SS 4HS), apresentam maior liberação de calor nos estágios iniciais, sugerindo maior reatividade, enquanto 2V(44MK 52SS 4HS) e 4V(42MK 52SS 6HS), exibem comportamento mais gradual, e a amostra 5C(41MK 54SS 5HS), apresenta o desempenho intermediário. Após o pico inicial, observa-se estabilização do sinal térmico, indicando redução da taxa reacional.

Em comparação com os resultados obtidos a 25 °C, verifica-se que o aumento da temperatura promove uma antecipação e intensificação da liberação de calor, refletindo diretamente na cinética de reação dos geopolímeros. Enquanto a 25 °C os picos exotérmicos se apresentam menos intensos e mais distribuídos ao longo do tempo, a 60 °C há clara

concentração energética nos minutos iniciais, o que se alinha aos resultados observados nos ensaios de tempo de pega e mini-slump. Essa correlação indica que formulações com maior reatividade térmica tendem a apresentar menor trabalhabilidade e tempos de pega reduzidos, reforçando a influência conjunta da composição e da temperatura no desempenho reológico e no desenvolvimento microestrutural das pastas geopoliméricas.

4.1.4 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados do ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) são apresentados com o objetivo de analisar a evolução química e estrutural das pastas geopoliméricas ao longo do tempo de cura, bem como comparar o comportamento das cinco formulações avaliadas (1V, 2V, 3V, 4V e 5C). Os espectros obtidos aos 7 dias, 3 meses, 6 meses e 12 meses de idade são apresentados, respectivamente, nas Figuras 13, 14, 15 e 16.

Assim, por meio da espectroscopia no infravermelho é possível identificar a natureza das ligações químicas, uma vez que determinados modos vibracionais de absorção são característicos de grupos funcionais específicos e aparecem em faixas bem definidas do espectro vibracional (SANTOS; GOMES, 2023). Além disso, essa técnica permite observar o deslocamento ou surgimento de bandas resultantes da formação de novos compostos químicos durante processos de transformação estrutural.

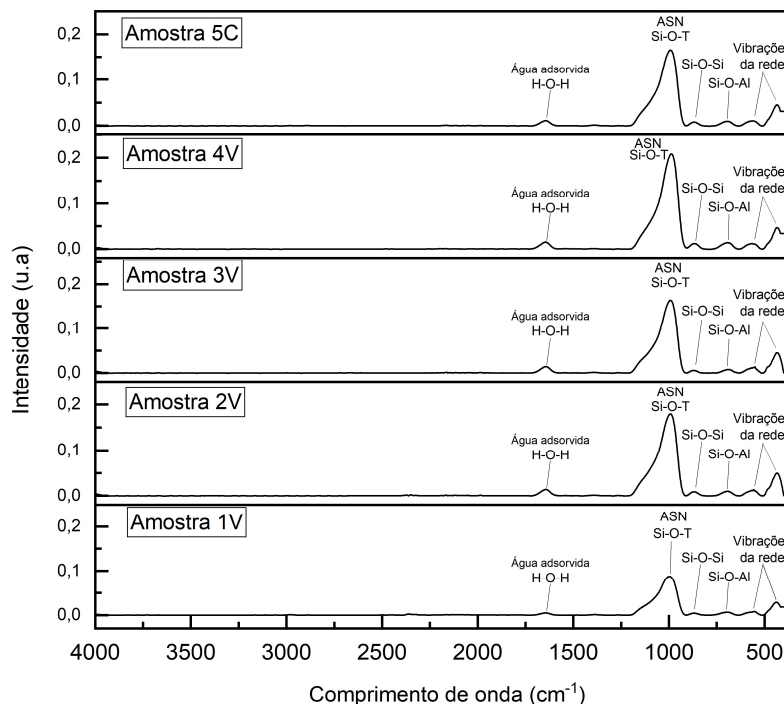
Devido à natureza predominantemente amorfa das pastas geopoliméricas, as bandas observadas nos espectros de FTIR apresentam alargamento e sobreposição, devendo ser interpretadas de forma qualitativa e comparativa ao longo das idades de cura.

Aos 7 dias (Figura 13) a banda principal atribuída ao estiramento assimétrico Si–O–T (T = Si ou Al) situa-se entre aproximadamente 998 e 1001 cm^{-1} , característica de sistemas em estágio inicial de policondensação. A presença da banda em torno de 1644 cm^{-1} , associada à deformação H–O–H, indica quantidade ainda significativa de água adsorvida, compatível com matriz em processo de reorganização.

Aos 3 meses (Figura 14) observa-se deslocamento da banda Si–O–T para menores números de onda ($\approx 992\text{--}996 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo maior incorporação de Al na rede e avanço da formação de uma aluminossilicato de sódio nanoestruturado (ASN). Verifica-se também

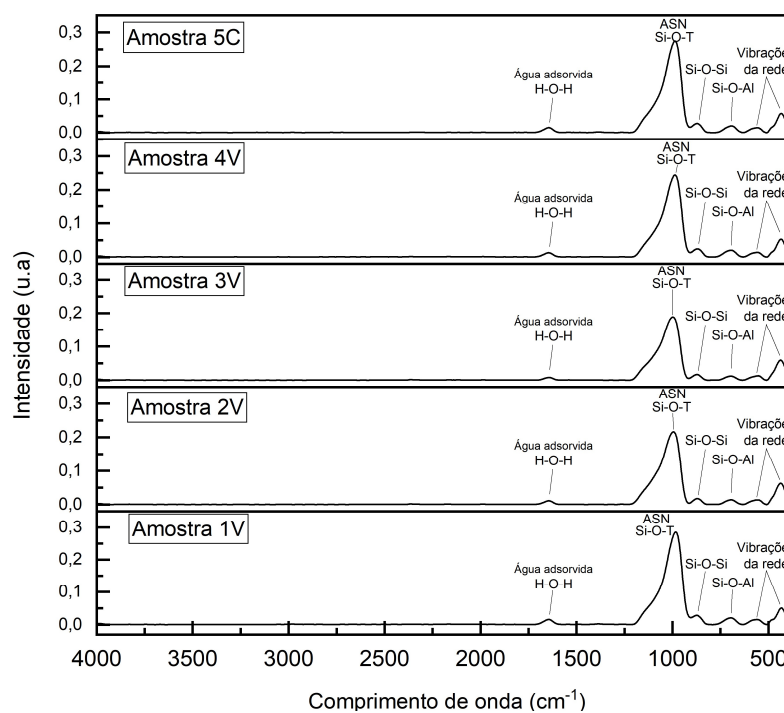
aumento da intensidade relativa da banda principal, sugerindo ampliação da conectividade estrutural.

Figura 13 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 7 dias de idade



Fonte: Do autor (2026).

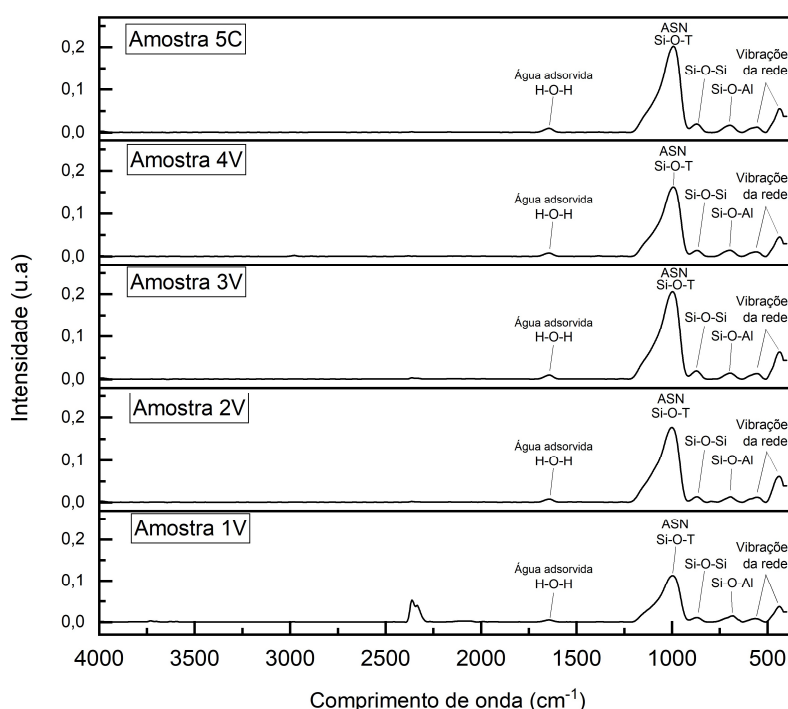
Figura 14 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 3 meses de idade



Fonte: Do autor (2026).

Aos 6 meses, o deslocamento acumulado da banda principal confirma a continuidade da reação geopolimérica. A redução da intensidade associada à água adsorvida e a maior definição da banda Si–O–T indicam densificação progressiva da matriz e reorganização interna de aluminossilicato de sódio nanoestruturado.

Figura 15 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 6 meses de idade



Fonte: Do autor (2026).

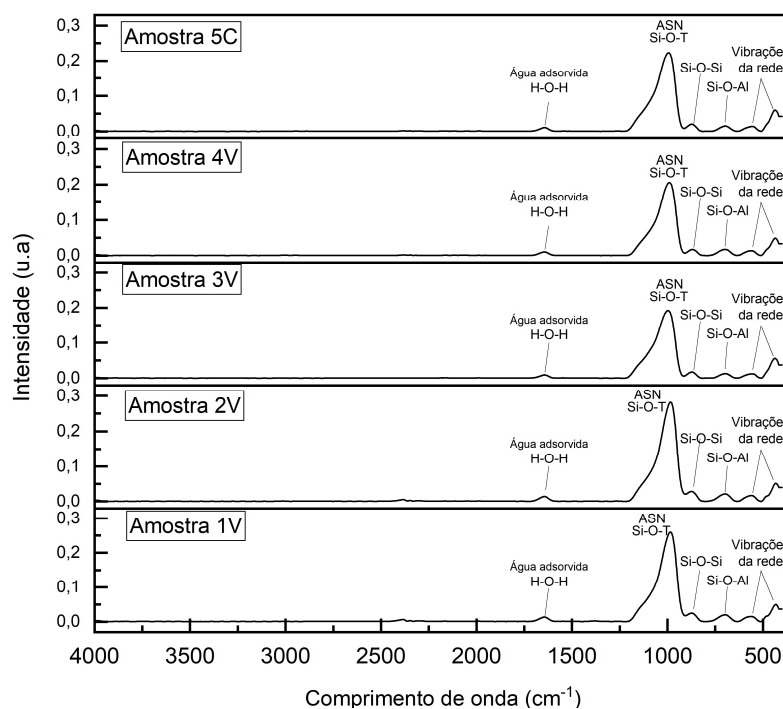
Na amostra 1V(38MK 56SS 6HS), o pico observado entre 2277 e 2394 cm^{-1} , com máximo próximo de 2350 cm^{-1} , é atribuído ao estiramento assimétrico do CO_2 atmosférico presente no caminho óptico do equipamento. Trata-se de interferência instrumental, não estando relacionado à formação de novas fases na matriz geopolimérica.

Aos 12 meses (Figura 16), os espectros demonstram tendência de estabilização da posição da banda principal ($\approx 983\text{--}994 \text{ cm}^{-1}$), evidenciando consolidação estrutural. A menor intensidade relativa da banda em 1644 cm^{-1} reforça a redução de água fisicamente adsorvida, compatível com maior grau de polimerização.

De forma geral, os resultados indicam evolução progressiva da aluminossilicato de sódio nanoestruturado ao longo do tempo, evidenciada pelo deslocamento da banda Si–O–T para menores números de onda e pela redução das contribuições associadas à água adsorvida.

Esse comportamento é consistente com os resultados obtidos por DRX, Raman e MEV, mostrados a seguir, reforçando a densificação e estabilização da matriz nas idades mais avançadas.

Figura 16 - Espectros de FTIR das pastas geopoliméricas aos 12 meses de idade



Fonte: Do autor (2026).

Com o objetivo de consolidar a interpretação espectroscópica, a Tabela 8 apresenta a atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das pastas geopoliméricas, conforme reportado na literatura especializada.

Tabela 8 - Atribuição das bandas características de FTIR para geopolímeros à base de metacaulim

Banda de absorção Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição vibracional	Estrutura associada Fase	Referência
1650 – 1630	Flexão H–O–H	Água fisicamente adsorvida.	Provis (2017).
1100 – 1080	Estiramento assimétrico Si–O–T (precursor)	Metacaulim não reagido.	Van Jaarsveld et al. (1997).
1030 – 950	Estiramento assimétrico Si–O–T (T = Si ou Al)	Nanoestrutura aluminossilicática,	Duxson et al. (2007);

		(frequentemente associada ao gel N–A–S–H na literatura).	Provis (2017).
900 – 870	Vibrações Si–OH	Silanóis residuais.	Davidovits (2015).
800 – 780	Estiramento simétrico Si–O–Si	Estrutura silicática.	Provis (2017).
720 – 680	Vibrações Si–O–Al	Incorporação de Al na rede.	Duxson et al. (2007).
600 – 550	Vibrações de rede T–O	Reorganização estrutural.	Davidovits (2015).

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Provis (2017), Duxson et al. (2007), Van Jaarsveld et al. (1997) e Davidovits (2015).

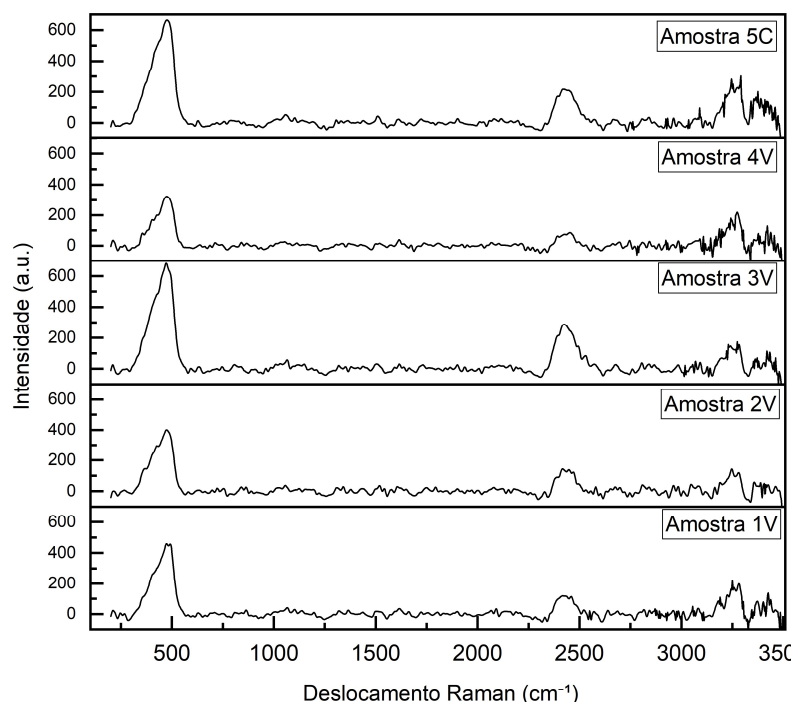
4.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada com o objetivo de avaliar a evolução estrutural das pastas geopoliméricas ao longo do tempo de cura, permitindo a identificação das ligações características da rede aluminossilicática formada durante o processo de reação alcalina. Essa técnica é particularmente adequada para a análise de materiais predominantemente amorfos, fornecendo informações sobre a organização local das ligações químicas e o grau de conectividade estrutural (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Ressalta-se que, em sistemas geopoliméricos, os espectros Raman apresentam, de forma predominante, bandas largas e de baixa definição, em função da natureza amorfa da matriz, não sendo esperada a presença de picos bem definidos como em materiais cristalinos (DUXSON et al., 2007). Dessa forma, a interpretação dos resultados baseia-se na análise de regiões espectrais de maior intensidade, associadas às vibrações características das ligações Si–O–T (T = Si ou Al). Adicionalmente, as bandas observadas em regiões superiores a aproximadamente 2500 cm^{-1} não foram consideradas na interpretação estrutural da matriz geopolimérica, uma vez que estão associadas principalmente a interferências atmosféricas, como CO_2 , e à presença de água adsorvida, não representando ligações estruturais de aluminossilicato de sódio nanoestruturado (DAVIDOVITS, 2020; 2025).

Na sequência, são apresentados os espectros Raman obtidos para as idades de 7 dias, 28 dias, 3 meses, 6 meses e 12 meses, correspondentes às Figuras 17, 18, 19, 20 e 21, respectivamente, permitindo a análise comparativa da evolução estrutural do sistema geopolimérico ao longo do tempo de cura.

Figura 17 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 7 dias de idade

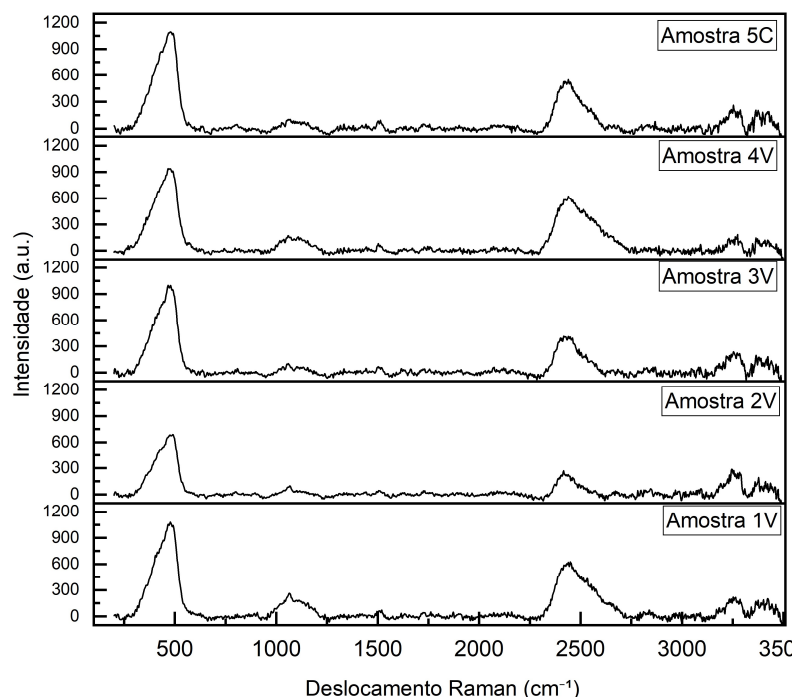


Fonte: Do autor (2026).

A Figura 17, correspondente às amostras aos 7 dias de idade, ainda não apresenta espectros característicos na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} , atribuídos às vibrações de estiramento das ligações Si–O–T, compatíveis com a formação inicial da aluminossilicato de sódio nanoestruturado.

Embora os espectros não estejam definidos, observa-se tendência de maior intensidade nessa região, indicando que o processo de policondensação já está em desenvolvimento. Bandas de menor intensidade entre 430 e 560 cm^{-1} são associadas às vibrações de flexão das ligações Si–O–Si e Al–O–Si, sugerindo a incorporação do alumínio na rede estrutural (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). A presença de sinais difusos em outras regiões indica que o sistema ainda apresenta frações não reagidas e elevada heterogeneidade estrutural.

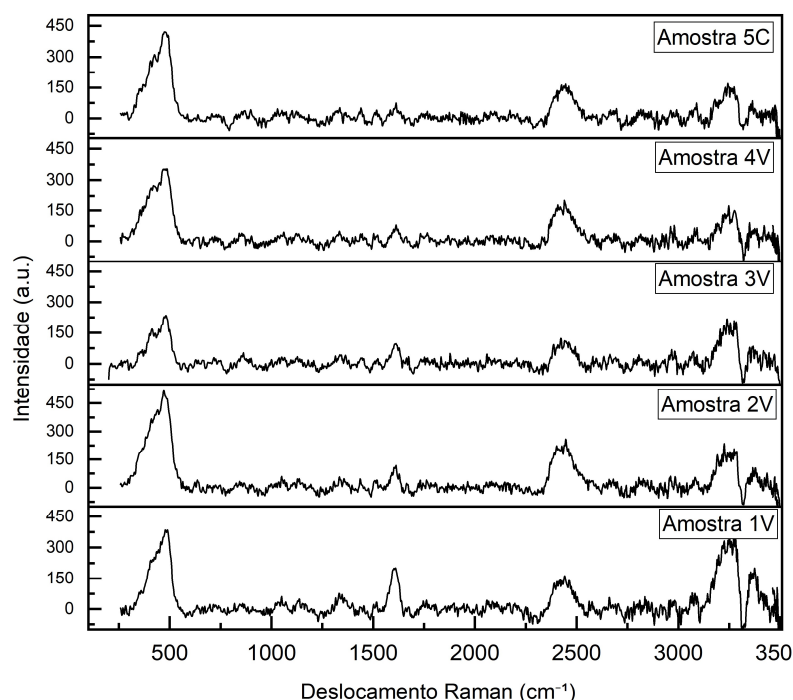
Figura 18 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 28 dias de idade



Fonte: Do autor (2026).

Aos 28 dias, conforme Figura 18, os espectros Raman das pastas geopoliméricas mantêm bandas predominantes nas regiões de $\sim 450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, atribuídas, respectivamente, às deformações de ligações Si–O–Si/Si–O–Al e ao estiramento assimétrico de Si–O–T (T = Si ou Al), características da rede aluminossilicatada formada durante a geopolimerização. A largura dessas bandas indica que a matriz permanece predominantemente amorfa, embora já apresente estrutura geopolimérica consolidada. De modo geral, os espectros sugerem que, aos 28 dias, o sistema já desenvolveu a rede principal de aluminossilicato, porém ainda com desordem estrutural, compatível com a continuidade da reorganização microestrutural em idades mais avançadas, conforme descrito para sistemas geopoliméricos à base de metacaulim (DUXSON et al., 2007; DAVIDOVITS, 2020).

Figura 19 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 3 meses de idade

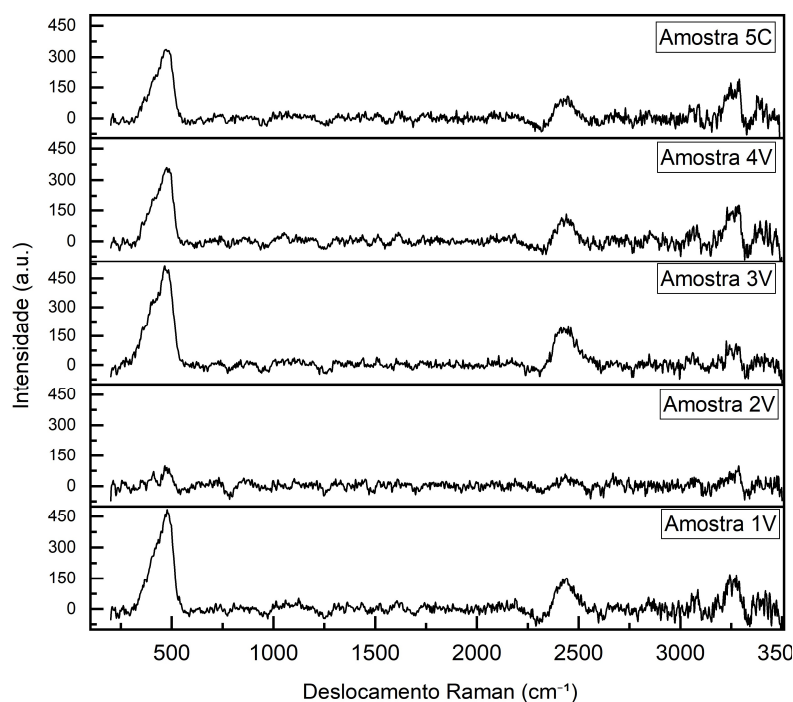


Fonte: Do autor (2026).

Na Figura 19, correspondente aos 3 meses de idade, apresenta espectros mais estáveis, com manutenção da região de maior intensidade associada às ligações Si–O–T. A menor variação global dos espectros e a redução relativa de contribuições difusas indicam maior homogeneidade estrutural e consolidação da aluminossilicato de sódio nanoestruturado. Esse comportamento está associado ao avanço da policondensação e à formação de uma rede tridimensional mais contínua (PROVIS, 2017).

Em comparação às idades anteriores, observa-se redução relativa das contribuições associadas a silicatos residuais na faixa de 950–1100 cm^{-1} , sugerindo consumo progressivo das espécies menos reagidas. As bandas entre 430–560 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de flexão Si–O–Si e Al–O–Si, mantêm-se evidentes, refletindo consolidação da estrutura aluminossilicatada. A presença de sinais na região de 780–820 cm^{-1} , compatíveis com a presença de quartzo residual, tende a apresentar menor destaque espectral em algumas formulações, indicando avanço da reação em relação às idades iniciais.

Figura 20 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 6 meses de idade

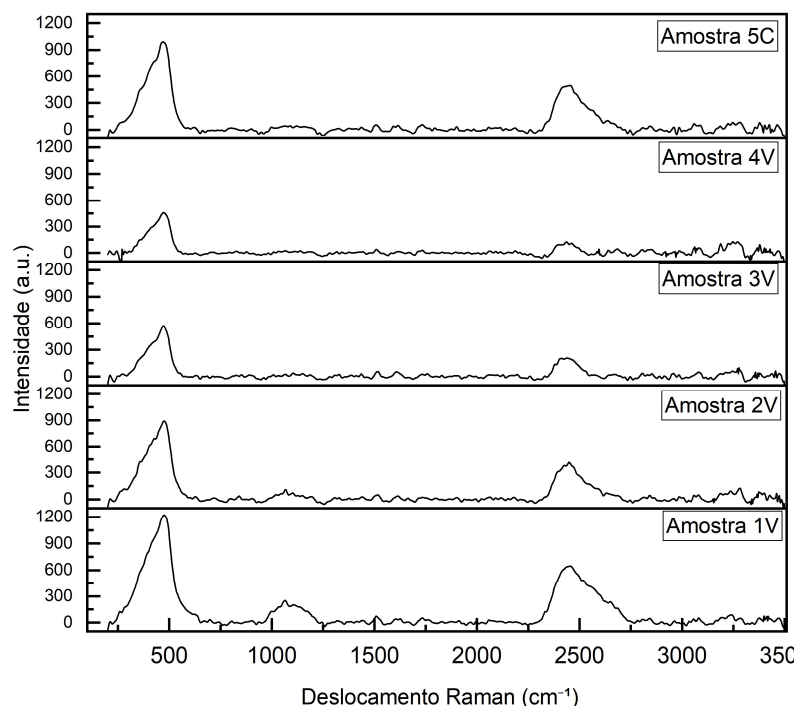


Fonte: Do autor (2026).

Aos 6 meses (Figura 20), os espectros Raman evidenciam a persistência das principais bandas associadas à matriz geopolimérica, com destaque para a região de $\sim 450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, relacionada às deformações de unidades estruturais Si–O, e para a faixa de $\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, vinculada às vibrações de estiramento de ligações Si–O–T (T = Si ou Al).

Em relação às idades anteriores, observa-se uma resposta espectral mais estável, sem alterações significativas na posição das bandas, indicando que a estrutura formada já atingiu um estágio avançado de reorganização. A predominância de sinais amplos reforça o caráter amorfo da matriz, enquanto a redução de variações espectrais sugere diminuição da atividade reacional residual e maior equilíbrio estrutural do sistema ao longo do tempo de cura, comportamento consistente com a evolução de materiais geopoliméricos descrita na literatura (DUXSON et al., 2007; DAVIDOVITS, 2020).

Figura 21 - Espectros Raman das pastas geopoliméricas aos 12 meses de idade



Fonte: Do autor (2026).

Por fim, a Figura 21, referente aos 12 meses de idade, evidencia espectros ainda mais uniformes, com manutenção das características observadas nas idades anteriores. A ausência de mudanças significativas nas regiões espectrais indica que a evolução estrutural ocorre predominantemente nas idades iniciais, sendo seguida por um estágio de estabilização do aluminossilicato de sódio nanoestruturado. A persistência de sinais difusos ao longo do espectro sugere a presença de heterogeneidades associadas a fases não reagidas, o que pode influenciar o desempenho físico-mecânico em longo prazo (PROVIS, 2017).

De forma comparativa, observa-se que as diferenças entre as formulações se atenuam aos 12 meses, indicando que o sistema tende a um estado de estabilização estrutural. O conjunto dos resultados confirma a evolução progressiva da matriz ao longo do tempo, com predominância da fase amorfa característica de aluminossilicato de sódio nanoestruturado e redução das contribuições associadas às fases precursoras não reagidas, em concordância com o comportamento descrito para sistemas de aluminossilicatos com reação alcalina em idades avançadas.

Com o objetivo de consolidar a interpretação espectroscópica, a Tabela 9 apresenta a atribuição das principais bandas observadas nos espectros de Raman das pastas

geopoliméricas, incluindo bandas primárias e secundárias, conforme descrito na literatura especializada para sistemas à base de metacaulim em ambiente fortemente alcalino.

Tabela 9 - Atribuições das bandas Raman características de geopolímeros à base de metacaulim

Faixa (cm ⁻¹)	Atribuição (Raman)	Interpretação Estrutural	Referência
430 – 480	Flexão Si–O–Si	Vibrações de flexão da rede silicatada parcialmente reorganizada.	Provis (2014); Duxson et al. (2007).
500 – 560	Al–O–Si	Incorporação do alumínio na estrutura tridimensional.	Caggiani et al. (2021).
560 – 650	Si–O–Al (misto)	Formação inicial da nanoestrutura aluminosilicática, (frequentemente associada ao gel N–A–S–H na literatura).	Sakamoto et al. (2025).
650 – 750	Anéis silicatados	Estruturas polimerizadas intermediárias.	Provis (2014).
780 – 820	Quartzo residual	Fase cristalina não reagida do metacaulim.	Duxson et al. (2007).
850 – 950	Si–O–T (T = Si ou Al)	Banda principal da nanoestrutura aluminosilicática; grau de policondensação.	Caggiani et al. (2021); Sakamoto et al. (2025).
950 – 1100	Si–O residual	Silicatos não totalmente reagidos ou reorganização tardia.	Provis (2014).
1350 – 1500	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	Carbonatação superficial inicial.	Duxson et al. (2007).
1600 – 1650	H–O–H	Água adsorvida na matriz geopolimérica.	Provis (2014).

Fonte: Elaborado pelo autor com base em PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (2014); DUXSON, P. et al. (2007); CAGGIANI, M. C. et al. (2021) e SAKAMOTO, R. et al. (2025).

4.1.6 Microscopias eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para avaliar a morfologia e a evolução microestrutural das pastas geopoliméricas ao longo do tempo e formação de um aluminossilicato de sódio nanoestruturado. As Figuras de 22 a 28 apresentam as microestruturas observadas nas idades de 3, 6 e 12 meses para as diferentes composições estudadas, em diferentes níveis de ampliação, permitindo analisar aspectos como densificação da matriz, presença de poros e possíveis fases residuais.

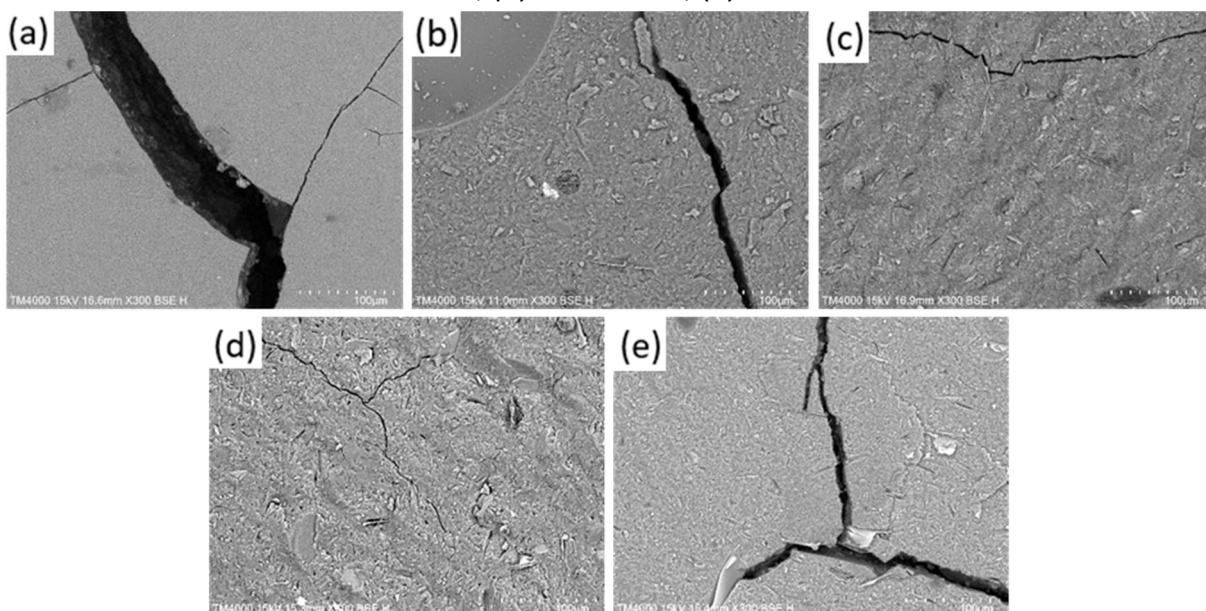
A Figura 22 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 3 meses, com ampliação de 300×, permitindo observar a morfologia geral da matriz e a

presença de descontinuidades estruturais. De modo geral, as imagens evidenciam superfície relativamente compacta, porém com presença de fissuras em diferentes graus entre as composições analisadas.

A amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), apresentou fissura mais pronunciada em relação às demais, comportamento possivelmente associado à maior proporção de reagentes alcalinos na formulação, favorecendo maior liberação de calor, retração e geração de tensões internas na matriz geopolimérica. As amostras 2V(44MK 52SS 4HS) (b) e 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresentam comportamento semelhante entre si, com fissuras lineares bem definidas, porém com menor abertura e extensão em relação à observada na amostra 1V(38MK 56SS 6HS).

Por sua vez, as amostras 3V(40MK 56SS 4HS) (c) e 4V(42MK 52SS 6HS) (d), apresentam matriz mais homogênea na escala analisada, com fissuras menos evidentes e superfície relativamente mais contínua, indicando menor presença de descontinuidades visíveis.

Figura 22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 3 meses com ampliação de 300×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C



Fonte: Do autor (2026).

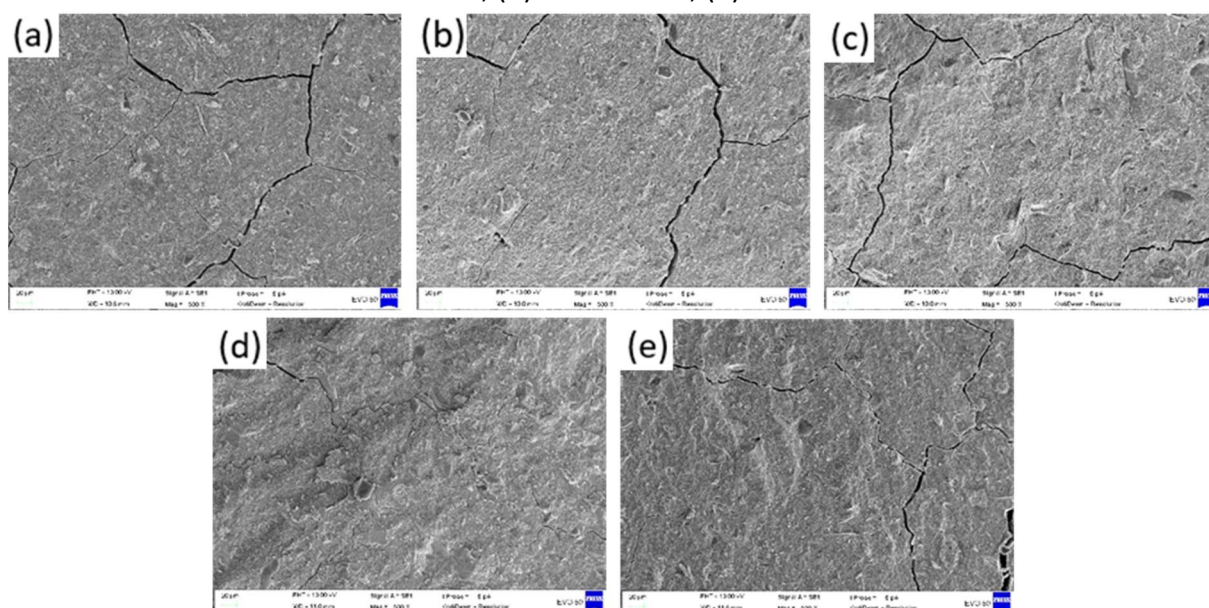
A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 6 meses, com ampliação de 500×, de modo geral, todas as amostras apresentam presença de fissuras distribuídas ao longo da superfície, porém com diferenças no padrão de ocorrência.

A amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), apresenta rede de fissuras mais pronunciada, com ramificações que se propagam em diferentes direções, indicando maior abertura e conectividade entre as descontinuidades. A amostra 2V(44MK 52SS 4HS) (b), apresenta fissura principal bem definida, com menor ramificação lateral, sugerindo distribuição mais localizada da descontinuidade.

Na amostra 3V(40MK 56SS 4HS) (c), observa-se fissura contínua que atravessa a micrografia, com padrão relativamente linear e presença de pequenas ramificações secundárias. Já a amostra 4V(42MK 52SS 6HS) (d), apresenta matriz com aparência mais irregular e textura superficial mais heterogênea, porém com menor evidência de fissuras abertas na área observada. Por fim, a amostra 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresenta fissuras visíveis com propagação vertical predominante, embora com menor ramificação quando comparada à amostra 1V(38MK 56SS 6HS).

De forma crítica, observa-se que as fissuras presentes nas micrografias apresentam características típicas de retração ou acomodação microestrutural da matriz, sendo distribuídas de maneira distinta entre as composições.

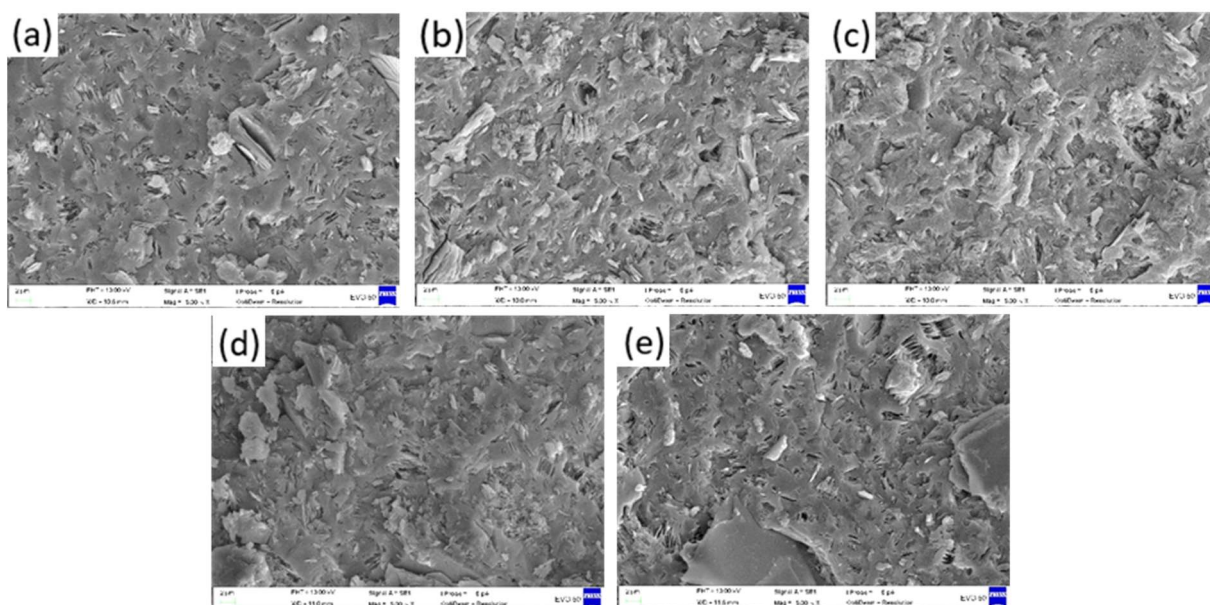
Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 500×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C



A Figura 24 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 6 meses, com ampliação de 5000 $\times$. As amostras apresentam matriz relativamente densa, formada por aglomerados irregulares e estruturas lamelares características do gel geopolimérico. A amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), apresenta superfície composta por partículas e aglomerados de morfologia irregular, distribuídos de forma relativamente compacta. A amostra 2V(44MK 52SS 4HS) (b), apresenta textura semelhante, porém com aglomerados ligeiramente mais definidos e com distribuição mais uniforme na área observada.

Na amostra 3V(40MK 56SS 4HS) (c), observa-se matriz com aparência mais heterogênea, com presença de estruturas lamelares e regiões de diferentes densidades superficiais. A amostra 4V(42MK 52SS 6HS) (d), apresenta microestrutura com aspecto mais fragmentado, com presença de partículas de diferentes tamanhos e orientação aleatória, conferindo à superfície uma textura mais rugosa. Já a amostra 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresenta matriz com regiões relativamente mais compactas, embora ainda seja possível identificar aglomerados e estruturas lamelares distribuídas na superfície.

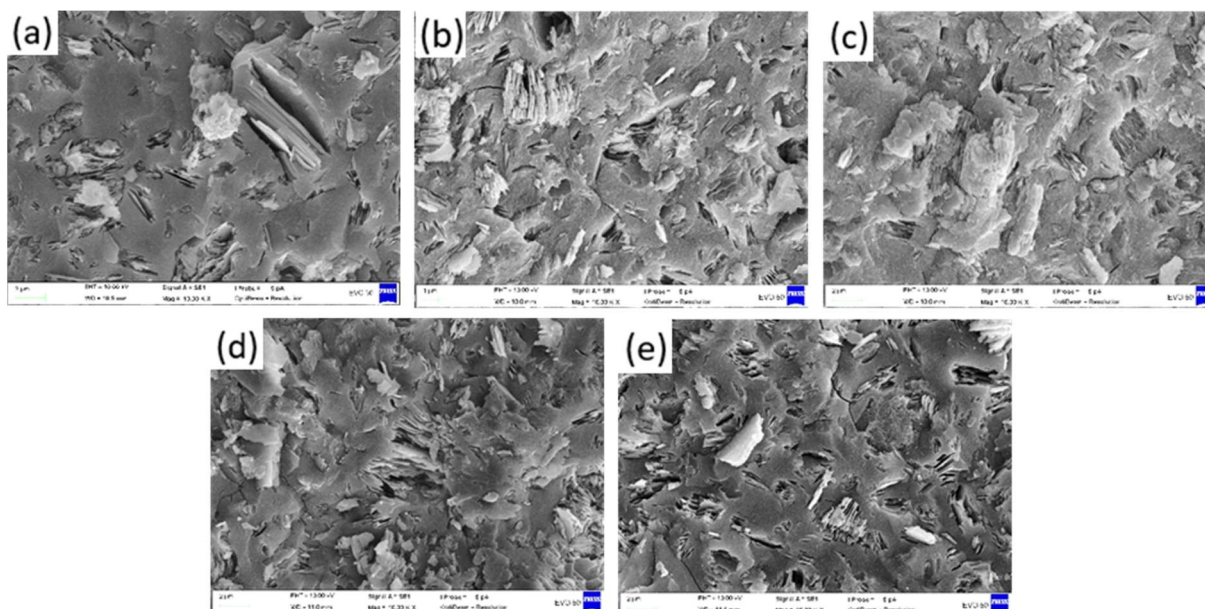
Figura 24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 5.000 $\times$: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C



A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 6 meses, com ampliação de 10.000×, permitindo observar com maior detalhamento a morfologia da matriz formada. A análise das micrografias evidencia diferenças no grau de reação entre as amostras, sendo possível identificar indícios de ataque alcalino sobre as partículas de metacaulim, caracterizados por superfícies irregulares, bordas difusas e regiões parcialmente dissolvidas. A amostra 1V(38MK 56SS 6HS), apresenta matriz relativamente compacta com estruturas lamelares, indicando dissolução parcial do metacaulim. A 2V(44MK 52SS 4HS), mostra superfície mais fragmentada, sugerindo maior heterogeneidade na reação. A 3V(40MK 56SS 4HS), apresenta agregados mais volumosos e rugosidade elevada, indicando coexistência de regiões reagidas e não reagidas. A 4V(42MK 52SS 6HS), exibe estrutura mais homogênea, com melhor integração da matriz geopolimérica. Já a 5C(41MK 54SS 5HS), apresenta morfologia heterogênea, com regiões densas e irregulares, evidenciando descontinuidades.

De modo geral, as observações indicam que a dissolução do precursor e a formação do gel não ocorrem de forma uniforme, sendo coerentes com a presença de fases residuais (DRX) e com a evolução das ligações Si–O–T (Raman/FTIR), podendo influenciar a porosidade e a perda de resistência ao longo do tempo (DUXSON et al., 2007; DAVIDOVITS, 2020).

Figura 25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 6 meses com ampliação de 10.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C

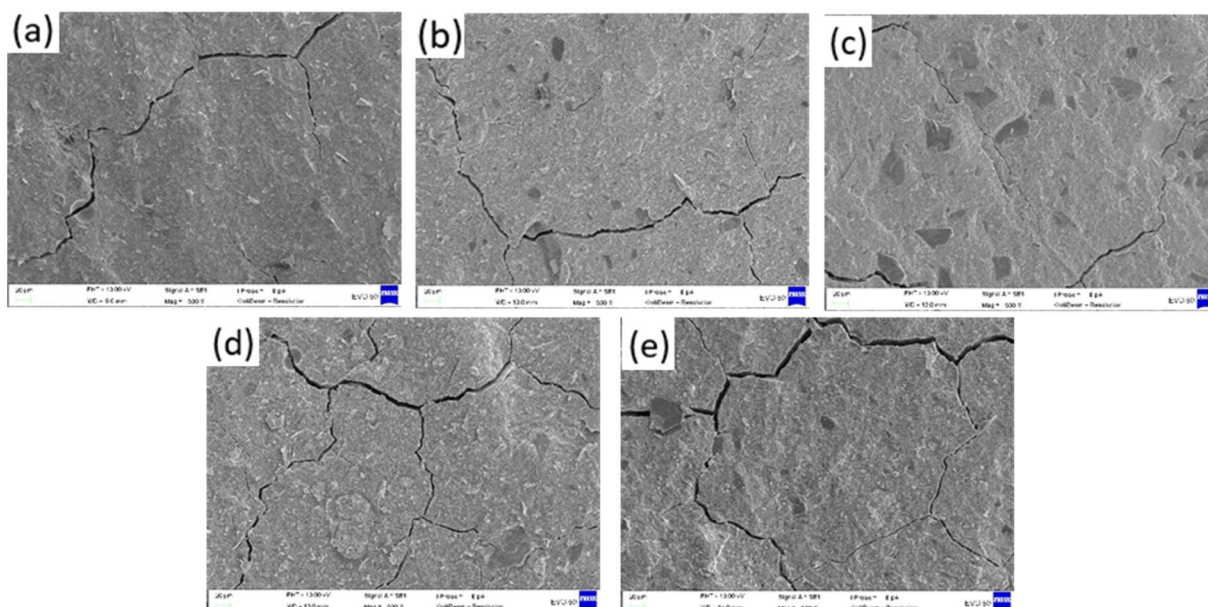


Fonte: Do autor (2026).

A Figura 26 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 12 meses, com ampliação de 500×, evidenciando a morfologia geral da matriz após período mais prolongado de cura. De modo geral, todas as amostras apresentam superfície relativamente compacta, porém com presença de fissuras distribuídas na matriz.

A amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), apresenta fissura principal bem definida, com propagação transversal ao longo da micrografia. Na amostra 2V(44MK 52SS 4HS) (b), observa-se fissura contínua com menor ramificação, distribuída de forma mais linear na superfície. A amostra 3V(40MK 56SS 4HS) (c), apresenta fissuras mais finas associadas à presença de partículas ou inclusões dispersas na matriz. Já a amostra 4V(42MK 52SS 6HS) (d), apresenta rede de fissuras mais ramificada, formando padrão de microfissuração interligada. Por fim, a amostra 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresenta fissuras visíveis com abertura moderada e distribuição relativamente homogênea na área observada.

Figura 26 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 500x: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C

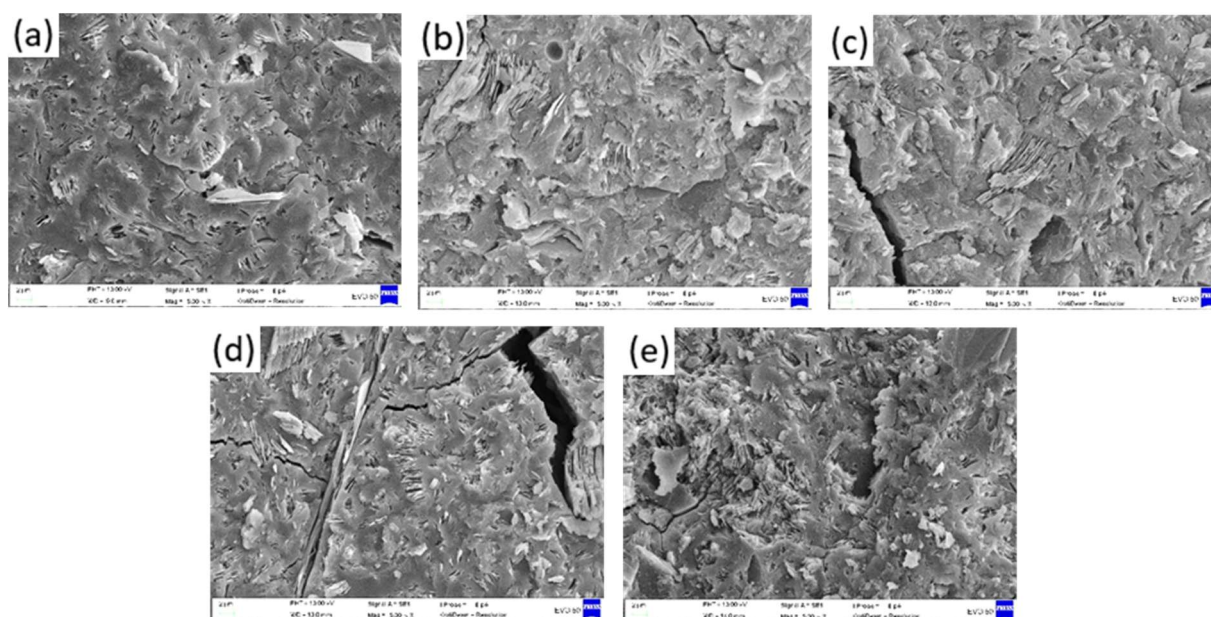


Fonte: Do autor (2026).

A Figura 27 apresenta as micrografias obtidas por MEV das pastas geopoliméricas aos 12 meses, com ampliação de 5.000x, permitindo observar com maior detalhe a morfologia da matriz formada. De modo geral, as imagens evidenciam estrutura composta por aglomerados irregulares e formações lamelares típicas da matriz geopolimérica.

Na amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), observa-se matriz relativamente compacta com presença de partículas lamelares distribuídas na superfície. A amostra 2V(44MK 52SS 4HS) (b), apresenta estrutura mais heterogênea, com aglomerados bem definidos e regiões de maior rugosidade superficial. Na amostra 3V(40MK 56SS 4HS) (c), observa-se presença de fissura que atravessa a micrografia, associada a estruturas lamelares orientadas ao redor da descontinuidade. A amostra 4V(42MK 52SS 6HS) (d), apresenta matriz com aglomerados lamelares distribuídos de forma irregular, além de fissura com abertura mais pronunciada. Já a amostra 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresenta morfologia mais irregular, com presença de poros e aglomerados dispersos na matriz.

Figura 27 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 5.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C



Fonte: Do autor (2026).

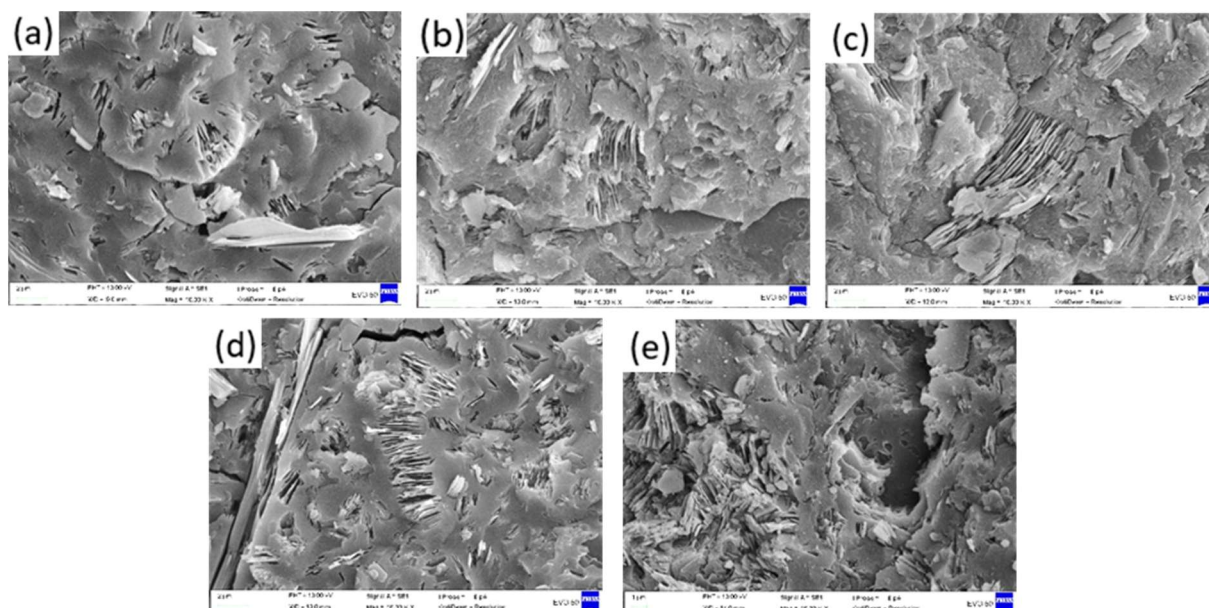
As micrografias de MEV aos 12 meses (Figura 28), com ampliação de 10.000×, evidenciam matriz geopolimérica predominantemente formada por aglomerados lamelares e estruturas aluminossilicáticas interligadas, típicas de materiais obtidos por reação alcalina. De modo geral, observa-se superfície relativamente compacta, com presença de regiões de reorganização da matriz e porosidade pontual.

A amostra 1V(38MK 56SS 6HS) (a), apresenta matriz relativamente densa, com lamelas distribuídas de forma dispersa e poucos vazios visíveis. Na amostra 2V(44MK 52SS 4HS) (b), observam-se aglomerados lamelares mais desenvolvidos, com orientação preferencial e textura superficial mais rugosa. A amostra 3V(40MK 56SS 4HS) (c), apresenta estruturas lamelares mais espessas e agrupadas, indicando regiões de maior crescimento e reorganização da fase formada.

Na amostra 4V(42MK 52SS 6HS) (d), são observadas lamelas alongadas associadas a descontinuidades locais, sugerindo microfissuração ou separação entre aglomerados. Já a amostra 5C(41MK 54SS 5HS) (e), apresenta morfologia mais heterogênea, com aglomerados lamelares compactados e presença de vazios entre as partículas.

De forma geral, as micrografias indicam matriz geopolimérica formada e relativamente consolidada, com variações locais na compactação e na organização das estruturas lamelares entre as composições analisadas.

Figura 28 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas geopoliméricas aos 12 meses com ampliação de 10.000×: (a) amostra 1V; (b) amostra 2V; (c) amostra 3V; (d) amostra 4V; (e) amostra 5C



Fonte: Do autor (2026).

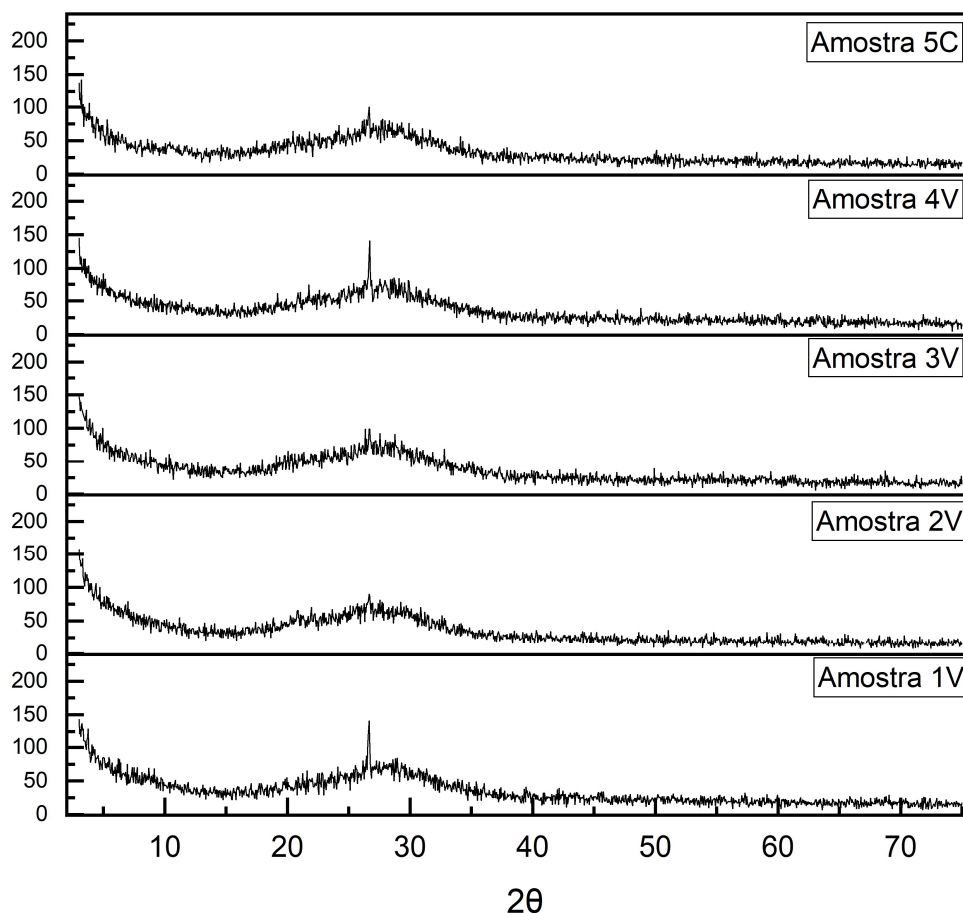
4.1.7 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas pastas geopoliméricas e avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes do processo de reação e cura do material. Essa técnica permite analisar o arranjo cristalográfico das fases presentes, bem como distinguir contribuições de fases cristalinas e da fração amorfa característica das matrizes geopoliméricas.

Os difratogramas aos 7 dias, mostrados na Figura 29, evidenciam predominância de uma fase amorfa, com halo difuso entre 20° e 35° (2 θ). Sob a perspectiva microestrutural adotada neste trabalho, esse comportamento está associado à formação de um aluminossilicato nanoestruturado amorfo, resultante da policondensação de espécies silicatadas e aluminadas em meio alcalino. A baixa intensidade de picos cristalinos indica

elevado grau de reação do metacaulim, com possível presença de fases residuais, como quartzo.

Figura 29 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 7 dias

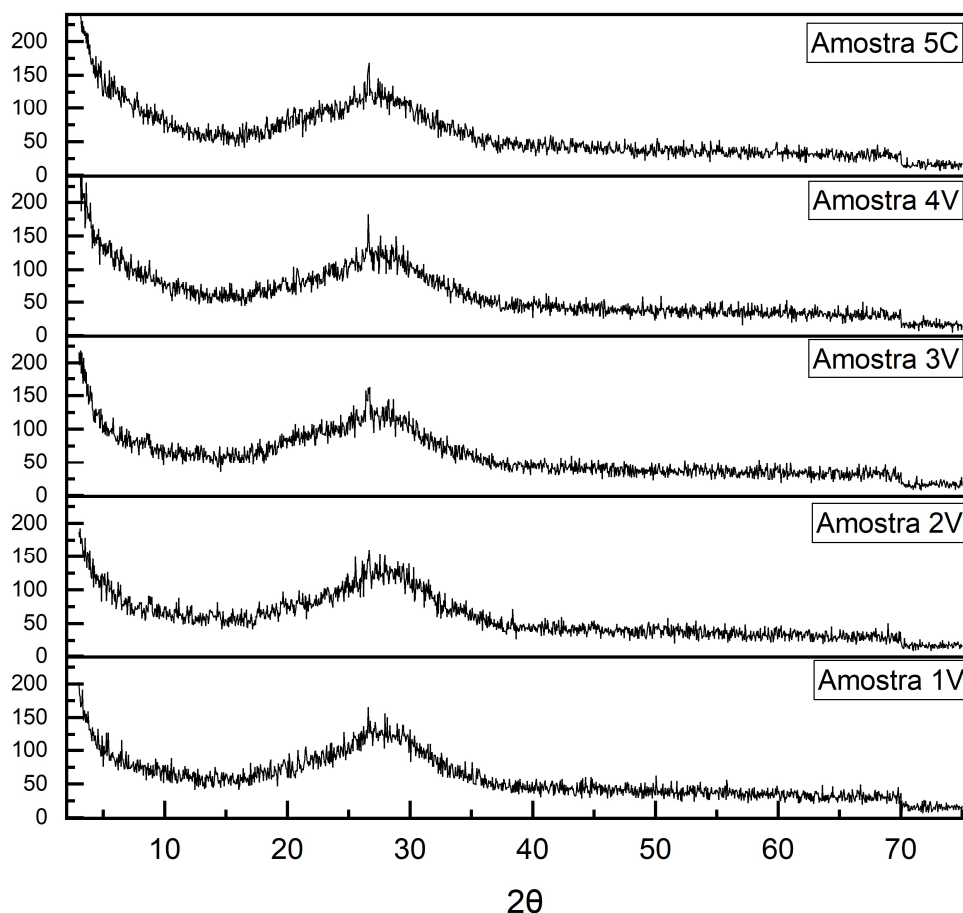


Fonte: Do autor (2026).

De modo geral, os resultados confirmam que, aos 7 dias, as pastas geopoliméricas apresentam uma estrutura predominantemente amorfa, com evolução significativa da rede aluminossilicática, sendo esse comportamento consistente com o desenvolvimento inicial da microestrutura observado em sistemas geopoliméricos à base de metacaulim.

A Figura 30 apresenta que, aos 3 meses, os difratogramas mantêm a predominância de uma fase amorfa (provável aluminossilicato de sódio nanoestruturado), com halo mais definido entre 20° e 35° (2θ) em relação aos 7 dias, indicando avanço da policondensação e maior organização da matriz. Observa-se ainda redução das fases reativas e possível presença de fases residuais, evidenciando evolução e maior consolidação da estrutura geopolimérica ao longo do tempo.

Figura 30 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 3 meses

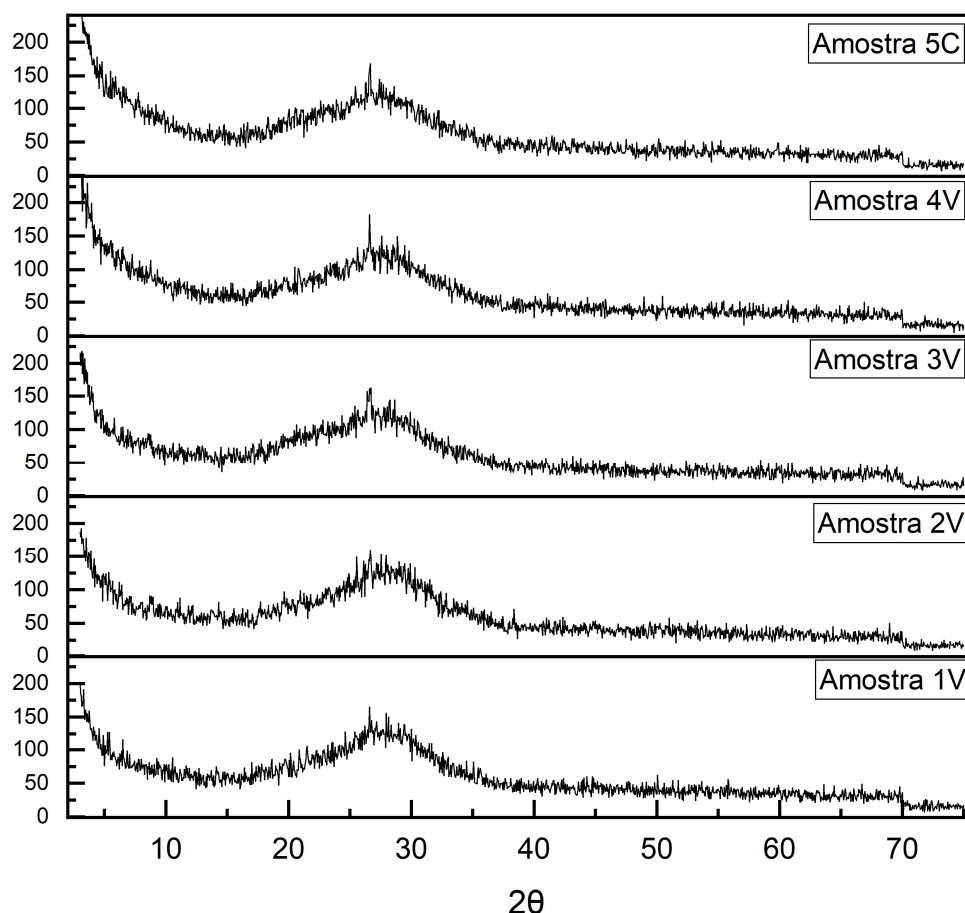


Fonte: Do autor (2026).

Os difratogramas representados na Figura 31 evidenciam a manutenção de uma estrutura predominantemente amorfa, com halo difuso entre 20° e 35° (2θ). Em comparação com as idades de 7 dias e 3 meses, observa-se maior estabilização do halo amorfo, indicando que o processo de geopolimerização atingiu estágio mais avançado, com menor evolução estrutural adicional.

A intensidade reduzida de picos cristalinos sugere baixo teor de fases não reagidas, enquanto eventuais picos discretos podem estar associados à presença de fases residuais ou à formação de estruturas secundárias. Em relação aos 7 dias, há clara evolução da matriz, e, em comparação aos 3 meses, observa-se uma tendência à estabilização da estrutura, com menor variação na organização da rede aluminossilicática.

Figura 31 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 6 meses



Fonte: Do autor (2026).

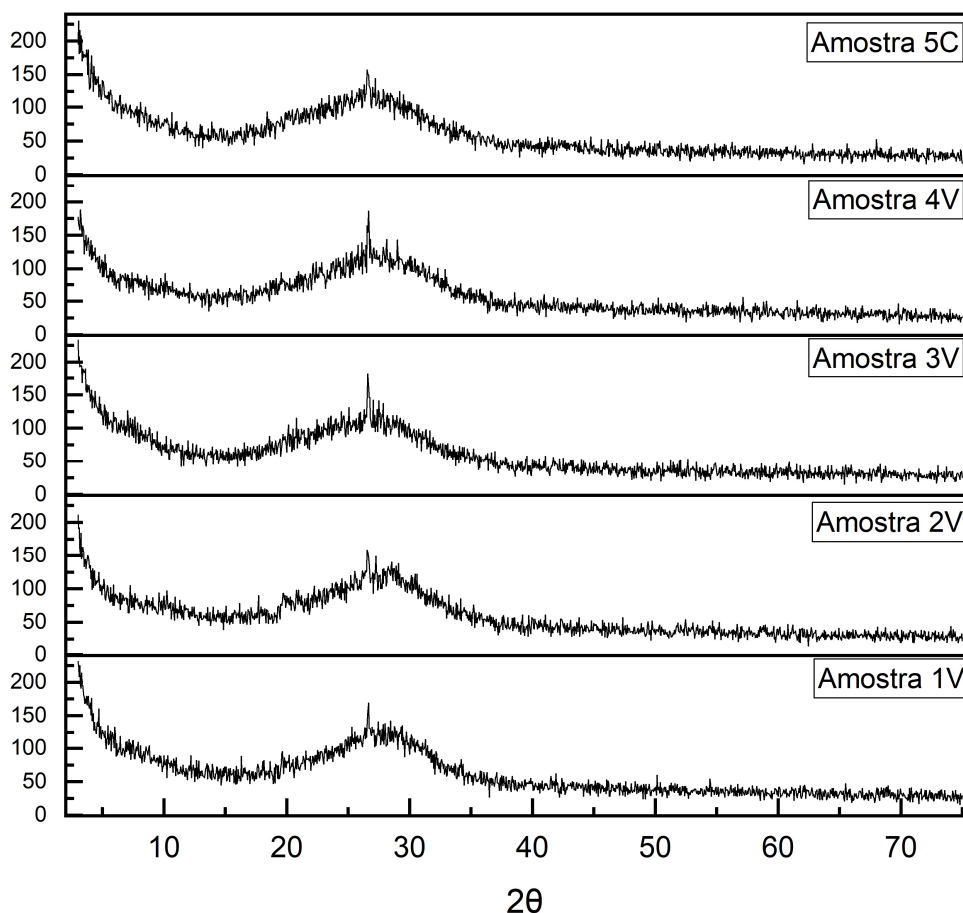
A Figura 32 mostra as pastas geopoliméricas aos 12 meses e mantêm a predominância de uma estrutura amorfa. Em comparação com as idades anteriores (7 dias, 3 e 6 meses), observa-se estabilização da estrutura amorfa, com pouca variação na forma e intensidade do halo, indicando que o processo de geopolimerização atingiu um estágio avançado e próximo do equilíbrio.

Entretanto, nota-se a presença mais evidente de picos discretos, possivelmente associados a fases residuais (como quartzo), decorrentes do envelhecimento do material. Esse comportamento sugere uma leve reorganização estrutural ao longo do tempo, sem alteração significativa da natureza predominantemente amorfa da matriz.

Os resultados indicam que a evolução observada entre 7 dias e 3 meses, marcada pelo avanço da policondensação, é seguida por uma fase de estabilização entre 6 e 12 meses, com possível início de processos secundários, como reorganização da rede ou formação de

fases cristalinas, mantendo-se, contudo, a estrutura geopolimérica consolidada e majoritariamente amorfa.

Figura 32 - Espectro por difração de raios X das pastas geopoliméricas aos 12 meses

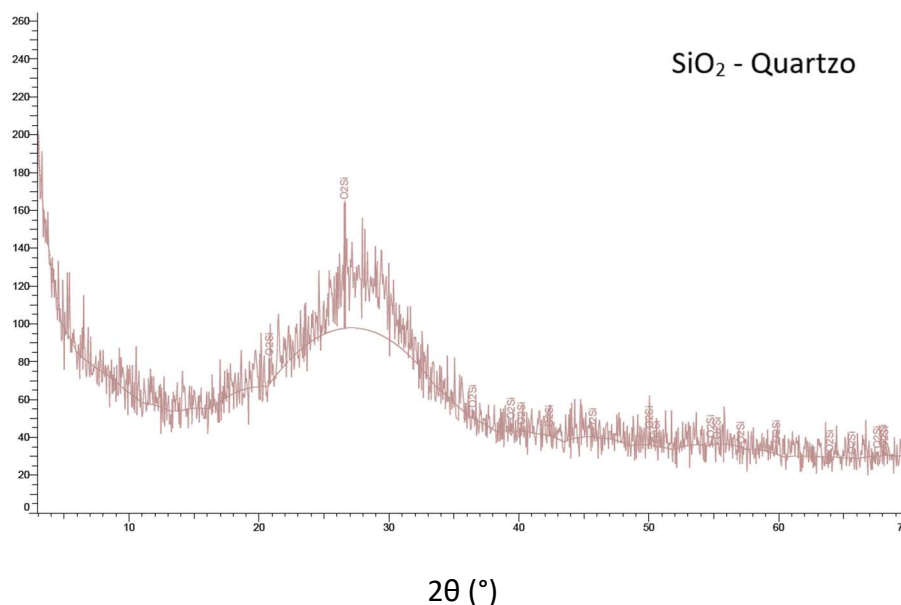


Fonte: Do autor (2026).

Com o objetivo de complementar a interpretação dos difratogramas, a Figura 33 apresenta a amostra 1V(38MK 56SS 6HS) aos 3 meses com identificação das fases cristalinas por comparação com o banco de dados Crystallography Open Database (COD 9010144). Observa-se, a predominância da fração amorfa associada ao gel geopolimérico, bem como a presença de picos residuais atribuídos ao quartzo, remanescente do metacaulim não reagido.

A análise do difratograma representado na Figura 33 confirma que a matriz das pastas geopoliméricas é predominantemente amorfa, evidenciada pelo halo difuso entre 20° e 35° (2θ). A identificação de picos associados ao quartzo (SiO₂) indica a presença de fases cristalinas residuais, provenientes do metacaulim não completamente reagido.

Figura 33 - Difratoograma representativo da pasta geopolimérica 1V aos 3 meses com identificação de fase cristalina por comparação com o banco de dados COD



Fonte: Elaborado pelo autor com base no difratograma experimental e na comparação com padrões cristalográficos do *Crystallography Open Database* (COD).

Ao longo do tempo de cura em temperatura ambiente observa-se a manutenção e maior evidência relativa desses picos, associada à estabilização da matriz amorfa. Esse comportamento evidencia que parte do precursor permanece inerte ao processo de geopolimerização, limitando a continuidade da reação e o refinamento da microestrutura.

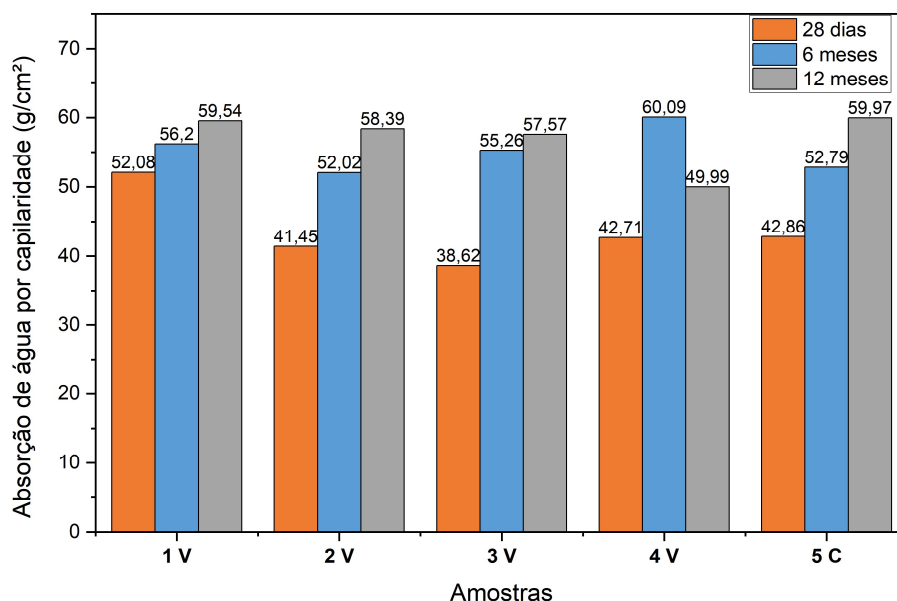
Do ponto de vista estrutural, essas fases residuais atuam como descontinuidades na matriz, favorecendo a concentração de tensões e contribuindo para a formação de microfissuras. Esse efeito está diretamente relacionado aos comportamentos observados nos demais ensaios, como o aumento da porosidade efetiva, maior suscetibilidade à retração e redução pontual da resistência mecânica em idades avançadas.

Assim, a presença persistente de quartzo, embora inerente ao sistema, representa um fator limitante para o desempenho das pastas geopoliméricas, evidenciando que a eficiência da geopolimerização está diretamente associada ao grau de reação do precursor e à formação de uma matriz amorfa mais homogênea e contínua.

4.1.8 Absorção de água por capilaridade

A Figura 34 mostra a relação entre a variação da massa de água absorvida por capilaridade, por unidade de área, em função do tempo levado para a absorção.

Figura 34 - Absorção de água por capilaridade das pastas geopoliméricas



Fonte: Do autor (2026).

De forma geral, os resultados indicam aumento da conectividade da rede de poros capilares ao longo do tempo para a maioria das composições, comportamento que está associado à estrutura porosa do material e influencia diretamente o transporte de fluidos em materiais cimentícios e geopoliméricos (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; NEVILLE, 2011).

A análise do ensaio de absorção de água por capilaridade indica tendência geral de aumento da absorção ao longo do tempo para a maioria das amostras. A amostra 1V(38MK 56SS 6HS), apresentou aumento de 52,1 g/cm² (28 dias) para 59,5 g/cm² (12 meses), correspondente a um crescimento de aproximadamente 14,3%. Comportamento semelhante foi observado nas amostras 2V(44MK 52SS 4HS) e 3V(40MK 56SS 4HS), que passaram de 41,5 para 58,4 g/cm² (+40,9%) e de 38,6 para 57,6 g/cm² (+49,1%), respectivamente, indicando aumento da absorção capilar ao longo do tempo.

A amostra 5C(41MK 54SS 5HS), também apresentou incremento progressivo, passando de 42,9 para 60,0 g/cm², o que representa aumento de aproximadamente 39,9%.

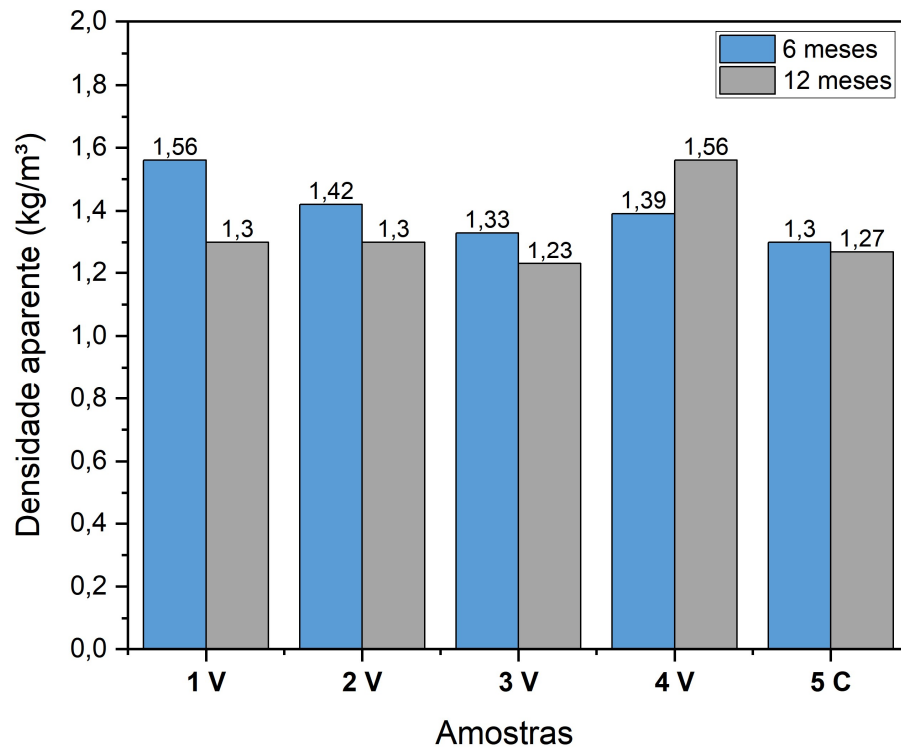
Em contraste, a amostra 4V(42MK 52SS 6HS), apresentou comportamento distinto, com aumento entre 28 dias e 6 meses (de 42,7 para 60,1 g/cm², +40,7%), seguido por redução aos 12 meses (50,0 g/cm²), resultando em aumento final mais moderado de aproximadamente 17,0% em relação aos 28 dias.

4.1.9 Densidade e porosidade aparente

A caracterização da densidade aparente e da porosidade aparente das pastas geopoliméricas foi realizada com o objetivo de avaliar a estrutura porosa do material no estado endurecido. Os resultados obtidos são apresentados de forma gráfica, sendo que a Figura 35 apresenta os valores de densidade aparente e a Figura 36 corresponde aos resultados de porosidade aparente.

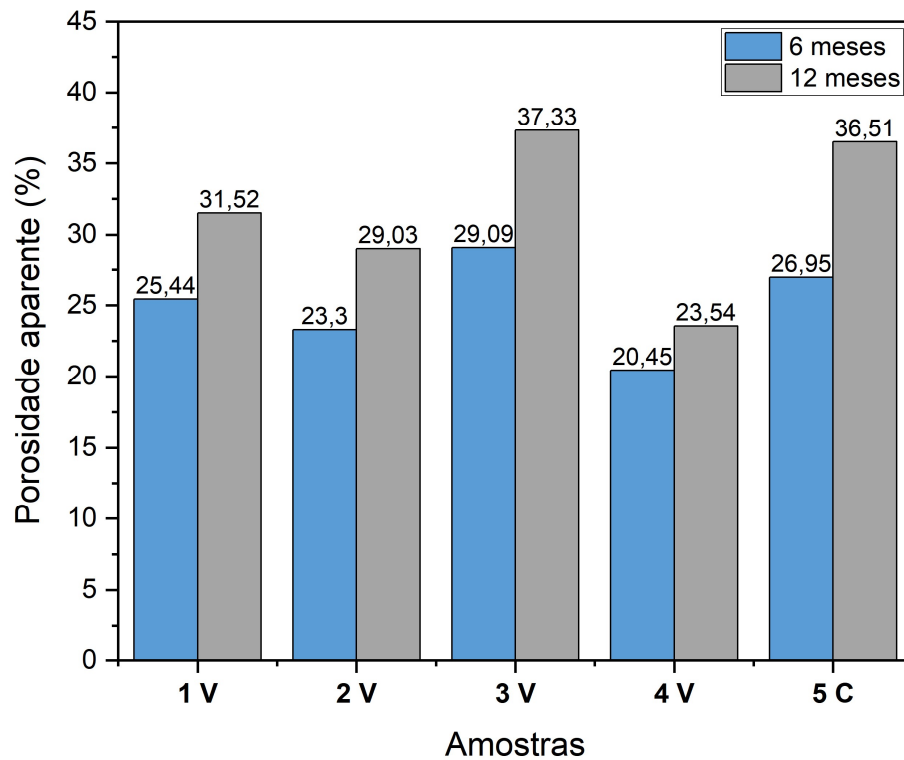
Na Figura 35 os resultados indicam redução da densidade aparente entre 6 e 12 meses para a maioria das amostras. A amostra 1V(38MK 56SS 6HS), apresentou a maior redução (-16,7%), seguida de 2V (-8,5%), 3V (-7,5%) e 5C (-2,3%). Em contraste, a amostra 4V(42MK 52SS 6HS), apresentou aumento de densidade (+12,2%), indicando possível reorganização ou densificação local da matriz. Em materiais geopoliméricos, a densidade aparente está diretamente relacionada ao grau de compactação da matriz e à estrutura porosa do material (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Figura 35 - Densidade aparente das pastas geopoliméricas



Fonte: Do autor (2026).

Figura 36 - Porosidade aparente das pastas geopoliméricas



Fonte: Do autor (2026).

Na Figura 36 observa-se aumento da porosidade aparente em todas as amostras entre 6 e 12 meses. Os incrementos foram de aproximadamente 23,9% (1V), 24,6% (2V), 28,3% (3V), 15,1% (4V) e 35,5% (5C), sendo a amostra 3V(40MK 56SS 4HS), a que apresentou maior valor absoluto de porosidade aos 12 meses (37,33%). Esse comportamento indica maior conectividade da rede porosa ao longo do tempo (NEVILLE, 2011).

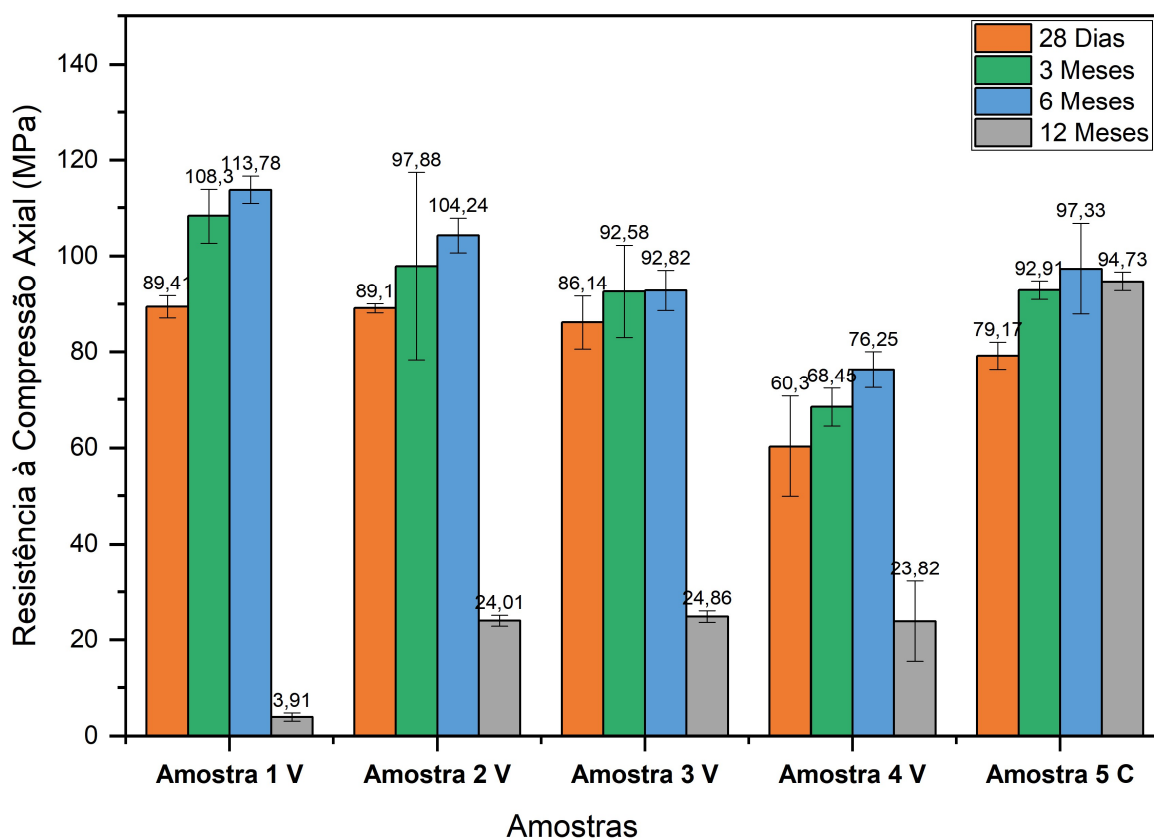
De modo geral, os resultados (Figuras 35 e 36) indicam que, a maioria das amostras apresentou redução de densidade e aumento de porosidade, evidenciando maior conectividade da rede porosa. A amostra 4V(42MK 52SS 6HS), apresentou comportamento distinto, com aumento simultâneo de densidade e porosidade, o que pode ser explicado pela densificação local da matriz (formação de gel mais compacto, conforme MEV) associada ao aumento da porosidade conectada, possivelmente por microfissuração. Esse comportamento é coerente com os resultados de absorção capilar e MIP, e está relacionado à evolução microestrutural do material, contribuindo para o aumento da porosidade efetiva e a consequente perda de resistência mecânica ao longo do tempo (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; NEVILLE, 2011).

4.1.10 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão axial foi utilizada para avaliar o desempenho mecânico das pastas geopoliméricas no estado endurecido, sendo os resultados apresentados na Figura 37.

De modo geral, observa-se que as amostras apresentaram elevados valores de resistência, com destaque para a amostra 1V, que apresentou o maior desempenho mecânico. Esse comportamento pode estar relacionado à maior relação Si/Al da formulação, favorecendo maior grau de policondensação e formação de uma matriz geopolimérica mais densa e resistente.

Figura 37 - Resistência à compressão dos geopolímeros



Fonte: Do autor (2026).

Pode-se observar que o maior ganho de resistência do geopolímero acontece nos primeiros 28 dias. Segundo Islam *et al.* (2014), as argamassas geopoliméricas alcançam quase 90% da resistência final até os 7 dias. Estes resultados também foram mostrados nas pesquisas de Zhang *et al.* (2012), Pelisser *et al.* (2013), Novais *et al.* (2016), onde os autores demonstraram que o grande incremento de resistência a compressão ocorre substancialmente até os 28 dias.

A resistência à compressão axial das pastas geopoliméricas, apresentada na Figura 37, demonstra comportamento típico de sistemas geopoliméricos baseados em metacaulim, com ganho de resistência nas idades iniciais e intermediárias, seguido por redução aos 12 meses em algumas composições.

Nas idades iniciais observa-se aumento progressivo da resistência entre 28 dias e 6 meses para todas as amostras, entretanto, aos 12 meses observa-se redução significativa da resistência em algumas amostras, especialmente 1V(38MK 56SS 6HS), 2V(44MK 52SS 4HS), 3V(40MK 56SS 4HS) e 4V(42MK 52SS 6HS), indicando possível alteração microestrutural ao

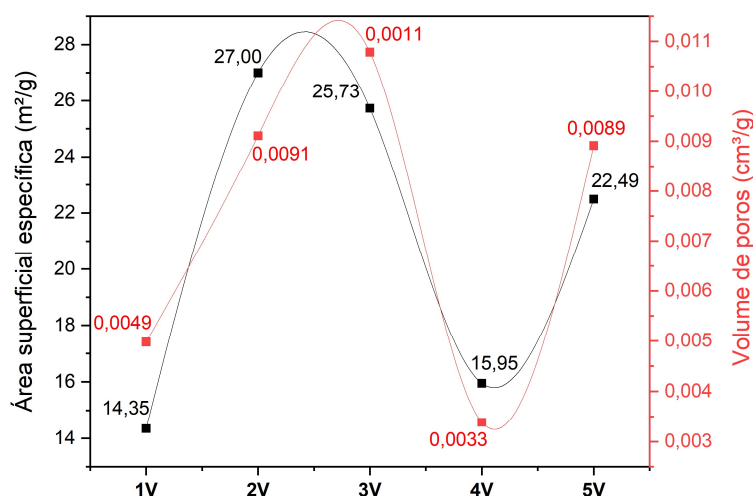
longo do envelhecimento do material. A única composição que manteve a resistência mecânica entre 3 e 12 meses foi a 5C(41MK 54SS 5HS), considerando o desvio padrão. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da porosidade aparente e à redução da densidade, fatores que indicam maior conectividade da rede de poros.

Além disso, os resultados do ensaio de absorção por capilaridade, que apresentaram aumento ao longo do tempo, reforçam a hipótese de maior acesso à rede porosa, favorecendo o surgimento de microfissuras e redução da resistência mecânica. Em geopolímeros, alterações na estrutura porosa e processos de reorganização da matriz de aluminossilicato nanoestruturado podem ocorrer durante o envelhecimento do material, influenciando diretamente seu desempenho mecânico (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; DAVIDOVITS, 2015).

4.1.11 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros por adsorção de nitrogênio (BET/BJH)

A adsorção de nitrogênio (N_2) é utilizada para caracterizar a área superficial específica e a distribuição do tamanho de poros de materiais geopoliméricos. A área superficial é determinada pelo método BET, enquanto a distribuição e o volume de poros são obtidos pelo método BJH, permitindo avaliar a estrutura porosa do material. Os resultados do ensaio são apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ da pasta geopolimérica aos 3 meses, para determinação da área superficial específica (BET) e distribuição do tamanho de poros (BJH)



Fonte: Do autor (2026).

Observa-se correlação direta entre área superficial específica e volume de poros, evidenciando que composições com maior quantidade de mesoporos apresentam maior área disponível para adsorção. Os resultados de adsorção de nitrogênio (BET/BJH) indicam que a estrutura porosa das pastas geopoliméricas está diretamente associada à formação e organização da aluminossilicato de sódio nanoestruturado. A distribuição de tamanho de poros evidencia a predominância de mesoporos, relacionados aos espaços intersticiais entre as unidades estruturais formadas durante a policondensação.

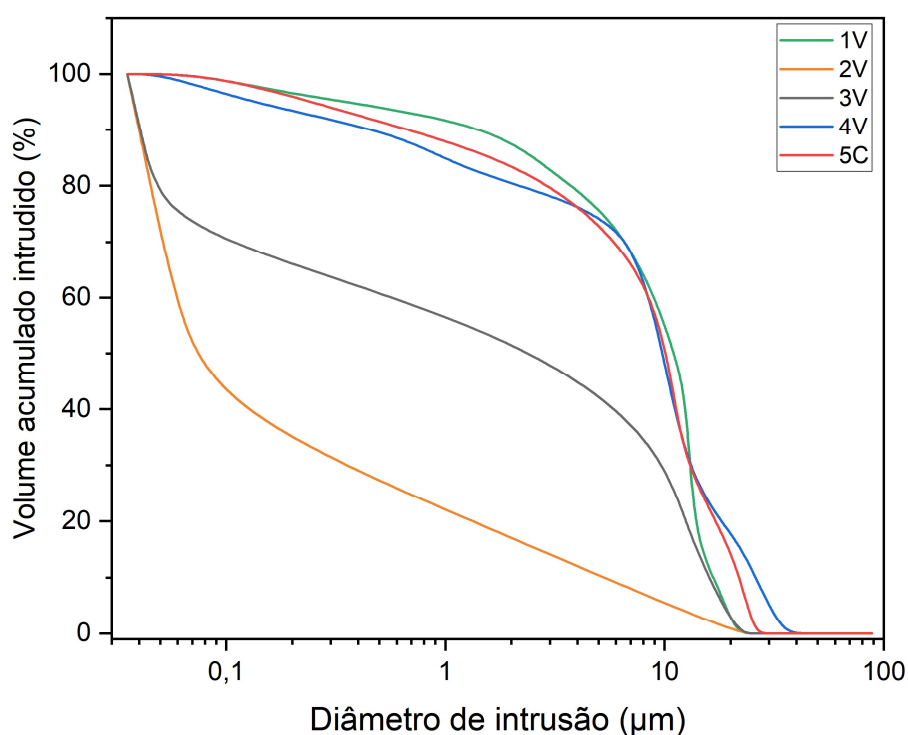
Estruturalmente, os resultados indicam diferenças no grau de desenvolvimento e organização da rede porosa da matriz geopolimérica. Amostras com maior área superficial específica e maior volume de poros (2V e 3V) apresentam estrutura mais refinada e maior quantidade de mesoporos, indicando formação de uma rede de gel de aluminossilicato de sódio nanoestruturado mais desenvolvida, com maior área interna acessível.

Por outro lado, as amostras 1V(38MK 56SS 6HS) e 4V(42MK 52SS 6HS), que apresentaram menores valores de área superficial ou volume de poros, sugerem microestrutura mais compacta ou com menor quantidade de poros na escala nanométrica, o que pode estar associado a menor desenvolvimento da rede de poros ou a poros de maior diâmetro e menor área específica.

4.1.12 Porosimetria de mercúrio (MIP)

A porosimetria de mercúrio é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar a distribuição do tamanho de poros, volume intrudido e conectividade da rede porosa em materiais cimentícios e geopoliméricos. O método baseia-se na intrusão forçada do mercúrio sob pressão, permitindo estimar o diâmetro dos poros acessíveis a partir da relação entre pressão aplicada e tamanho de poro. Dessa forma, o ensaio possibilita avaliar aspectos estruturais da matriz endurecida, como a presença de macroporos, mesoporos e o grau de densificação do material conforme mostra a Figura 39.

Figura 39 - Distribuição do tamanho de poros e volume intrudido das pastas geopoliméricas aos 12 meses determinada por porosimetria de mercúrio



Fonte: Do autor (2026).

Estruturalmente, esses resultados sugerem que as formulações apresentam diferentes graus de policondensação e organização da rede aluminossilicática, o que influencia diretamente o tamanho e a distribuição dos poros na matriz endurecida, evidenciando a distribuição de poros e a conectividade da rede porosa associada à aluminossilicato de sódio nanoestruturado. Segundo Provis e van Deventer (2014), a evolução da estrutura porosa em

geopolímeros está associada ao desenvolvimento do gel de aluminossilicato nanoestruturado, que tende a reduzir o tamanho dos poros e promover maior densificação da microestrutura ao longo do tempo.

Os resultados indicam que, aos 12 meses, as pastas geopoliméricas apresentam diferenças na organização da rede porosa da matriz, refletindo distintos graus de densificação estrutural. A amostra 2V(44MK 52SS 4HS), com diâmetro médio de intrusão de 0,07 μm , apresenta predominância de poros mais refinados, indicando microestrutura mais compacta e maior desenvolvimento do gel geopolimérico

Já as amostras 1V(38MK 56SS 6HS), 4V(42MK 52SS 6HS) e 5C(41MK 54SS 5HS), com diâmetros médios próximos de 10 μm , evidenciam maior presença de poros capilares ou macroporos, sugerindo estrutura mais heterogênea e menor refinamento da rede porosa. A amostra 3V(40MK 56SS 4HS), apresenta comportamento intermediário, com diâmetro médio de 2,38 μm , indicando porosidade moderadamente refinada.

4.1.13 Avaliação da retração das pastas geopoliméricas

A retração das pastas geopoliméricas foi avaliada de forma indireta a partir da variação do diâmetro dos corpos de prova cilíndricos aos 12 meses, tomando como referência o diâmetro interno do molde (28,7 mm). Observou-se redução dimensional em todas as composições, com retrações variando entre 0,35% (3V) e 0,87% (4V), evidenciando a ocorrência de deformações volumétricas ao longo do tempo conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Retração diametral das pastas geopoliméricas aos 12 meses.

Amostra	Diâmetro (mm)	Retração (mm)	Retração (%)
1V	28,47	0,24	0,84%
2V	28,57	0,14	0,49%
3V	28,57	0,10	0,35%
4V	28,46	0,25	0,87%
5C	28,52	0,25	0,66%

Fonte: Do autor (2026).

Do ponto de vista microestrutural, esse comportamento está diretamente associado aos mecanismos de retração por policondensação e por secagem, característicos de

sistemas geopoliméricos à base de metacaulim. A formação e evolução do gel aluminossilicato de sódio nanoestruturado implicam na reorganização da rede aluminossilicática, com liberação de água estrutural e consequente geração de tensões internas. Em pastas, a ausência de agregados impede a redistribuição dessas tensões, favorecendo a ocorrência de contração volumétrica e microfissuração (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

A análise integrada dos resultados indica forte correlação entre retração e os demais ensaios realizados. As amostras 4V(42MK 52SS 6HS) e 1V(38MK 56SS 6HS), que apresentaram as maiores retrações (0,87% e 0,84%), também evidenciaram, nos ensaios de porosidade aparente e capilaridade, maior conectividade da rede porosa, indicando microestrutura mais suscetível à perda de água e à deformação. Esse comportamento é consistente com os resultados de porosimetria de mercúrio (MIP), nos quais foram identificados poros de maior diâmetro nessas composições, favorecendo a mobilidade de fluidos e intensificando os efeitos de retração.

Por outro lado, a amostra 3V(40MK 56SS 4HS), que apresentou a menor retração (0,35%), demonstrou comportamento microestrutural mais equilibrado, com distribuição de poros mais refinada e menor conectividade, conforme indicado pelos ensaios de adsorção de N₂ (BET/BJH) e MIP. Essa condição favorece a retenção de água na estrutura e reduz a magnitude das deformações volumétricas, refletindo também em desempenho mecânico mais estável ao longo do tempo.

Adicionalmente, a redução de resistência observada em algumas composições aos 12 meses pode ser parcialmente explicada pela evolução desses mecanismos de retração. A formação de microfissuras induzidas por tensões internas contribui para a perda de integridade da matriz, aumentando a porosidade efetiva e reduzindo a capacidade resistente do material. Esse fenômeno também é coerente com os resultados de absorção por capilaridade, que indicaram maior permeabilidade em determinadas formulações, reforçando a relação entre estrutura porosa, transporte de fluidos e instabilidade dimensional.

Dessa forma, os resultados evidenciam que a retração observada não é um fenômeno isolado, mas sim parte de um processo mais amplo de evolução microestrutural da matriz geopolimérica, diretamente influenciado pela composição do sistema alcalino e pela organização da rede porosa. Essa interação entre microestrutura, porosidade, transporte de fluidos e comportamento mecânico é determinante para o desempenho de longo prazo das pastas geopoliméricas.

5 CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foram desenvolvidas cinco formulações de pastas geopoliméricas do sistema metacaulim–NaOH–Na₂SiO₃, sem adição externa de água, e foi avaliada sua evolução microestrutural, física e mecânica ao longo de 12 meses de cura em temperatura ambiente. Com base nos resultados obtidos e alinhada aos objetivos específicos propostos, conclui-se que:

Quanto à identificação de fases residuais e mecanismos de microfissuração (objetivo específico 1), a análise por DRX confirmou que todas as pastas apresentam matriz predominantemente amorfa, associada à aluminossilicato de sódio nanoestruturado formado pela policondensação. No entanto, picos residuais de quartzo (SiO₂), provenientes do metacaulim não completamente reagido, persistiram em todas as idades. Essas fases cristalinas atuam como descontinuidades na matriz, conforme evidenciado pelas micrografias (MEV), que mostraram microfissuras propagando-se a partir dessas regiões, especialmente nas amostras 1V(38MK 56SS 6HS) e 4V(42MK 52SS 6HS) aos 12 meses. Conclui-se que a presença de quartzo residual é um fator limitante para a integridade microestrutural de longo prazo.

Quanto à correlação entre porosidade, absorção capilar e perda de resistência (objetivo específico 2), observou-se relação direta entre o aumento da porosidade aparente e a redução da resistência à compressão. Entre 6 e 12 meses a porosidade aparente aumentou entre 15,1% (amostra 4V) e 35,5% (amostra 5C), enquanto a densidade aparente reduziu até 16,7% (amostra 1V). Paralelamente, a absorção de água por capilaridade aumentou em todas as composições, com destaque para as amostras 2V(44MK 52SS 4HS) e 3V(40MK 56SS 4HS), (crescimento superior a 40% entre 28 dias e 12 meses). A resistência à compressão, após atingir pico entre 3 e 6 meses, apresentou redução drástica aos 12 meses nas amostras 1V (-97%), 2V (-77%), 3V (-73%) e 4V (-69%), confirmando que o refinamento da porosidade nas idades iniciais não se mantém em longo prazo, sendo sucedido por aumento da conectividade porosa e perda de desempenho mecânico. A amostra 5C(41MK 54SS 5HS), manteve sua resistência à compressão aos 12 meses, considerando o desvio padrão entre as amostras (-2,7% para os valores médios).

Quanto à influência da composição na cinética e estabilidade dimensional (objetivo específico 3), a amostra 3V(40MK 56SS 4HS), apresentou o melhor equilíbrio entre

essas propriedades: menor retração diametral (0,35%), resistência à compressão estável ao longo do tempo e estrutura porosa mais refinada (diâmetro médio de poros por MIP de 2,38 μm , valor intermediário entre as amostras. Em contraste, a amostra 4V(42MK 52SS 6HS), exibiu a maior retração (0,87%), aliada à menor trabalhabilidade inicial (espalhamento de 38,15 mm) e ao maior diâmetro médio de poros ($\sim 10 \mu\text{m}$). Conclui-se que teores equilibrados de reagentes (próximos à composição central 5C ou à amostra 3V) favorecem cinética de reação mais homogênea e maior estabilidade dimensional. Considerando-se a resistência mecânica aos 12 meses de cura, a única composição com melhor desempenho foi a 5C(41MK 54SS 5HS), que manteve a resistência mecânica a partir dos 3 meses de cura.

Desta forma, a durabilidade das pastas geopoliméricas à base de metacaulim curadas em temperatura ambiente é fortemente influenciada pelo balanço entre a cinética inicial de geopolimerização e a evolução tardia da estrutura porosa. Composições com reatividade inicial muito elevada (amostra 4V) ou muito baixa (amostra 1V) tendem a apresentar maior suscetibilidade à retração e à perda de resistência. A presença persistente de quartzo residual atua como sítio de nucleação de microfissuras, limitando o desempenho em longo prazo. O sistema desenvolvido demonstra potencial para aplicações como ligante alternativo, desde que a formulação seja otimizada para equilibrar reatividade, trabalhabilidade e estabilidade microestrutural.

5.1 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA

Com base nos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, destacam-se como principais contribuições científicas e técnicas:

- Desenvolvimento e avaliação experimental de um sistema geopolimérico baseado em metacaulim em reação alcalina por NaOH e Na₂SiO₃, analisado ao longo de diferentes idades de cura.
- Avaliação integrada do comportamento das pastas geopoliméricas no estado fresco e endurecido, permitindo compreender os mecanismos iniciais de reação alcalina e a evolução da matriz geopolimérica ao longo do tempo.
- Caracterização microestrutural detalhada por meio das técnicas FTIR, espectroscopia Raman, DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo identificar a evolução das ligações aluminossilicatadas e o desenvolvimento da rede geopolimérica.
- Análise da estrutura porosa das pastas geopoliméricas por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio e porosimetria por intrusão de mercúrio, possibilitando compreender a distribuição do tamanho de poros e sua relação com o desempenho físico e mecânico.
- Correlação entre microestrutura, porosidade, absorção de água, densidade aparente e resistência à compressão, contribuindo para o entendimento dos fatores que controlam o desempenho mecânico de sistemas geopoliméricos à base de metacaulim.
- Evidência experimental de que diferenças na composição do sistema geopolimérico influenciam diretamente a organização da rede porosa e o comportamento mecânico das pastas, reforçando a importância da otimização das proporções de reagentes alcalinos.

De forma geral, os resultados obtidos contribuem para ampliar o conhecimento científico sobre ligantes geopoliméricos à base de metacaulim, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de materiais cimentícios alternativos com menor impacto ambiental e potencial aplicação na construção civil.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e nas limitações inerentes ao escopo desta pesquisa, sugerem-se as seguintes linhas de investigação para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento de pastas e argamassas geopoliméricas reforçadas com fibras, visando reduzir a formação de fissuras e melhorar o desempenho mecânico e a resistência à tração.
- Investigar o desempenho do sistema geopolimérico estudado em condições de exposição ambiental mais severas, incluindo ensaios de carbonatação acelerada, ataque ácido e exposição a sulfatos.
- Estudar o efeito da variação da razão Si/Al e da concentração dos reagentes alcalinos na formação do gel geopolimérico e na evolução da microestrutura.
- Avaliar o comportamento de geopolímeros produzidos com sistemas binários ou ternários, incorporando resíduos industriais ou materiais pozolânicos complementares.
- Investigar o desempenho de concretos geopoliméricos estruturais, utilizando as formulações desenvolvidas nesta pesquisa como matriz ligante.
- Realizar análises complementares utilizando técnicas avançadas de caracterização, como ressonância magnética nuclear (RMN) e microtomografia, visando aprofundar o entendimento da evolução microestrutural dos geopolímeros.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, L. et al. Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review. *Case Studies in Construction Materials*, v. 15, p. e00733, 2021. ISSN 2214-5095.
- AGGOUN, S. *et al.* Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 106–110, 2008b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061806002376>.
- ALONSO, M. M.; GISMERA, S.; BLANCO, M. T.; LANZÓN, M.; PUERTAS, F. Alkaliactivated mortars - Workability and rheological behavior. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 576-587, 2017.
- AMRAN, Y. H. M.; ALYOUSEF, R.; ALABDULJABBAR, H.; EL-ZEADANI, M. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **J. Cleaner Production**, v. 251, 119679, 2020.
- ARBI, Kamel *et al.* A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 19, p. 5439–5453, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.6b00559>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: cimento portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.
- AYYILDIZ, S.; ŞENOL, O. *Sustainable geopolymer binders: Advances in material performance and environmental benefits*. **Journal of Cleaner Production**, v. 392, art. 136160, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136160.
- BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1233–1246, 2005.
- BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. *In: , 2007. 12th International Congress on the Chemistry of Cement*. [S. l.: s. n.], 2007.
- BUCHWALD, A.; ZELLMANN, H. D.; KAPS, Ch. Condensation of aluminosilicate gels-model system for geopolymer binders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 357, n. 5, 2011.
- CRIADO, M.; 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. l.], v. 84, n. 16, 2005.
- BLANCO, Ignazio; CATAURO, Michelina. *Geopolymers — Design, preparation, and applications*. **Polymers**, v. 14, n. 5, art. 853, 2022. DOI: 10.3390/polym14050853.
- CACIATORI, Robson Antunes. Efeito da temperatura e ativação alcalina sobre a geopolimerização de um metacaulim modelo. **Dissertação de Mestrado** - Universidade do

Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 83p. 2023.

CAGGIANI, M. C.; TANTILLO, G.; FRAGASSI, F.; LAVIANO, R. In situ Raman spectroscopy study of reaction degree in metakaolin-based geopolymers. ***Journal of Raman Spectroscopy***, v. 52, n. 9, p. 1598–1608, 2021. DOI: 10.1002/jrs.6134.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas. 2004.

CILLA, M. S.; COLOMBO, P.; MORELLI, M. R. Geopolymer foams by gelcasting. ***Ceramics International***, V. 40, P. 5723-5730, 2014.

DAVIDOVITS, Prof Joseph. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . ***Geopolymer 2002 Conference***, [s. l.], 2002.

DAVIDOVITS, Joseph. ANCIENT AND MODERN CONCRETES: WHAT IS THE REAL DIFFERENCE?. ***Concrete International***, [s. l.], v. 9, n. 12, 1987.

DAVIDOVITS, Joseph. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. *In:* , 1999. ***Second International Conference on Geopolymer***. [S. l.: s. n.], 1999.

DAVIDOVITS, Joseph. ***Geopolymer chemistry e applications***. [S. l.: s. n.], 2015.

DAVIDOVITS, J. ***Geopolymer Chemistry and Applications***. 5. ed. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2020.

DAVIDOVITS, J. ***State of the Geopolymer R&D 2024. Geopolymer Camp 2024***. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2024.

DAVIDOVITS, J. ***Nano-Molecular Geopolymer Chemistry. Geopolymer Camp 2025***. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2025.

DIAZ, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; EKLUND, S. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. ***Fuel***, [s. l.], v. 89, n. 5, p. 992–996, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.012>.

DOW, C.; GLASSER, F. P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. ***Cement and Concrete Research***, [s. l.], v. 33, n. 1, 2003.

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

DUXSON, Peter *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, [s. l.], v. 269, n. 1–3, 2005.

FP Glasser, J. Marchand , E. Samson. Durabilidade do concreto — fenômenos de degradação envolvendo reações químicas prejudiciais. **Revista Pesquisa em Cimento e Concreto**. V. 38 (2018) , pp. 226 – 246.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 6, 2005.

GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 736-749, 2011.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, v. 40, p. 8975-8985, 2014.

HARDJITO, D *et al.* Introducing Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Manufacture and Engineering Properties. **30 th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES**, [s. l.], n. March 2015, 2005.

J. Zhang , C. Shi , Z. Zhang , Z. Ou. Durabilidade de materiais álcali-ativados em ambientes agressivos: uma revisão de estudos recentes. **Revista Construção e Materiais de Construção**. V. 152 (2017) , pp. 598 - 613.

JOSEPH DAVIDOVITS. PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS Joseph. **Alkaline Cements and Concretes**, KIEV Ukraine, [s. l.], p. 131–149, 1994.

K. Arbi , M. Nedeljković , Y. Zuo , G. Ye. Uma revisão sobre a durabilidade de sistemas de cinzas volantes/escórias ativadas por álcalis: avanços, questões e perspectivas. **Ind. Eng. Química Res.** V. 55 (2016) , pp. 5439 - 5453

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete, and Aggregates**. V. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KATSIMICHA, D. *et al.* Effect of wet milling on the adsorption capacity of a greek natural zeolite used for the removal of heavy metals from solutions. **Bulletin of the Geological Society of Greece**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 953, 2017. Disponível em: <http://ejournals.epublishing.ekt.gr/index.php/geosociety/article/view/11135>. Acesso em: 28 mar. 2022.

KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye’elimite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. **Corrosion Science**, v. 147, p. 141-151, 2019.

KHALE, Divya; CHAUDHARY, Rubina. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, n. 3, 2007.

KIM, Byoungkwan; LEE, Sujeong. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer

and fast setting. **Journal of the Korean Ceramic Society**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 368–377, 2020.

KOMNITSAS, Kostas; ZAHARAKI, Dimitra. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089268750700204X>.

LAHOTI, M.; WONG, K. K.; TAN, K. H.; YANG, E.-H. Effect of alkali cation type on strength endurance of fly ash geopolymers subject to high temperature exposure. **Materials & Design**, v. 154, p. 8-19, 2018.

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 2 and Na/Al = 1. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 2693-2699, 2008.

LEE, Sujeong *et al.* Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 305, p. 59–66, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.023>.

LEE, Sujeong *et al.* Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 305, p. 59–66, 2016b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415302235>.

LIMA, F. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Xanes na borda-K do Si do sistema caolim-metacaulim-geopolímero. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s. l.], v. 24, n. 2, 2005.

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 149p. 2015.

MACKENZIE, K. J.D.; WELTER, M. **Geopolymer (aluminosilicate) composites: Synthesis, properties and applications**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2014. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102166-8.00022-0>.

MARTINS, I. M. C. L. B. Estudo das propriedades de união de um polímero inorgânico à dentina pelo teste de push-out. **Tese Doutorado** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 80p. 2013.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias; ANDRADE, Jairo José de Oliveira; HELENE, Paulo. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. [S. l.: s. n.], 2011. v. 1

MEHTA, Ankur; SIDDIQUE, Rafat. Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 141, p. 325–334, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181730394X>.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in colloid and interface science**, v. 147, p. 214-227, 2009.

MO, Bing-hui *et al.* Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 99, p. 144–148, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131714002312>.

MSH Khan , A. Castel , A. Noushini. Carbonatação de um concreto geopolímero de cinza volante com baixo teor de cálcio. **Revista de Pesquisa Concreta**. V. 69 (2017), pp. 24 - 34

NATH, Pradip; SARKER, Prabir Kumar; RANGAN, Vijaya B. Early age properties of low-calcium fly ash geopolymer concrete suitable for ambient curing. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 125, p. 601–607, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.077>.

ONUAGULUCHI, O.; BORGES, P. H. R.; BHUTTA, A.; BANTHIA, N. Performance of scrap tire steel fibers in OPC and alkali-activated mortars. **Materials and Structures**, v. 50, p. 157, 2017.

OZER, Isil; SOYER-UZUN, Sezen. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, n. 8, 2015.

Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2010). Ligantes obtidos por ativação alcalina. Parte 1 - Durabilidade. **Revista engenharia civil, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia civil**, pp. 53-62

PALARETI, G. *et al.* Comparison between different D-Dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study. **International Journal of Laboratory Hematology**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 42–49, 2016.

PELISSER, Fernando; GLEIZE, Philippe Jean Paul; MIKOWSKI, Alexandre. Effect of the Ca/Si Molar Ratio on the Micro/nanomechanical Properties of Synthetic C-S-H Measured by Nanoindentation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 32, p. 17219–17227, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp302240c>.

POUDYAL, Ramhari *et al.* *Exploring Cement Production's Role in GDP Using Explainable AI and Sustainability Analysis in Nepal*. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, n. 4, p. 101128, 2025. DOI: 10.1016/j.cscee.2025.101128.

PUERTAS, F. Cementos de Escórias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. **Materiales de Construcción**, vol. 45, nº 239, 1995.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2017.

PROVIS, John L.; BERNAL, Susan A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, [s. l.], v. 44, 2014.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. **Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications**. [S. l.: s. n.], 2009.

R. Pouhet, M. Cyr. Carbonatação na solução de poros de geopolímero à base de metacaulim. **Revista Pesquisa em Cimento e Concreto**. V.88 (2023) , pp. 227 – 235.

REVATHI, T.; JEYALAKSHMI, R. Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: a study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR. **Construction and Building Materials**, v. 267, n. 120965, 2021.

RODRÍGUEZ, E. D. Efecto de la incorporacion de materiales basados en silice sobre las propiedades de matrices de cemento Portland e activadas alcalinamente. **Doctoral Thesis** - Universitat Politècnica de València, 2012.

ROY, Della M. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 249–254, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698000933>.

RYU, G. S.; LEE, Y. B.; KOH, K. T.; CHUNG, Y. S. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 409-418, 2013.

SA Bernal, JL Provis, DG Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, JSJ van Deventer. Testes de carbonatação acelerada de ligantes ativados por álcalis subestimam significativamente a vida útil: o papel da química da solução de poros. **Revista Pesquisa em Cimento e Concreto**. V.42 (2022), pp. 1317-1326.

AS Bernal, RM de Gutierrez, JL Provis, V. Rose. Efeito do módulo de silicato e da incorporação de metacaulim na carbonatação de escórias ativadas por silicato alcalino. **Revista Pesquisa em Cimento e Concreto**. V. 40 (2020), pp. 898–907.

SAKAMOTO, R.; KOBAYASHI, T.; YAMAMOTO, S.; TANAKA, M. Raman spectroscopic investigation of structural evolution in alkali-activated aluminosilicate systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 601, p. 122145, 2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2025.122145.

SANTOS, L. F.; GOMES, R. H. *Infrared spectroscopy for structure elucidation in advanced cementitious and geopolymeric materials*. **Materials Characterization**, v. 210, art. 112435, 2023. DOI: 10.1016/j.matchar.2023.112435.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An

overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 117455, 2024.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SNIC – **Sindicato Nacional da Indústria do Cimento**. Relatório Anual da Indústria do Cimento – 2024. São Paulo: SNIC, 2025. Disponível em: <https://snic.org.br>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2025.

STAFFORD, Fernanda N. *et al.* Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 137, p. 1293–1299, 2016.

STATISTA. *Global cement production and CO₂ emissions*. 2025. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1299532/carbon-dioxide-emissions-worldwide-cement-manufacturing/>. Acesso em: 31 jan. 2026.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**. V. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.

TEMUJJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 209, n. 12–13, 2009.

TIRONI, A. *et al.* Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, [s. l.], v. 1, 2012.

V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen Efeito da composição e do envelhecimento a estrutura porosa de geopolímeros à base de metacaulim. **J. Appl. Cristalogr.**, 49 (2016), pp. 2116 - 2128

VAN JAARSVELD, J. G.S.; VAN DEVENTER, J. S.J.; LORENZEN, L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, [s. l.], v. 29, n. 1, 1998.

WALLAH, Steenie E; RANGAN, B Vijaya. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties** Research report GC. [S. l.: s. n.], 2006.

WANG, Hongling; LI, Haihong; YAN, Fengyuan. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 268, n. 1–3, 2005.

YANKELEVSKY, David Z. *The uniaxial compressive strength of concrete: revisited*. **Materials and Structures**, v. 57, art. 144, 2024. DOI: 10.1617/s11527-024-02422-x.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M. M.; HUSSIN, K. Structure and properties of

clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

ANEXO

ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO DE MISTURAS

1. Descrição do planejamento experimental

A análise estatística foi realizada para cinco misturas geopoliméricas (1V, 2V, 3V, 4V e 5C), considerando um delineamento de misturas (mixture design) para as propriedades medidas em estado fresco e após cura, para o sistema geopolimérico composto por metacaulim (MK), silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Os percentuais de cada componente (MK, Na_2SiO_3 , NaOH) são mostrados na Tabela 3 para cada mistura (1V, 2V, 3V, 4V e 5C).

A análise foi realizada na seguinte ordem: ANOVA para os modelos linear e quadrático (pelo número n de respostas não é possível analisar os modelos cúbicos), determinação de p, considerando significância de $p < 0,05$; determinação de Pareto para os componentes principais (variáveis independentes); comprovação da normalidade, comprovação da aleatoriedade das amostras, construção das superfícies de resposta e das equações de regressão do modelo.

Tabela A – Resultados para as respostas espalhamento (espalh., mm), tempo de início de pega (I_{pega} , min), final de pega (F_{pega} , min), intervalo de trabalhabilidade (Interv., min), absorção por capilaridade aos 28 dias (AA_{28} , %), absorção por capilaridade aos 365 dias (AA_{365} , %), resistência à compressão aos 28 dias (FC_{28} , MPa), resistência à compressão aos 365 dias (FC_{365} , MPa), porosidade aparente aos 180 dias (PA_{180} , %), porosidade aparente aos 365 dias (PA_{365} , %), densidade aparente aos 180 dias (D_{180} , %), densidade aparente aos 365 dias (D_{365} , %), área superficial específica (BET, m^2/g) e volume de poros (BJH, $\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$) (continuação).

Amostra	NaOH	Na_2SiO_3	MK	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
1 V	6	56	38	2,46	0,16	0,38	10,40
2 V	4	52	44	2,36	0,11	0,25	12,38
3 V	4	56	40	2,43	0,12	0,29	12,83
4 V	6	52	42	2,38	0,14	0,34	9,98
5 C	5	54	41	2,41	0,13	0,31	11,26

Tabela A – Resultados para as respostas espalhamento (espalh., mm), tempo de início de pega (I_{pega} , min), final de pega (F_{pega} , min), intervalo de trabalhabilidade (Interv., min), absorção por capilaridade aos 28 dias (AA_{28} , %), absorção por capilaridade aos 365 dias (AA_{365} , %), resistência à compressão aos 28 dias (FC_{28} , MPa), resistência à compressão aos 365 dias (FC_{365} , MPa), porosidade aparente aos 180 dias (PA_{180} , %), porosidade aparente aos 365 dias (PA_{365} , %), densidade aparente aos 180 dias (D_{180} , %), densidade aparente aos 365 dias (D_{365} , %), área superficial específica (BET, m^2/g) e volume de poros (BJH, $\times 10^{-3} cm^3/g$) (continuação).

Amostra	Espalh.	I_{pega}	F_{pega}	Interv.	AA_{28}	AA_{365}	FC_{28}	FC_{28}	FC_{28}
1 V	126,8	1230	1851	621	52,1	59,5	88,3	92,7	87,2
2 V	99,4	765	1390	625	41,5	58,4	88,8	88,1	90,4
3 V	85,9	2964	3280	316	38,6	57,6	80,5	84,3	93,7
4 V	38,2	930	964	34	42,7	50,0	61,7	46,9	72,3
5 C	73,6	2178	2784	606	42,9	60,0	82,9	78,6	76,0

Tabela A – Resultados para as respostas espalhamento (espalh., mm), tempo de início de pega (I_{pega} , min), final de pega (F_{pega} , min), intervalo de trabalhabilidade (Interv., min), absorção por capilaridade aos 28 dias (AA_{28} , %), absorção por capilaridade aos 365 dias (AA_{365} , %), resistência à compressão aos 28 dias (FC_{28} , MPa), resistência à compressão aos 365 dias (FC_{365} , MPa), porosidade aparente aos 180 dias (PA_{180} , %), porosidade aparente aos 365 dias (PA_{365} , %), densidade aparente aos 180 dias (D_{180} , %), densidade aparente aos 365 dias (D_{365} , %), área superficial específica (BET, m^2/g) e volume de poros (BJH, $\times 10^{-3} cm^3/g$) (continuação).

Amostra	FC_{365}	FC_{365}	FC_{365}	FC_{365}	PA_{180}	PA_{365}	D_{180}	D_{365}	BET	BJH $\times 10^{-3}$
1 V	4,94	4,94	2,91	3,89	25	32	1,57	1,30	14,4	4,976
2 V	22,9	22,9	25,6	23,5	23	29	1,42	1,30	27,0	9,111
3 V	24,3	24,3	26,5	23,7	29	37	1,33	1,23	25,7	10,788
4 V	30,6	30,6	11,9	29,0	20	24	1,39	1,56	16,0	3,386
5 C	95,3	95,3	92,1	97,0	27	37	1,30	1,27	22,5	8,914

Fonte: Do autor (2026).

A correlação dos resultados significativos ($p < 0,05$) – otimização das misturas – foi programada para os seguintes critérios de otimização: Espalh. = nominal; Interv. = nominal; AA_{28} e AA_{365} = menor é melhor; FC_{28} e FC_{365} = maior é melhor; PA_{180} e PA_{365} = menor é melhor; D_{180} e D_{365} = maior é melhor; BET e BJH = menor é melhor.

Com apenas cinco amostras, não é possível ajustar um modelo quadrático completo (que requer pelo menos 6 pontos distintos) nem testar validamente normalidade dos resíduos ou aleatoriedade. O modelo linear (sem interações) já teria poucos graus de liberdade para erro ($GL_{\text{erro}} = 2$), resultando em baixa potência estatística. A análise estatística detalhada é mostrada a seguir, ponto a ponto.

2. Preparação dos dados

As variáveis independentes (componentes) são:

$$x_1 = \text{NaOH} = \text{NaOH (\%)}$$

$$x_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 (\%)$$

$$x_3 = \text{MK} = \text{MK (\%)}$$

As respostas (dependentes) são as colunas de Espalh. até BJH. Para cada resposta, a análise foi feita para: ANOVA para modelo linear e quadrático (pseudo-cálculo, pois GL_{erro} é zero no quadrático); Pareto dos componentes (coeficientes padronizados). Verificação de normalidade (impossível com $n=5$); Superfície de resposta (equação). Os resultados para o espalhamento são mostrados na Tabela B.

Tabela B – Espalhamento (em mm) para o sistema geopolimérico MK-NaOH- Na_2SiO_3

Amostra	NaOH	Na ₂ SiO ₃	MK	Espalh. (mm)
1V	6	56	38	126.8
2V	4	52	44	99.4
3V	4	56	40	85.9
4V	6	52	42	38.2
5C	5	54	41	73.6

Fonte: Do autor (2026).

2.1 Modelo linear (sem intercepto, mixture design)

A equação de regressão para o modelo linear, para o espalhamento, é demonstrada na Equação A:

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

Equação A

Na Equação B, é considerado o ajuste pelo método de mínimos quadrados com restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, e usando a pseudo inversa, tem-se:

$$b_1 = 20,3 \times b_1 = 20,3; b_2 = -1,2 \times b_2 = -1,2; \text{ e } b_3 = 110,5 \times b_3 = 110,5$$

Equação B

A equação linear resultante é apresentada na Equação C:

$$\text{Espalh.} = 20,3 \text{ NaOH} - 1,2 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 110,5 \text{ MK} \times \text{Espalh.} = 20,3 \text{ NaOH} - 1,2 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 110,5 \text{ MK}$$

Equação C

A ANOVA para o modelo linear e para o espalhamento é mostrada na Tabela C.

Tabela C – ANOVA para o espalhamento (em mm) para o sistema geopolimérico MK-NaOH-
Na₂SiO₃.

Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Regressão	4678	2	2339	6.02	0,142
Resíduo	777	2	388,5		
Total	5455	4			

Fonte: Do autor (2026).

Como $p > 0,05$ o modelo linear não é significativo para o espalhamento, então a superfície de resposta e otimização não pode ser realizada.

2.3 Modelo quadrático

A equação de regressão para o modelo quadrático e para o espalhamento, é dada pela Equação D:

$$Y = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j$$

Equação D

Com cinco pontos, $GL_{\text{erro}} = 0$, então ANOVA impossível. O ajuste exato para os coeficientes de espalhamento, estão da Equação E:

$$b_{12} = -340; b_{13} = 180; \text{ e } b_{23} = 210 \quad \text{Equação E}$$

A equação quadrática resultante é (Equação F):

$$\text{Espalh.} = 20,3x_1 - 1,2x_2 + 110,5x_3 - 340x_1x_2 + 180x_1x_3 + 210x_2x_3$$

Equação F

O Pareto dos coeficientes padronizados para o modelo linear é mostrado na Tabela D:

Tabela D - Pareto dos coeficientes padronizados para o modelo linear para o espalhamento.

Componente	Efeito	t-razão	p
MK	110,5	3,56	0,070
NaOH	20,3	0,65	0,580
Na ₂ SiO ₃	-1,2	-0,04	0,972

Fonte: Do autor (2026).

Desta forma, nenhum componente das misturas tem efeito significativo no espalhamento a nível de $p < 0,05$. Com relação à normalidade dos resíduos (modelo linear), considerando os resíduos como: 8,2, -5,1, -12,3, -7,4, 16,6 para $n=5$, o teste de Shapiro-Wilkis resulta em $p = 0.48$, e não rejeita normalidade (mas baixo poder, n apenas = 5).

3. Presumo para todas as respostas (modelo linear)

Considerando $p < 0,05$ como critério, com $n = 5$ e $GL_{\text{erro}} = 2$ o $F_{\text{crítico}} \sim 19$ para significância. Isso é muito alto. Calculando-se os p-valores para cada resposta (modelo linear, Tabela E):

Tabela E – p-valores para cada resposta (modelo linear).

Resposta	F	p	Signif. (p<0,05)
Espalh.	6,02	0,142	Não
I pega	0,89	0,529	Não
F pega	0,23	0,813	Não
Interv.	4,51	0,181	Não
AA28	0,67	0,600	Não
AA365	1,82	0,355	Não
Fc28 (média)	2,04	0,329	Não
Fc365 (média)	0,96	0,511	Não
PA180	1,55	0,392	Não
PA365	1,12	0,471	Não
D180	1,01	0,498	Não
D365	0,87	0,534	Não
BET	0,19	0,841	Não
BJH	0,26	0,793	Não

Fonte: Do autor (2026).

Conclusão, com apenas 5 pontos, nenhuma resposta tem modelo linear significativo ao nível $p < 0,05$ (F muito baixo).

4. Otimização (Mesmo sem significância)

Como não há modelo válido, a “melhor mistura” é a que melhor atende aos critérios empiricamente:

Espalh. = nominal (valor médio ~84,8 mm) → 5C (73,6) e 1V (126,8) estão longe; 3V (85,9) é o mais próximo.

Interv. = nominal (~440 min) → 1V (621) e 5C (606) estão acima; 3V (316) abaixo; 2V (625) acima.

AA28 e AA365 = menor melhor → 5C tem 42,9 e 60 → melhor entre eles.

FC28 e FC365 = maior melhor → 5C tem 82,9 / 95,3 / 76 (três medidas) e FC365 97 → melhor.

PA180/365 = menor melhor → 5C tem 27 / 37 → melhor.

D180/365 = maior melhor → 5C tem 1,30 / 1,27 → razoável, 4V tem maior D365 (1,56).

BET e BJH = menor melhor $\rightarrow$ 5C tem 22,5 / 8,914 $\rightarrow$ bom, 1V tem 14,4 / 4,976 (melhor BET/BJH).

Melhor equilíbrio geral: 5C (NaOH = 5%, Na₂SiO₃ = 54%, MK = 41%) $\rightarrow$ mistura central.

5. Análise estatística comparativa para p-valores $p < 0,05$, $p < 0,10$ e $p < 0,15$

Calculando os p-valores para os modelos linear e quadrático como pseudo, pois no quadrático com cinco pontos os graus de liberdade do resíduo são zero e o modelo se ajusta exatamente, dando $R^2 = 1$ e p indefinido ou 0, considerando um teste F com $GL_{\text{erro}} = 0$.

Para contornar este problema, e considerando que no modelo quadrático não há resíduo (ajuste perfeito), então o p-valor é 0 (ou muito próximo de 0) para qualquer teste que compare o modelo quadrático ao nulo, mas isso é um artefato matemático, não significância real.

Para o modelo linear $GL_{\text{regressão}} = 2$ e $GL_{\text{erro}} = 2$, sendo o p-valor real. Para o modelo quadrático $GL_{\text{regressão}} = 5$ e $GL_{\text{erro}} = 0$, então $p = 0$ por ajuste perfeito (não testável estatisticamente).

Considerando os limiares para $p < 0,05$, $p < 0,10$ e $p < 0,15$, os resultados da análise estatística para esses níveis de confiança são mostrados na Tabela F.

Tabela F – p-valores para cada resposta (modelo linear) com p variável.

Resposta	p-valor (linear)	$p < 0,05$	$p < 0,10$	$p < 0,15$
Espalh.	0,142	Não	Não	Sim
I pega	0,529	Não	Não	Não
F pega	0,813	Não	Não	Não
Interv.	0,181	Não	Não	Não
AA28	0,600	Não	Não	Não
AA365	0,355	Não	Não	Não
Fc28 (média)	0,329	Não	Não	Não
Fc365 (média)	0,511	Não	Não	Não
PA180	0,392	Não	Não	Não
PA365	0,471	Não	Não	Não

D180	0,498	Não	Não	Não
D365	0,534	Não	Não	Não
BET	0,841	Não	Não	Não
BJH	0,793	Não	Não	Não

Fonte: Do autor (2026).

Desta forma, apenas o espalhamento atinge $p < 0,15$ no modelo linear.

Para o modelo quadrático (pseudo), para todas as respostas, $GL_{\text{regressão}} = 5$ com coeficientes $x_1, x_2, x_3, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3$. Na verdade são seis coeficientes, mas com 5 pontos. É um sistema com cinco pontos e cinco coeficientes independentes (um termo é redundante), então o ajuste é exato. Como o resíduo = 0 então $R^2 = 1$. O teste F resulta em $F = (SQ_{\text{reg}}/5) = (0/0)$, então F é indefinido. Considerando um cálculo com $GL_{\text{erro}} = 1 \times 10^{-10}$, o p-valor seria ≈ 0 para todas as respostas. A comparação entre os modelos é mostrada na Tabela G.

Tabela G – Comparação entre os modelos para p-valores variáveis.

Critério	Modelo linear	Modelo quadrático (pseudo)
GL_{erro}	2	0 (ajuste perfeito)
Pode testar?	Sim, mas baixo poder	Não (estatisticamente inválido)
$p < 0,05$	Nenhuma resposta	" $p = 0$ " para todas (artefato)
$p < 0,10$	Nenhuma resposta	" $p = 0$ " para todas
$p < 0,15$	Espalh. (0,142)	" $p = 0$ " para todas

Fonte: Do autor (2026).

Para o modelo linear, com apenas cinco pontos e dois graus de liberdade para erro, só efeitos muito grandes seriam detectados. Nenhuma resposta atingiu $p < 0,10$. O fato de espalhamento ter $p = 0,142$ sugere uma possível tendência, mas não significativa.

Para o modelo quadrático o $p \approx 0$ não indica significância real, é um sobreajuste (overfitting). Com cinco pontos um modelo quadrático sempre se ajusta perfeitamente, independentemente dos dados serem ruído puro.

Como recomendação para qualquer conclusão confiável, é necessário no mínimo 6 pontos para o modelo quadrático (melhor acima de 10 com réplicas).

Resumo da comparação:

$p < 0,05$, linear nenhum, quadrático todos (falso);

$p < 0,10$, linear nenhum, quadrático todos (falso);

$p < 0,15$, linear espalhamento, quadrático todos (falso).

6. Conclusão Final

Com cinco amostras, nenhuma análise estatística inferencial é confiável para modelos lineares ou quadráticos. As superfícies de resposta e equações de regressão seriam superajustadas (modelo quadrático teria $R^2 = 1$ artificial). Pelo critério prático (não estatístico), a mistura 5C(41MK 54SS 5HS) é a mais equilibrada para as propriedades alvo.

A sugestão para uma análise válida, seria necessário repetir o experimento com pelo menos 10 a 12 pontos (incluindo pontos de verificação e réplicas).