

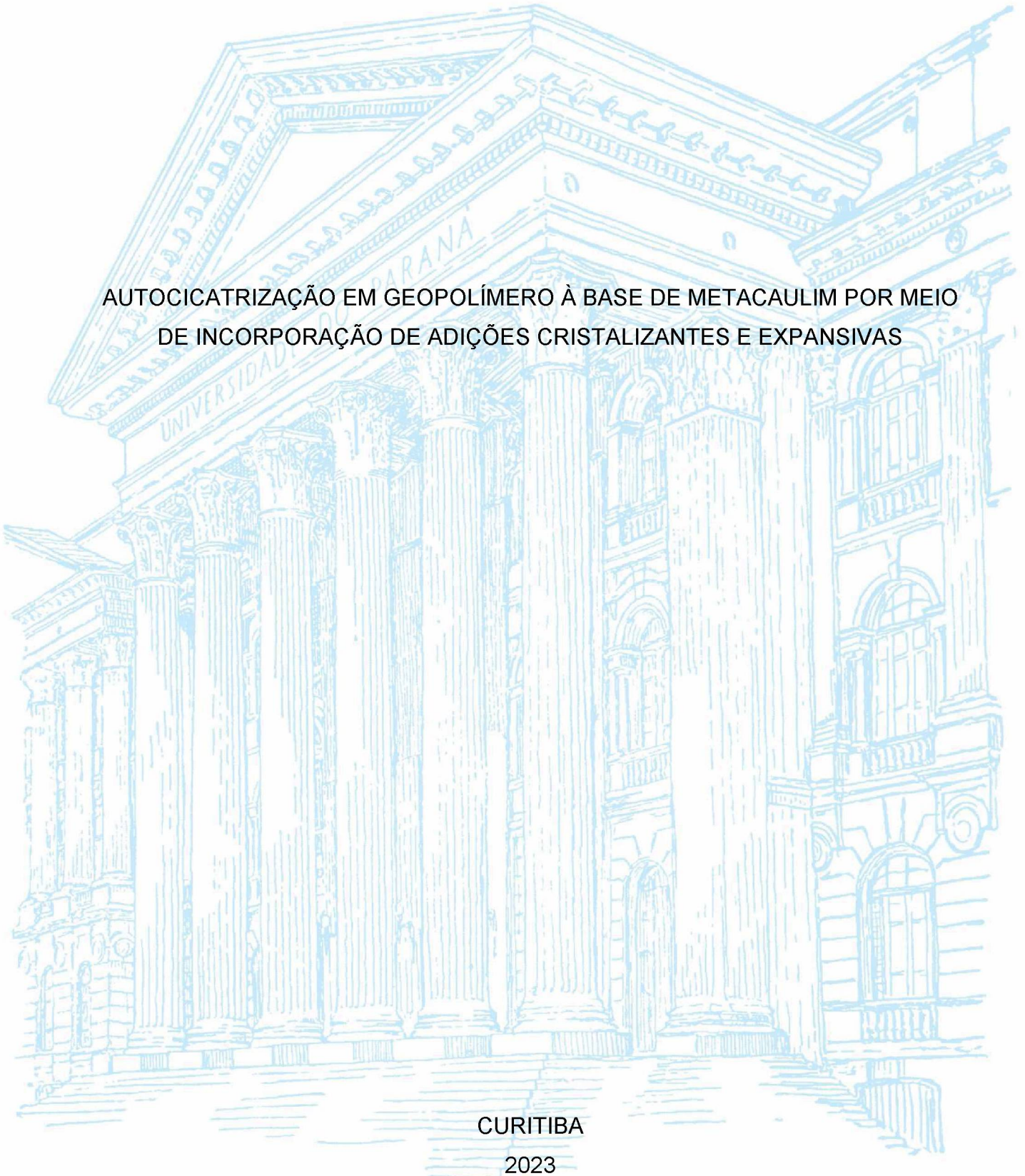
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALLAN GUIMARÃES BORÇATO

AUTOCICATRIZAÇÃO EM GEOPOLÍMERO À BASE DE METACAUULIM POR MEIO
DE INCORPORAÇÃO DE ADIÇÕES CRISTALIZANTES E EXPANSIVAS

CURITIBA

2023



ALLAN GUIMARÃES BORÇATO

AUTOCICATRIZAÇÃO EM GEOPOLÍMERO À BASE DE METACAULIM POR MEIO
DE INCORPORAÇÃO DE ADIÇÕES CRISTALIZANTES E EXPANSIVAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Borçato, Allan Guimarães

Autocicatrização em geopolímero à base de metacaulim por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas / Allan Guimarães Borçato. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientador: Ronaldo Alves de Medeiros Júnior

1. Geopolímeros. 2. Hidróxido de cálcio. 3. Autocicatrização de fissuras. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Medeiros Júnior, Ronaldo Alves de. IV. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ALLAN GUIMARÃES BORÇATO** intitulada: **Autocicatrização em geopolímero à base de metacaulim por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas**, sob orientação do Prof. Dr. RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Maio de 2023.

Assinatura Eletrônica

08/05/2023 11:00:48.0

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

05/05/2023 16:23:15.0

MARIANA D OREY GAIVAO PORTELLA BRAGANÇA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

08/05/2023 10:39:15.0

SAMOEL SCHWAAB

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, que me permitiu chegar até o fim dessa jornada.

Agradeço a minha família por todo o apoio e incentivo, sempre se fazendo presente mesmo estando distante. Agradeço a minha esposa Débora por toda paciência ao longo dessa jornada.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior, pela orientação, dedicação e confiança em mim depositada.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) e à Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela oportunidade de cursar o programa de mestrado em uma instituição pública e de qualidade.

Por fim, agradeço a todos aqueles que contribuíram, seja de maneira direta ou indiretamente, para o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

Os geopolímeros são considerados uma classe de polímeros inorgânicos obtidos através da ativação de um precursor de aluminossilicatos com uma solução ativadora. Entretanto, assim como os demais materiais cimentícios, os geopolímeros estão sujeitos à fissuração quando submetidos principalmente à tração. O surgimento de fissuras contribui para a entrada de agentes degradantes para o seu interior e reduz a durabilidade do material. O mecanismo de autocicatrização tem potencial para aumentar a vida útil do geopolímero frente aos seus agentes degradantes. No entanto, a autocicatrização ainda é pouco pesquisada em materiais geopoliméricos. Portanto, esta pesquisa busca avaliar a autocicatrização por meio da incorporação de adições cristalizantes (AC) e expansivas (AE) em geopolímero à base de metacaulim com e sem incorporação de cal hidratada (CH). Para isso, foram elaborados 9 traços com diferentes teores de AC (0% e 1%), AE (0% e 1%) e CH (0%, 5% e 10%). Foram realizados ensaios de compressão axial, tração, absorção por imersão e índice de vazios para avaliar o efeito de AC, AE e CH nas propriedades dos geopolímeros. Aos 3 dias de idade foram geradas fissuras nas amostras e verificado o selamento das mesmas durante 112 dias na condição de imersão e ciclos com água. Os compostos formados na autocicatrização e a microestrutura da matriz foram avaliados por meio de análises de DRX e MEV/EDS. Os resultados demonstraram que não houve autocicatrização nos traços sem incorporação de CH, devido ao teor insignificante de cálcio no material. Da mesma maneira, a autocicatrização nos traços com 5% de CH foi irrisória. Por outro lado, houve autocicatrização parcial nos traços com 10% de CH e a análise microscópica indicou que a autocicatrização foi mais eficiente na condição de imersão. O traço com AC apresentou melhor eficácia e o traço com AE apresentou desempenho inferior ao traço de referência. Em suma, o cálcio proveniente da CH e a condição de imersão foram preponderantes para o surgimento da autocicatrização em geopolímeros. O magnésio, que era originário da CH de origem dolomítica, não influenciou na autocicatrização. A formação de calcita foi identificada como principal produto da autocicatrização nos traços com 10% de CH. Além disso, o gel C–A–S–H e vaterita também foram identificados como produtos da autocicatrização. A incorporação de CH promoveu aumento na resistência à compressão de 24,4% e 33,1% nas amostras de referência com 5% e 10% de CH, quando comparadas ao traço sem CH, respectivamente. Este efeito está relacionado a densificação da matriz, identificada por MEV. Ademais, a incorporação de AC também promoveu densificação da matriz, identificada a partir da resistência à compressão. Por fim, as análises de MEV/EDS na matriz mostraram que a incorporação de CH causou a coexistência de géis C–S–H, C–A–S–H e N–M–A–S–H juntamente com o gel N–A–S–H na matriz dos geopolímeros.

Palavras-chave: Autocicatrização. Geopolímero. Cal hidratada. Adição cristalizante. Adição expansiva.

ABSTRACT

Geopolymers are a class of inorganic polymers obtained by activating an aluminosilicate precursor with an activator solution. However, like other cementitious materials, geopolymers are subject to cracking when subjected to tensile forces. The appearance of cracks contributes to the ingress of degradation agents into the interior of the material and reduces the durability of the material. The self-healing mechanism has the potential to increase the life of the geopolymer against its degradation agents. However, self-healing in geopolymeric materials is still poorly understood. Therefore, this research aims to evaluate self-healing through the incorporation of crystalline admixtures (AC) and expanding agents (AE) in metakaolin-based geopolymer with and without hydrated lime (CH) incorporation. For this purpose, 9 mixes with different contents of AC (0% and 1%), AE (0% and 1%), and CH (0%, 5%, and 10%) were prepared. Compressive strength, compression splitting, immersion absorption, and void index tests were performed to evaluate the effect of AC, AE, and CH on the geopolymer properties. The specimens were cracked at 3 days of age and self-healing was verified for 112 days in the state of immersion and cycles with water. The compounds formed during self-healing and the microstructure of the matrix were evaluated by XRD and SEM/EDS analyses. The results showed that there was no self-healing in the mixtures without CH incorporation due to the insignificant calcium content in the material. Similarly, self-healing was negligible in the mixtures with 5% CH. Conversely, there was partial self-healing in the mixtures with 10% CH, and microscopic analysis indicated that self-healing was more efficient in the immersion condition. The mixture with AC showed better efficacy and the mixture with AE showed lower performance than the reference mixture. In conclusion, calcium from CH and the immersion condition were predominant for the occurrence of self-healing in geopolymers. Magnesium derived from CH of dolomitic origin did not influence self-healing. Calcite formation was identified as the main product of self-healing in mixtures at 10% CH. In addition, C-A-S-H gel and vaterite were also identified as products of self-healing. The incorporation of CH promoted an increase in compressive strength of 24.4% and 33.1% in the reference samples with 5% and 10% CH, respectively, compared to the mixture without CH. This effect is related to the densification of the matrix identified by SEM. In addition, the incorporation of AC also promoted the densification of the matrix, identified by the compressive strength. Finally, the SEM/EDS analyses showed that the incorporation of CH caused the coexistence of C-S-H, C-A-S-H, and N-M-A-S-H gels along with the N-A-S-H gel in the geopolymer matrix.

Keywords: Self-healing. Geopolymer. Hydrated lime. Crystalline admixture. Expansive agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões médias anuais de CO ₂ provenientes do processo de produção de cimento Portland	19
Figura 2 - Aspectos positivos dos geopolímeros	20
Figura 3 - Síntese de geopolímeros por diferentes tipos de ativadores	24
Figura 4 - Modelo conceitual para geopolimerização	26
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de geopolímeros: razão molar de Si/Al: (A) 1,40; (B) 1,65; (C) 1,90 e (D) 2,15	28
Figura 6 - Influência das razões molares de H ₂ O/Na ₂ O e SiO ₂ /Al ₂ O ₃ na resistência à compressão de geopolímero à base de metacaulim	29
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de geopolímeros produzidos em razão molar Si/Al de 1,9; ativado por cátion de sódio na razão molar de H ₂ O/Na ₂ O: (A) 8,0; (C) 12,0; e ativado por cátion de potássio na razão molar de H ₂ O/K ₂ O: (B) 8,0; (D) 12,0	30
Figura 8 - Resistência à compressão de geopolímeros aos 28 dias sob diferentes condições de cura	32
Figura 9 - Análises de DRX em geopolímero com incorporação de hidróxido de cálcio	34
Figura 10 - Mecanismo de autocicatrização com incorporação de adições autocicatrizantes no concreto convencional sob a condição de cura por imersão: 0 dias (A), 7 dias (B), 14 dias (C), 21 dias (D), 28 dias (E) e 56 dias (F)	37
Figura 11 - Autocicatrização sob diferentes tipos de adições expansivas na condição de imersão	40
Figura 12 - Selamento de fissura em argamassa contendo adições cristalinas e expansivas	41
Figura 13 - Produtos precipitados na superfície das fibras de polipropileno	41
Figura 14 - Fissuras em corpo de prova de geopolímero	44
Figura 15 - Fluxograma do programa experimental	45
Figura 16 - Análise de DRX do metacaulim	48
Figura 17 - Análise granulométrica a laser do metacaulim	49
Figura 18 - Análise microscópica e química da adição cristalizante, sendo (A) micrografia por MEV e (B) composição química por EDS	50
Figura 19 - Análise de DRX da adição cristalizante	51

Figura 20 - Análise de DRX da adição expansiva	52
Figura 21 - Análise de DRX da cal hidratada	53
Figura 22 - Micrografia por MEV e composição química da fibra de PP com (A) 130x de ampliação e (B) 1000x de ampliação	54
Figura 23 - Ensaio do Mini <i>slump</i> : (A) cone de Kantro; (B) medição do espalhamento do traço R00.....	57
Figura 24 - Geração da fissura e o acompanhamento do selamento: (A) fissuração por tração por compressão diametral; (B) visualização da fissura gerada; (C) imagem gerada a partir do microscópio digital; (D) imagem panorâmica da fissura.....	59
Figura 25 - Preparo das amostras para os ensaios de microestrutura: (A) amostra cortada em um disco de aproximadamente 1,0 cm de espessura; (B) amostra utilizada no ensaio de MEV/EDS; (C) amostra utilizada no ensaio de DRX.....	61
Figura 26 - Cronologia dos ensaios macroestruturais realizados.....	62
Figura 27 - Ruptura do corpo de prova cilíndrico no ensaio de resistência à compressão axial	63
Figura 28 - Ensaio de resistência à tração por compressão diametral.....	64
Figura 29 - Resistência à compressão aos 3, 28 e 112 dias de idade	66
Figura 30 - Micrografia da matriz aos 112 dias de idade: (A) C00; (B) C10; (C) E00 e (D) E10.....	68
Figura 31 - Análises de DRX dos traços pesquisados na idade de 3 dias	70
Figura 32 - Micrografia do traço C10 apresentando a zona de transição entre a matriz e uma partícula de quartzo proveniente do MK.....	71
Figura 33 - Análises de DRX dos traços pesquisados após 112 dias do ensaio de autocatrização	72
Figura 34 - Micrografia do traço R00: (A) Precipitação de brucita na matriz; (B) Zona de transição entre a matriz e brucita precipitada.....	73
Figura 35 - Mapa de EDS das amostras R00, R05 e R10.....	74
Figura 36 - Resistência à tração por compressão diametral aos 3 dias de idade	75
Figura 37 - Absorção de água por imersão aos 3 dias de idade	76
Figura 38 - Índice de vazios aos 3 dias de idade	77
Figura 39 - Área dos espalhamentos obtidos por meio do ensaio de mini <i>slump</i>	77
Figura 40 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R00, C00 e E00 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias.....	78

Figura 41 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R05, C05 e E05 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias.....	80
Figura 42 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R10, C10 e E10 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias.....	81
Figura 43 - Avaliação microscópica dos compostos formados na face da fissura na autocicatrização sob condição de exposição de imersão: (A) R10; (B) C10 e (C) E10	82
Figura 44 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra C10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 1000x.....	84
Figura 45 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em C10 após 112 dias.....	86
Figura 46 - Micrografia da amostra C10: (A) formações de calcita após 112 dias; (B) Espectro do EDS realizado	86
Figura 47 - Micrografia da amostra C10 apresentando formações de calcita e vaterita após 112 dias.....	87
Figura 48 - Micrografia do material formado na autocicatrização em materiais à base de CP: (A) 5.000x; (B) 20.000x	88
Figura 49 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra R10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 500x.....	88
Figura 50 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em R10 após 112 dias.....	89
Figura 51 - Micrografia dos compostos formados sobre a região da calcita precipitada da matriz do geopolímero na amostra R10	90
Figura 52 - Micrografia em geopolímero: (A) Formação de C–A–S–H em conjunto com o gel N–A–S–H devido à grãos de calcita não dissolvidos na matriz; (B) espectro do EDS realizado na região indicada na Figura 52A.....	91
Figura 53 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra R10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 1000x.....	92
Figura 54 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em E10 após 112 dias	93
Figura 55 - Micrografia apresentando o efeito de densificação da matriz do geopolímero	93

Figura 56 - Variação de massa das amostras submetidas à condição de exposição ambiental de imersão	94
Figura 57 - Variação de massa das amostras submetidas à condição de exposição ambiental de ciclos.....	95
Figura 58 - Micrografia apresentando a nuclearização de compostos nas fibras de PP	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas moleculares dos geopolímeros e a relação molar de Si/Al	25
Tabela 2 - Adições autocicatrizantes relatadas na literatura	35
Tabela 3 - Cronologia das pesquisas que abordam autocicatrização em materiais geopoliméricos	42
Tabela 4 - Variáveis de controle utilizadas no programa experimental	46
Tabela 5 - Fluorescência de raios X do metacaulim	47
Tabela 6 - Composição química do silicato de sódio	49
Tabela 7 - Fluorescência de raios X da adição cristalizante	50
Tabela 8 - Fluorescência de raios X da adição expansiva	51
Tabela 9 - Fluorescência de raios X da cal hidratada	52
Tabela 10 - Caracterização física e mecânica da fibra de polipropileno	53
Tabela 11 - Traços dos geopolímeros pesquisados	56
Tabela 12 - Resumo do quantitativo total dos corpos de prova	56
Tabela 13 - Percentuais de cálcio e magnésio disponíveis na massa dos sólidos dos traços de geopolímero pesquisados	80
Tabela 14 - Composição química dos compostos identificados na Figura 44B	85
Tabela 15 - Composição química dos compostos identificados na Figura 49B	89
Tabela 16 - Composição química dos compostos identificados na Figura 53B	92

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas

AC - Adição cristalizante

AE - Adição expansiva

ANOVA - Análise de variância

Al - Alumínio

Al₂O₃ - Óxido de alumínio

AlPO₄ - Fosfato de alumínio

C - Carbono

Ca - Cálcio

Ca²⁺ - Íon de cálcio

CaO - Óxido de cálcio

Ca(OH)₂ - Hidróxido de cálcio

CaCO₃ - Carbonato de cálcio

C-A-S-H - Silicato de cálcio e alumínio hidratado

CH - Cal hidratada

CO₂ - Dióxido de carbono

CO₃²⁻ - Íon carbonato

CP - Cimento Portland

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

FRX - Espectrometria de fluorescência de raios X

H₂O - Água

H₃PO₄ - Ácido fosfórico

ID - Identificação

K⁺ - Íon de potássio

KOH - Hidróxido de potássio

K₂SiO₃ - Silicato de potássio

MEV - Microscopia eletrônica de Varredura

Mg - Magnésio

Mg(OH)₂ - Hidróxido de magnésio

MK - Metacaulim

mm - Milímetro

Na - Sódio

Na⁺ - Íon de sódio

Na₂O - Óxido de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

N–A–S–H - Silicato de sódio e alumínio hidratado

N– M–A–S–H - Silicato de sódio, magnésio e alumínio hidratado

Na₂SiO₃ - Silicato de sódio

NBR - Norma brasileira

pH - Potencial hidrogeniônico

O - Oxigênio

PP - Polipropileno

P.F. - Perda ao fogo

Si - Silício

SiO₂ - Dióxido de silício

SO₃ - Óxido sulfúrico

UR - Umidade relativa

µm - Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 JUSTIFICATIVA	18
1.2 OBJETIVOS	21
1.2.1 Objetivo geral	21
1.2.2 Objetivos específicos.....	21
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 GEOPOLÍMEROS	23
2.1.1 Processo de geopolimerização	25
2.1.2 Fatores que influenciam as propriedades dos geopolímeros	27
2.1.3 Influência dos compostos de cálcio nas propriedades do geopolímero.....	32
2.2 MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO	35
2.2.1 Tipos de autocicatrização.....	35
2.2.2 Fatores que influenciam a autocicatrização	38
2.2.3 Autocicatrização em materiais geopoliméricos.....	42
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	45
3.1 MATERIAIS	47
3.1.1 Metacaulim	47
3.1.2 Ativadores alcalinos.....	49
3.1.3 Adição cristalizante.....	50
3.1.4 Adição expansiva	51
3.1.5 Cal hidratada	52
3.1.6 Fibra de polipropileno.....	53
3.1.7 Água.....	54
3.2 MÉTODOS	55
3.2.1 Traços dos geopolímeros.....	55
3.2.2 Confeção dos corpos de prova.....	56
3.2.3 Preparo dos traços de geopolímero	57
3.2.4 Trabalhabilidade.....	57
3.2.5 Avaliação da autocicatrização	58
3.2.5.1 Fissuração dos corpos de prova.....	58
3.2.5.2 Condição de exposição ambiental.....	59

3.2.6 Variação de massa.....	60
3.2.7 Estudo das propriedades microestruturais	60
3.2.8 Estudo das propriedades macroestruturais	62
3.2.8.1 Condição de cura dos corpos de prova	62
3.2.8.2 Resistência à compressão.....	62
3.2.8.3 Resistência à tração	63
3.2.8.4 Absorção de água por imersão e índice de vazios	64
3.3 MÉTODO DE ANÁLISE DE DADOS	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA.....	66
4.2 AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO NOS GEOPOLÍMEROS.....	78
4.3 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS	84
5 CONCLUSÕES	96
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um insumo fundamental para obras de construção civil, seja ela de grande ou pequeno porte. Sendo assim, se torna evidente o motivo do cimento ser o material produzido pelo homem mais consumido no mundo. Entretanto, sua produção gera um grande impacto no meio ambiente, devido às emissões de gases que provocam o efeito estufa durante o seu processo produtivo (SNIC, 2019).

O processo de calcinação e queima de matérias-primas são as principais fontes de emissões gasosas na produção do cimento Portland (FAROOQ *et al.*, 2021). Isto é um problema que agrava a questão do aquecimento global, o qual tem um efeito adverso sobre o meio ambiente. Portanto, uma abordagem mais sustentável e uma revisão cuidadosa dos materiais existentes usados para substituir os insumos do concreto convencional tornaram-se altamente indispensáveis (AMRAN *et al.*, 2020).

Assim sendo, a crescente demanda por concretos de alta eficiência a baixo custo e com baixo impacto ambiental, principalmente em comparação com concretos produzidos com cimento Portland, tem aumentado a procura por materiais cimentícios alternativos e mais sustentáveis (PALOMO *et al.*, 2019). Desse modo, identificar e avaliar novas técnicas que visam uma menor utilização do cimento Portland na indústria da construção civil é algo indispensável.

Atualmente, os materiais geopoliméricos são objetos de estudo de diversas pesquisas, principalmente pelo seu potencial sustentável, devido ao fato deles serem uma alternativa aos materiais cimentícios convencionais. Além dos benefícios ambientais dos geopolímeros, eles possuem excelentes propriedades mecânicas (ALBIDAH *et al.*, 2022). De modo geral, esses materiais possuem um desempenho estrutural semelhante ao do cimento Portland. Portanto, o geopolímero tem potencial para substituir o cimento Portland e minimizar os impactos ambientais da indústria cimenteira (SHEHATA; SAYED; ABDELKAREEM, 2021).

Os geopolímeros são produzidos por meio de uma fonte de aluminossilicatos e ativadores químicos, que ganham resistência mecânica devido à polimerização quando em solução alcalina, com hidróxidos de sódio ou potássio e silicatos hidrossolúveis, ou solução ácida utilizando ácido fosfórico (KRISHNA *et al.*, 2021; DIAZ; BARRIOS, 2022). Entretanto, do mesmo modo que os demais materiais cimentícios, os geopolímeros apresentam sensibilidade à formação de fissuras quando solicitados à tração, o que pode comprometer a sua durabilidade.

O mecanismo de autocicatrização tem potencial para aumentar a vida útil dos materiais geopoliméricos frente aos seus principais agentes degradantes. Esse mecanismo consiste na capacidade dos materiais cimentícios em reparar suas próprias fissuras. Dentre os principais materiais cimentícios em que pode ocorrer a autocicatrização, o concreto é o mais amplamente utilizado e pesquisado, devido à sua alta resistência à compressão e o custo relativamente baixo. No entanto, os materiais cimentícios em geral tendem a ter baixa resistência à tração e conseqüentemente uma sensibilidade à formação de fissuras (TITTELBOOM; BELIE, 2013).

Dessa forma, o mecanismo de autocicatrização tem um grande potencial no aumento da durabilidade dos materiais cimentícios, pois tem a função de selar ou reduzir suas fissuras sem intervenção externa, as quais contribuem para a entrada de agentes degradantes para o interior do material. Contudo, o mecanismo de autocicatrização ainda é pouco estudado em materiais geopoliméricos.

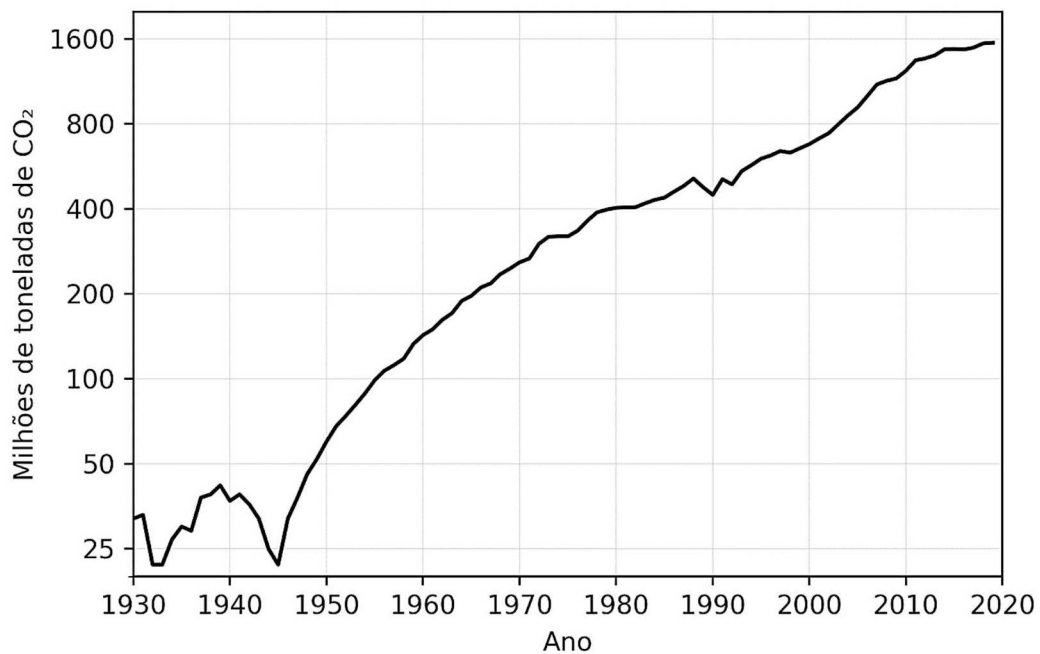
Portanto, esta pesquisa busca avaliar a autocicatrização em geopolímero à base de metacaulim por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas. O programa experimental englobará ensaios microestruturas e macroestruturais para caracterização dos geopolímeros produzidos, além da verificação do selamento por autocicatrização das fissuras induzidas e identificação dos compostos formados no selamento das mesmas.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os geopolímeros são considerados uma classe de polímeros inorgânicos, que podem ser obtidos através da ativação de um precursor de aluminossilicatos com uma solução ativadora em condições de temperatura adequadas (SINGH; MIDDENDORF, 2020). Trata-se de um material com grande potencial sustentável, pois no seu processo de produção há menor emissão de CO₂ quando comparado ao cimento Portland. Além disso, sua produção pode ser feita a partir de resíduos industriais, como por exemplo: cinzas volantes, escórias e outros materiais como fonte de aluminossilicatos (SINGH; MIDDENDORF, 2020; KRISHNA *et al.*, 2021; DIAZ; BARRIOS, 2022).

O fato do geopolímero ser uma alternativa para a redução de emissões de CO₂ do processo de produção do cimento Portland é notável. Principalmente pelo fato de que a indústria cimenteira é responsável por cerca de 7% das emissões de CO₂ emitidas pelo homem, sendo o cimento o material produzido pelo homem mais consumido no mundo (SNIC, 2019). A Figura 1 apresenta uma estimativa das emissões médias de carbono provenientes do processo de produção do cimento ao longo do período compreendido entre 1930 e 2019. Percebe-se que a tendência no longo prazo demonstra um aumento expressivo das emissões de CO₂. Sendo assim, fica evidente a necessidade de desenvolver materiais alternativos ao cimento Portland (CP).

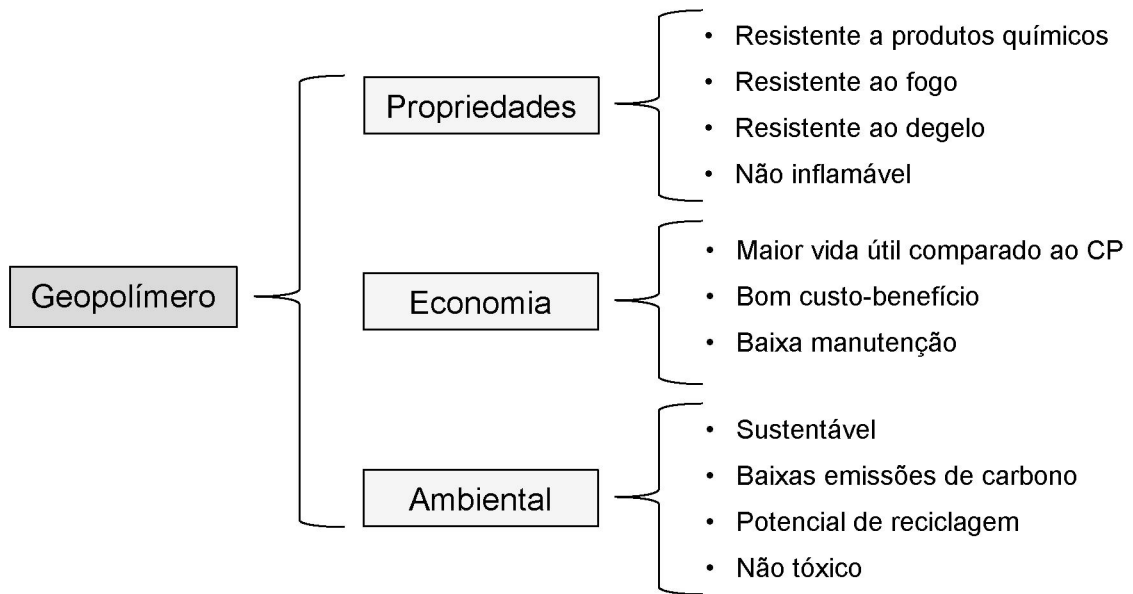
Figura 1 - Emissões médias anuais de CO₂ provenientes do processo de produção de cimento Portland



Fonte: Adaptado de Cao *et al.* (2020).

O geopolímero pode apresentar propriedades mecânicas adequadas e elevada durabilidade frente aos seus principais agentes agressivos (FAROOQ *et al.*, 2021). A Figura 2 apresenta os principais aspectos positivos do geopolímero como substituto ao cimento Portland.

Figura 2 - Aspectos positivos dos geopolímeros



Fonte: Adaptado de Farooq *et al.* (2021).

Apesar dos vários aspectos positivos, os geopolímeros apresentam alguns aspectos negativos, como a formação de eflorescência e subflorescência, as quais podem comprometer não apenas a sua qualidade estética, mas também a sua resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2018; LONGHI *et al.*, 2022; SIMÃO *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2022).

Percebe-se que o geopolímero apresenta propriedades e características superiores ao cimento Portland, dentre as quais pode-se destacar as ligadas ao aspecto ambiental. Entretanto, mesmo o geopolímero apresentando uma resistência à tração superior ao concreto convencional (OLIVIA; NIKRAZ, 2012), sua resistência à tração é muito inferior à sua resistência à compressão. Dessa forma, ao sofrer esforços de tração de origem externa ou interna, surgem fissuras no geopolímero, as quais são prejudiciais à sua durabilidade, pois permitem com facilidade o ingresso de agentes agressivos para o interior da estrutura.

O mecanismo de autocicatrização vem ao longo dos últimos anos sendo desenvolvido justamente para proporcionar a diversos tipos de materiais cimentícios a capacidade de reparar suas próprias fissuras. A autocicatrização pode ser classificada em quatro categorias: autógena, baseada em bactérias, baseada em adições autocicatrizantes e baseada em agentes adesivos (HUANG *et al.*, 2016). Todas essas categorias apresentam resultados significativos em determinadas

situações e ambientes de exposição. Entretanto, algumas possuem limitações técnicas que impedem o uso de maneira geral. Dentre os principais tipos, a baseada em adições autocicatrizantes geralmente apresenta maior viabilidade (HUANG *et al.*, 2016).

O fato do mecanismo de autocicatrização prover ao material a capacidade de selar as suas próprias fissuras é algo positivo para sua durabilidade e, por conseguinte, pode aumentar a vida útil do material. O surgimento de fissuras na matriz contribui para a entrada de agentes agressivos para o interior do material, o que pode afetar a durabilidade e reduzir drasticamente a vida útil do material (RIBEIRO, *et al.*, 2018). Dessa forma, possibilitar aos materiais geopoliméricos a capacidade de selar as suas próprias fissuras pode ser de grande valia, principalmente no aspecto da durabilidade do material ao longo da sua vida útil.

Em suma, espera-se que com uma melhor compreensão do mecanismo de autocicatrização em materiais geopoliméricos seja possível produzir geopolímeros com durabilidade adequada frente aos principais agentes agressivos provenientes do meio externo, o que acarretará em um menor custo de manutenção ao longo da vida útil da estrutura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a autocicatrização por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas em geopolímeros produzidos com metacaulim e ativadores alcalinos.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Verificar o selamento de uma fissura induzida em geopolímeros por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas;
- Identificar os compostos formados no selamento da fissura induzida;
- Determinar propriedades macroestruturais dos geopolímeros produzidos;
- Avaliar o efeito da incorporação da cal hidratada nas propriedades mecânicas dos geopolímeros produzidos.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em cinco partes principais, as quais são detalhadas a seguir:

O primeiro capítulo é composto pela introdução, justificativa da pesquisa e pela apresentação do objetivo geral e dos objetivos específicos. O segundo capítulo apresenta a revisão da literatura referente ao tema de geopolímeros e ao tema de autocicatrização em materiais cimentícios.

No terceiro capítulo, encontra-se o programa experimental da pesquisa, subdividido em materiais, onde são apresentados os materiais utilizados na pesquisa e suas respectivas caracterizações físico-químicas, e métodos, onde são apresentados os ensaios macroestruturais e microestruturais realizados.

O quarto capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos nos ensaios macroestruturais e microestruturais realizados ao longo da pesquisa. Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais fundamentos teóricos que foram essenciais para o desenvolvimento da pesquisa. Inicialmente será exposta a temática referente ao geopolímero, onde serão apresentados os materiais constituintes, o mecanismo de geopolimerização, principais fatores que influenciam nas suas propriedades mecânicas.

Posteriormente, será apresentado o mecanismo de autocicatrização em materiais cimentícios, abordando os principais tipos de autocicatrização e os principais fatores que influenciam esse mecanismo.

Finalmente, esse capítulo vai abordar as pesquisas realizadas até o presente momento sobre a autocicatrização em materiais geopoliméricos.

2.1 GEOPOLÍMEROS

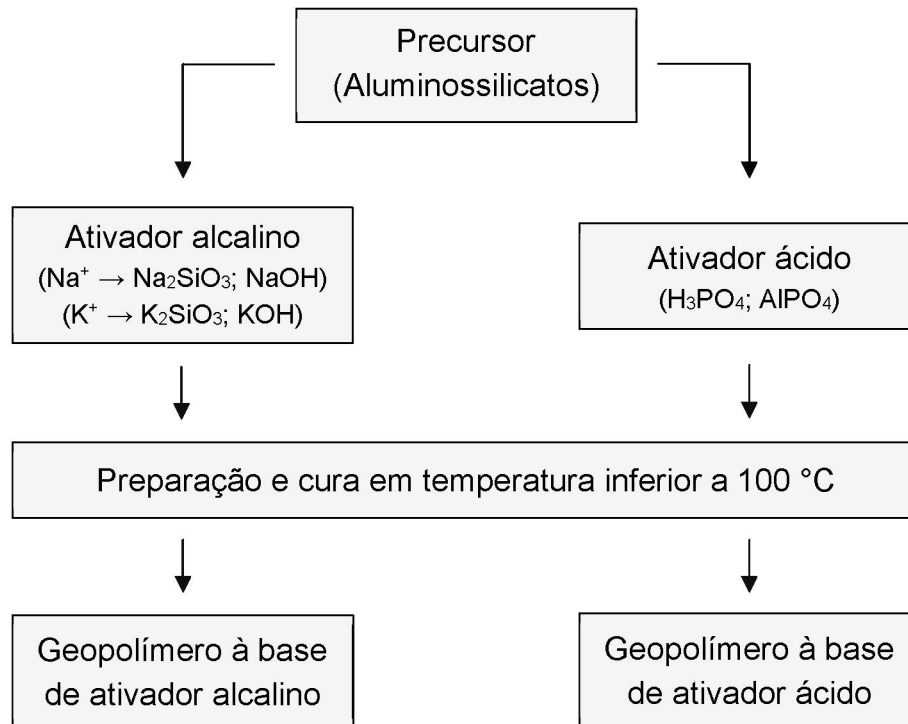
Os geopolímeros são obtidos por meio da ativação de um precursor de aluminossilicatos em uma solução ativadora sob condições de temperatura adequadas (DAVIDOVITS, 2008). Qualquer fonte de sílica e alumina que possa ser dissolvida em uma solução ativadora pode atuar como um precursor de geopolímero, como por exemplo: metacaulim (KATSIKI *et al.*, 2019; RIAHI *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2021), argilas (ELICHE-QUESADA *et al.*, 2021), cinzas volantes (PU *et al.*, 2022), cinzas de casca de arroz (COSTA *et al.*, 2021), sílica ativa (GUPTA, 2021), escórias de alto-forno (JAMIL *et al.*, 2020; GUPTA, 2021), cinzas de biomassa (DE ROSSI *et al.*, 2020; Eliche-Quesada *et al.*, 2021), dentre outras, os quais podem ser usados de maneira isolada ou não.

O metacaulim, material utilizado nesta dissertação como precursor do geopolímero, é obtido a partir da desidroxilação do caulim em temperaturas na faixa de 550 °C a 850 °C (KAZE *et al.*, 2022) e tem despertado muito interesse devido às boas propriedades mecânicas e maior pureza como resultado da consistência da sua composição química (RIAHI *et al.*, 2020). Além disso, a sua composição química é um dos principais fatores para a sua utilização como precursor, pois o metacaulim é um material rico em alumínio, como também apresenta fácil ativação alcalina (CHEN *et al.*, 2019).

Portanto, percebe-se que materiais geopoliméricos possuem um grande potencial, pois os mesmos podem ser fabricados através de diferentes materiais, os quais são geralmente resíduos ou rejeitos em um processo industrial. Dessa forma, o reaproveitamento de resíduos ou rejeitos industriais possibilita a formação de geopolímeros com um baixo impacto ambiental (SINGH; MIDDENDORF, 2020).

Em contrapartida, a solução ativadora pode ser alcalina, como por exemplo: hidróxido de sódio, hidróxido potássio, silicato de sódio ou silicato de potássio (RIAHI *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2021; Eliche-Quesada *et al.*, 2021), ou ácida, como por exemplo: fosfato de alumínio ou ácido fosfórico (LE-PING *et al.*, 2010; KATSIKI *et al.*, 2019; PU *et al.*, 2022). Da mesma maneira que os precursores, a solução ativadora pode ser utilizada de maneira isolada ou formando uma mistura entre materiais de mesmo potencial hidrogeniônico (pH). A Figura 3 apresenta um esquema para fabricação de materiais geopoliméricos.

Figura 3 - Síntese de geopolímeros por diferentes tipos de ativadores



Fonte: Adaptado de Krishna *et al.* (2021).

No Brasil a comercialização de alguns produtos químicos, como por exemplo o hidróxido de potássio, não é livre, sendo controlada pela Polícia Federal por meio da portaria número 240 de 12 de março de 2019 do Ministério da Justiça e Segurança Pública (BRASIL, 2019). Sendo assim, a utilização destes produtos torna-se mais difícil, pelo fato de que são necessárias licenças e autorizações especiais. Além disso, a utilização de uma solução ativadora ácida requer materiais com um custo superior aos utilizados em uma solução ativadora alcalina.

Dessa forma, nesta dissertação optou-se pela utilização do metacaulim como fonte de aluminossilicatos, devido a sua pureza e composição química (RIAHI *et al.*, 2020) e uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio como solução ativadora alcalina, devido ao seu menor custo comparado com as demais soluções ativadoras (JINDAL *et al.*, 2022).

Portanto, no referencial teórico serão abordadas as características e principais propriedades do metacaulim e dos ativadores alcalinos utilizados para a fabricação dos geopolímeros pesquisados nesta dissertação.

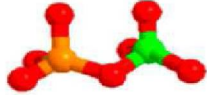


2.1.1 Processo de geopolimerização

O termo “geopolímero” foi criado por Davidovits em 1979 para descrever um polímero de rede tridimensional amorfo. Sua fórmula estrutural empírica é apresentada na Equação (1), onde M são íons de um metal alcalino (como por exemplo: Na^+ , K^+ , Ca_2^+), n é o grau de polimerização; z é a razão molar de Si/Al; e w é o teor de água ligada (DAVIDOVITS, 1991, 1994; PELISSER *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2021).



Além disso, de acordo com a relação molar de Si/Al, as estruturas de geopolímeros podem ser divididas em três tipos (Tabela 1): cadeia longa de alumínio de silício (Polissialato), cadeia longa de alumínio de silício duplo (Polissialato-siloxo) e cadeia longa de alumínio de silício triplo (Polissialato-disiloxo) (DAVIDOVITS, 1991, 1994; SCHWAAB, 2019).

Tabela 1 - Estruturas moleculares dos geopolímeros e a relação molar de Si/Al

Razão Si/Al	Nomenclatura/ Monômero	Estrutura molecular 3D
1:1	Polissialato -Si-O-Al-O-	
2:1	Polissialato-siloxo -Si-O-Al-O-Si-O-	
3:1	Polissialato-disiloxo -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	

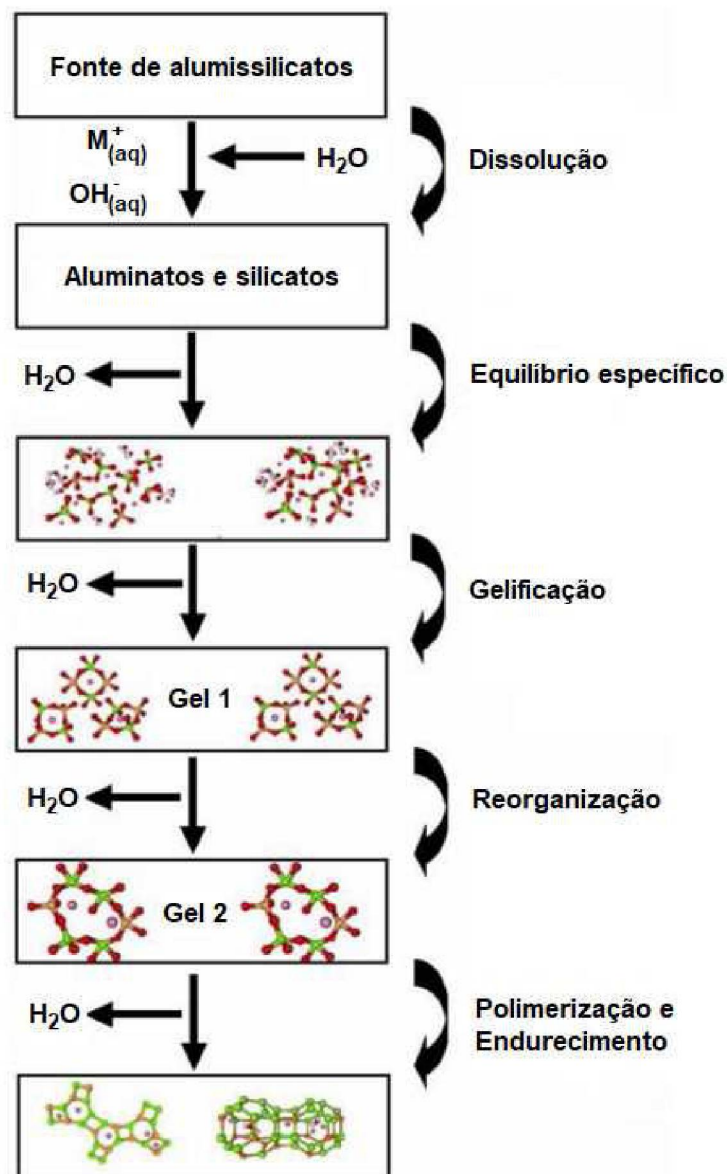
Fonte: Adaptada de Schwaab (2019) e Wang *et al.* (2021).

O processo de formação do geopolímero à base de metacaulim é um processo multifásico e complexo, entretanto, ele pode ser simplificado em três etapas principais. Na etapa 1 ocorre a rápida dissolução dos precursores de aluminossilicatos em um ambiente com alto valor de pH. Isto ocorre sob a ação complexa de íons hidróxido do ativador que quebra as ligações Si-O-Si ou Si-O-Al das partículas de metacaulim para formar aluminatos e silicatos. Na etapa 2 ocorre a orientação parcial e reestruturação

interna dos precursores e dos polissilicatos alcalinos, o SiO_4 e AlO_4 são ligadas de forma alternada para produzir geopolímeros amorfos. Por fim, na etapa 3 ocorre a reprecipitação, onde todo o sistema se configura em uma rede tridimensional reticulada inorgânica para criar o esqueleto do geopolímero. (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON *et al.*, 2007a; PROVIS; VAN DEVENTER, 2007)

A Figura 4 apresenta o mecanismo teórico de modo simplificado das reações de geopolymerização.

Figura 4 - Modelo conceitual para geopolymerização



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

Após a dissolução inicial dos aluminossilicatos pelos ativadores alcalinos, percebe-se, pela Figura 4, que em todas as demais etapas ocorre a expulsão da água do processo. Isto ocorre, pois em materiais geopoliméricos não há reações de hidratação, como as que ocorrem na hidratação do cimento Portland, de modo que nos geopolímeros a água apenas fornece um meio para as reações de geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2007a; PARK; POUR-GHAZ, 2018).

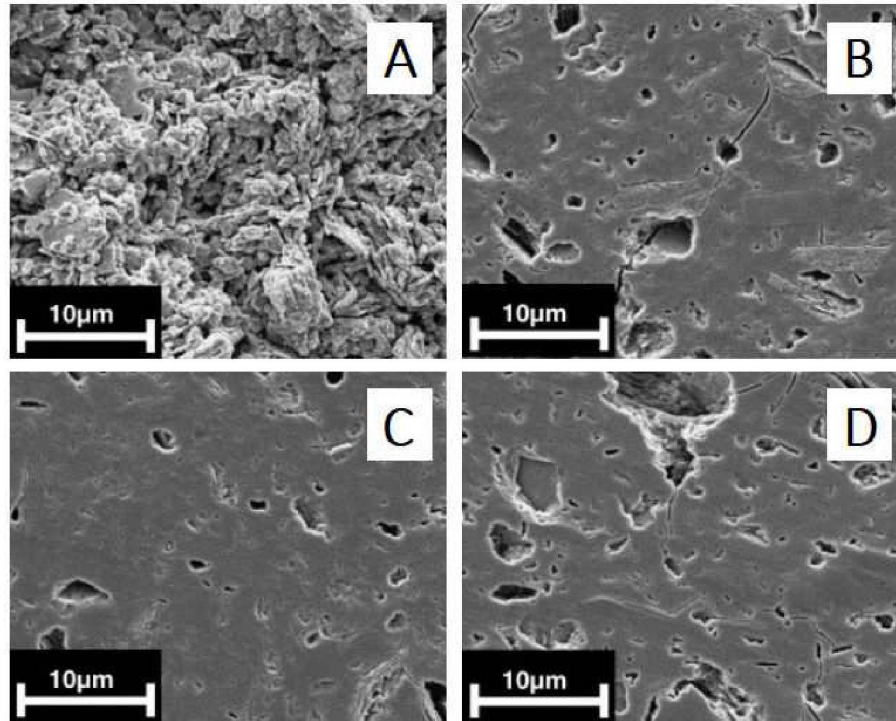
Apesar do fato de que há um embasamento teórico para o processo de geopolimerização, o fenômeno como um todo é muito complexo e diversos fatores podem influenciar nas reações e propriedades finais dos geopolímeros, como por exemplo a relação entre as quantidades de Al e Si (SCHWAAB, 2019; WANG *et al.*, 2021). Dessa forma, ainda são necessárias pesquisas sobre o tema, a fim de compreender melhor todo o processo de geopolimerização.

2.1.2 Fatores que influenciam as propriedades dos geopolímeros

Diversos fatores podem influenciar o processo de geopolimerização, o que conseqüentemente pode modificar as propriedades do geopolímero produzido. Dentre os principais fatores, pode-se citar as condições de cura, temperatura, composição da solução de ativação e relações molar Si/Al (RIAHI *et al.*, 2020). Em meio as diversas propriedades desejáveis nos geopolímeros, a resistência à compressão é a principal delas, a qual também é um indicador comum do sucesso no processo de geopolimerização (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Assim como no concreto convencional, esta propriedade está diretamente ligada à microestrutura do material. Lahoti *et al.* (2017) avaliaram a influência da razão molar de Si/Al, razão água/sólidos, razão molar de Al/Na e da razão molar de H₂O/Na₂O na resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim. Os resultados mostraram que a razão molar de Si/Al é o parâmetro mais significativo na determinação da resistência à compressão dos geopolímeros, seguido pela razão molar de Al/Na. Wang *et al.* (2021), avaliando diversas razões molares de Si/Al e Na/Al no comportamento mecânico de geopolímeros à base de metacaulim, identificaram que a razão molar de Si/Al e de Na/Al ideais para atingir a máxima resistência mecânica em geopolímeros foram de 1,9 e 0,73, respectivamente. Duxson *et al.* (2005) já haviam identificado que o valor máximo de resistência à compressão é alcançado para a razão molar de Si/Al igual a 1,9. Além disso, esses últimos autores constataram que a microestrutura dos

geopolímeros (Figura 5) é altamente porosa para uma razão molar de Si/Al inferior a 1,40, mas amplamente homogênea para razão molar de Si/Al superior a 1,65.

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de geopolímeros: razão molar de Si/Al: (A) 1,40; (B) 1,65; (C) 1,90 e (D) 2,15



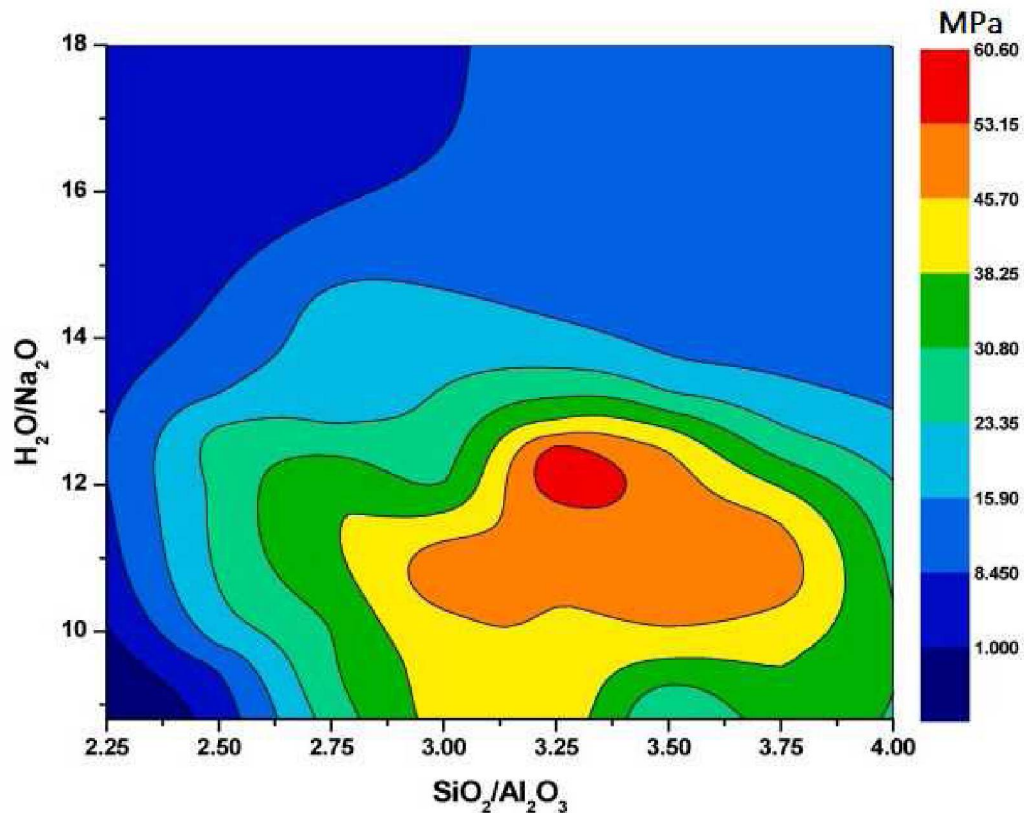
Fonte: Adaptado de Duxson *et al.* (2005).

Além disso, Lahoti *et al.* (2017) identificaram que, ao contrário do cimento Portland, a razão água/sólidos não é um dos fatores mais significativos para a resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim. Os autores identificaram que as relações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ são mais significantes para a resistência à compressão do que a razão água/sólidos. Isto pode ser explicado pelo fato que a água não participa das reações de geopolimerização, pois ela apenas fornece um meio que facilita a reação de geopolimerização (PARK; POUR-GHAZ, 2018).

O tipo ativador alcalino também pode influenciar as propriedades do geopolímero produzido. Riahi *et al.* (2020) observaram que a razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ na solução ativadora pode influenciar a resistência à compressão (Figura 6). Para uma razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ acima de 13, o geopolímero acaba perdendo boa parte da sua resistência mecânica. Dessa forma, percebe-se que a concentração

do cátion alcalino do ativador pode influenciar substancialmente a resistência mecânica do geopolímero.

Figura 6 - Influência das razões molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência à compressão de geopolímero à base de metacaulim



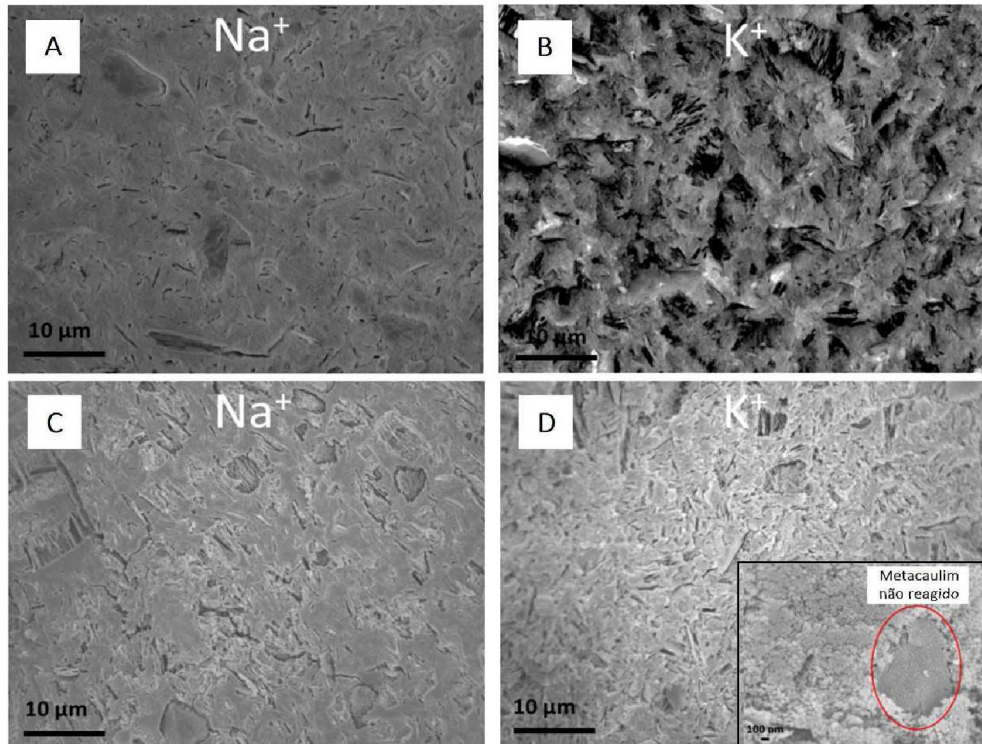
Fonte: Adaptado de Riahi *et al.* (2020).

Além disso, o tipo do cátion alcalino (Na^+ ou K^+) do ativador alcalino também pode influenciar as propriedades mecânicas do geopolímero. Zhang *et al.* (2017) avaliaram a influência do cátion alcalino na resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim. Os resultados apontaram que a resistência à compressão dos geopolímeros à base de metacaulim foi altamente dependente do cátion alcalino utilizado. Quando utilizado o cátion de sódio (Na^+) a resistência à compressão foi maior em comparação com o geopolímero produzido com cátion de potássio (K^+), sob as mesmas relações molares de Si/Al e concentração molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$ (M igual K_2O ou Na_2O).

Isto se deve ao fato de que a baixa tendência de dissolução do cátion de potássio (K^+) pode deixar partículas de metacaulim não reagidas (Figura 7) na matriz do geopolímero. Estas partículas podem atuar como defeitos estruturais, sendo assim,

os geopolímeros produzidos com cátion de sódio (Na^+) apresentaram maior resistência mecânica, quando comparados aos geopolímeros produzidos com cátion de potássio (K^+) (ZHANG *et al.*, 2017).

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de geopolímeros produzidos em razão molar Si/Al de 1,9; ativado por cátion de sódio na razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: (A) 8,0; (C) 12,0; e ativado por cátion de potássio na razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: (B) 8,0; (D) 12,0



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2017).

Yao *et al.* (2009) identificaram que a concentração ótima de solução de NaOH é de 9 mol/L. Segundo esses autores, uma alta concentração de íons de Na^+ pode ser benéfico para dissolver os aluminossilicatos, mas indesejável para a reação de polimerização. Para a solução de KOH, a taxa de geopolimerização atinge o máximo em uma solução de 15 mol/L. Desse modo, percebe-se que as reações de geopolimerização podem ocorrer de maneira distinta em função do tipo do cátion do ativador alcalino.

Com a finalidade de avaliar a interação entre os cátions dos ativadores alcalinos, Duxson *et al.* (2007b) analisaram a resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim com uma variação do tipo de ativador alcalino. Esses autores observaram que a resistência à compressão dos corpos de prova mistos alcalinos (Na^+ e K^+) com $\text{Si}/\text{Al} \geq 1,90$ aumentou em até 30%, em comparação

com as amostras ativadas com Na⁺ ou K⁺ utilizados isoladamente. Isto pode estar relacionado à formação de microestruturas diferentes em um mesmo espécime, onde em determinadas regiões da amostra o precursor foi ativado por Na⁺ e em outras por K⁺.

Outro fator importante são as condições de cura do geopolímero. A cura tem um papel fundamental no processo de geopolimerização, o que impacta diretamente nas principais propriedades do material produzido (AMRAN *et al.*, 2020). Diversas pesquisas abordam que o geopolímero curado em temperaturas iniciais elevadas apresenta uma maior resistência à compressão, quando comparado à cura em temperatura ambiente.

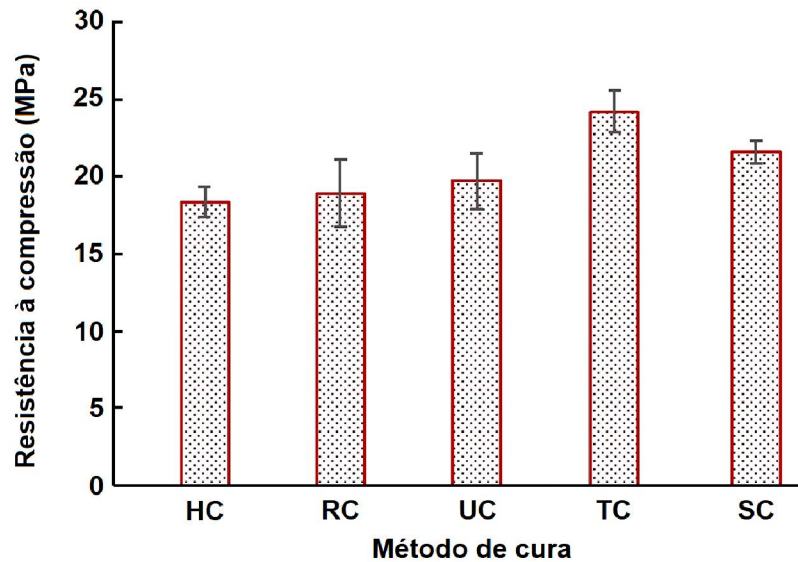
Dessa forma, buscando avaliar o efeito da temperatura de cura na resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim, Hattaf *et al.* (2021) avaliaram os efeitos da temperatura de cura de 40 °C a 80 °C. A resistência à compressão foi maximizada quando os geopolímeros foram curados em temperatura de 60 °C ou 80 °C. De modo similar, Kumar e Kumar (2011) identificaram que amostras de geopolímero curadas a 60 °C apresentaram valores de resistência à compressão maiores do que amostras curadas em temperatura ambiente (27 °C).

Do mesmo modo, Livi e Repette (2017) identificaram que as resistências à flexão e à compressão foram melhores para maiores temperaturas de cura. Além disso, os autores identificaram que os valores destas propriedades também foram melhores para maior molaridade da solução de NaOH.

Uma maior resistência à compressão do geopolímero curado em temperatura elevada ocorre pelo fato da temperatura acelerar as reações de polimerização do material (MO *et al.*, 2014). De Rossi *et al.* (2020) avaliaram a resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim e cinzas de biomassa submetidos a diferentes métodos de cura: cura térmica a 40 °C por 28 dias (TC), cura hermética a 40 °C por 28 dias (HC), cura ambiente a 20 °C e 65% de UR por 28 dias (RC), cura ambiente de 1 dia e 27 dias submersos em água a 20 °C (SC) e cura térmica a 40 °C por 1 dia e 27 dias sob condição ambiente sem controle de temperatura e umidade (UC).

Os resultados apresentados por De Rossi *et al.* (2020) (Figura 8) mostraram que a condição de cura pode influenciar nas reações de polimerização, e conseqüentemente, na resistência à compressão dos geopolímeros.

Figura 8 - Resistência à compressão de geopolímeros aos 28 dias sob diferentes condições de cura



Fonte: Adaptado de De Rossi *et al.* (2020).

Dessa forma, percebe-se que diversos fatores podem influenciar as principais propriedades do geopolímeros, os quais podem estar diretamente relacionados à dosagem do material ou relacionados às condições ambientais de cura.

2.1.3 Influência dos compostos de cálcio nas propriedades do geopolímero

Apesar do metacaulim apresentar teores reativos significativos de sílica e alumina na sua composição química (RIAHI *et al.*, 2020), o que é um dos principais fatores para a sua utilização como precursor, como também, fornece ao geopolímero produzido boas propriedades mecânicas, o percentual de cálcio na sua composição química é praticamente insignificante. Jindal *et al.* (2022), analisando a composição química de diversos tipos de metacaulim obtidos em vários estudos e em vários países para a produção de geopolímeros, identificaram que o valor médio de cálcio (CaO) disponível é em torno de 0,2%.

Isto pode ser um problema para autocicatrização, pois diversos autores relataram que em materiais cimentícios à base de cimento Portland, os principais produtos formados são compostos de cálcio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; HUANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019). Entretanto, de um modo geral, a incorporação de compostos de cálcio pode apresentar benefícios significativos nas propriedades mecânicas dos geopolímeros a base de metacaulim.

Buscando avaliar a influência de Ca(OH)_2 em geopolímero produzido com metacaulim, Ma *et al.* (2022) identificaram que a incorporação de Ca(OH)_2 , por meio de substituição do precursor, promoveu um aumento de resistência à compressão. O aumento da resistência à compressão foi da ordem de 7 vezes, quando comparado o traço com 8,8% de incorporação com o traço de referência. Além disso, a incorporação de Ca(OH)_2 promoveu um refinamento na matriz do material por meio da formação de C-A-S-H (silicato de cálcio e alumínio hidratado), o que melhorou a estruturas de poros do material.

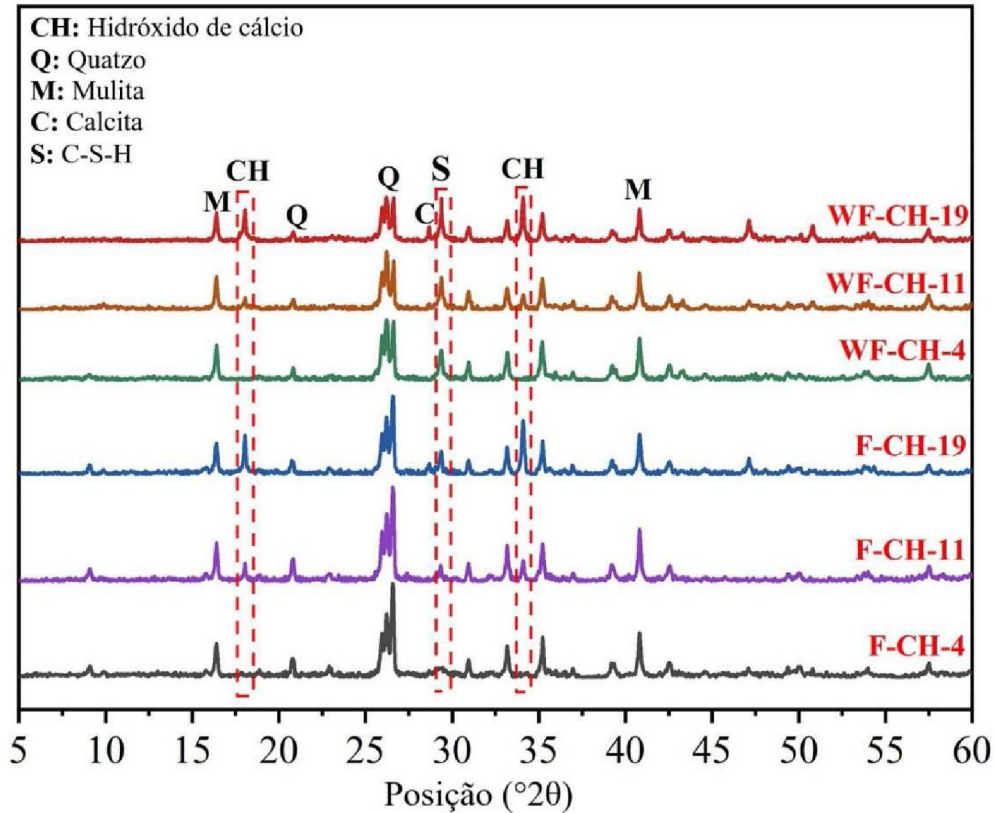
Além disso, mesmo nos precursores com cálcio presente na composição química, a incorporação de compostos de cálcio pode contribuir para melhores propriedades mecânicas. Temuujin, Van Riessen e Williams (2009) avaliaram o efeito da incorporação de CaO e Ca(OH)_2 nas propriedades mecânicas de geopolímeros à base de cinza volantes curados à temperatura ambiente. Os resultados demonstraram que ambos os compostos melhoram significativamente a resistência à compressão, mesmo quando incorporadas em pequenos teores em substituição ao precursor. Entretanto, a adição de Ca(OH)_2 provou ser mais benéfica do que CaO em termos de resistência à compressão, o que pode ser justificado pelo fato de que a adição de Ca(OH)_2 contribui para uma melhor dissolução do precursor devido ao aumento da alcalinidade do meio, o que conseqüentemente contribui para as reações de geopolimerização (TEMUJJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009).

De modo similar, entretanto avaliado a adição de Ca(OH)_2 ao precursor, Yang *et al.* (2022) aferiram as propriedades mecânicas de geopolímero à base de cinza volante produzidos com adição de 4%, 11% e 19% de Ca(OH)_2 . Os autores concluíram que o aumento da adição Ca(OH)_2 promoveu um aumento na resistência à compressão. Ademais, Yang *et al.* (2022) identificaram que para o menor valor de adição (F-CH-4 e WF-CH-4) todo o Ca(OH)_2 incorporado foi consumido nas reações de geopolimerização (Figura 9). Entretanto, para maiores valores de incorporação de Ca(OH)_2 (F-CH-11, WF-CH-11, F-CH-19 e WF-CH-19), apenas parte do material foi consumido e ocorreu a formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), o qual teve sua formação diretamente proporcional à adição de CH.

Da mesma forma, Mijarsh, Johari e Ahmad (2015) também identificaram por meio de análise de DRX que após 28 dias de cura, não havia mais portlandita remanescente em suas amostras de geopolímero com incorporação deste material.

Além disso, os autores identificaram a formação de C-S-H e C-A-S-H, os quais não foram identificados nos geopolímeros sem $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 9 - Análises de DRX em geopolímero com incorporação de hidróxido de cálcio



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2022).

Há vários relatos sobre a formação de C-S-H dentro da matriz de geopolímero devido à presença de quantidades significativas de cálcio (YIP; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009; MIJARSH, JOHARI; AHMAD, 2015; YANG *et al.*, 2022). Além disso, a partir da formação de C-S-H na matriz do geopolímero, ocorre uma otimização da estrutura de poros do material, o que leva a um aumento da resistência à compressão (MA *et al.*, 2022).

Em suma, os compostos de cálcio são benéficos as propriedades mecânicas dos geopolímeros em geral, pois a partir da sua disponibilidade na matriz do material, os mesmos contribuem para formação de produtos (C-S-H e C-A-S-H) que produzem um refinamento da estrutura do material, o que conseqüentemente produz melhores propriedades mecânicas.

2.2 MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO

2.2.1 Tipos de autocicatrização

A autocicatrização de materiais cimentícios pode ser classificada em quatro categorias: autógena, baseada em bactérias, baseada em adições autocicatrizantes e baseada em agentes adesivos (HUANG *et al.*, 2016). Todas essas categorias apresentam resultados significativos em determinadas situações e ambientes de exposição. Entretanto, algumas possuem limitações técnicas que impedem o uso de maneira geral. Por exemplo, a autocicatrização autógena tem uma limitação da largura da fissura (máximo de 50 μm), a autocicatrização baseada em bactérias é de difícil execução devido às condições específicas para sobrevivência das bactérias e a autocicatrização baseada em agentes adesivos tem restrições ao contato com a água (HUANG *et al.*, 2016).

Dentre os principais tipos de autocicatrização, o mecanismo baseado em adições autocicatrizantes apresenta grande potencial e viabilidade. Esse tipo de autocicatrização por meio de adições autocicatrizantes é comumente subdividido na literatura em adições cristalizantes e adições expansivas. A Tabela 2 apresenta os principais tipos de adições autocicatrizantes relatados na literatura.

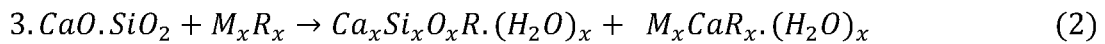
Tabela 2 - Adições autocicatrizantes relatadas na literatura

Adições	Materiais
Expansivas	Sulfato aluminato de cálcio ($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$)
	Cal livre (CaO)
	Magnésia (MgO)
	Anidrita (CaSO_4)
	Bentonita ($4\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$)
	Hauynita ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$)
	Paragonita ($\text{NaAl}_2\cdot (\text{Si}_3\text{Al})\cdot \text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
Cristalizantes	Carbonatos (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Na_2FPO_3)
	Talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
	Sílica coloidal (SiO_2)
	Silicato de sódio (Na_2SiO_3)

Fonte: Adaptada de Huang *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2019).

As adições expansivas são compostas usualmente por sulfoaluminato de cálcio ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$), os quais são produtos comerciais normalmente utilizados para compensação de retração, cuja principal função é a formação de etringita (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012) a partir da reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível no material cimentício (WANG *et al.*, 2019).

Para as adições cristalizantes, diversos autores (FERRARA; KRELANI; CARSANA, 2014; ROIG-FLORES *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2019) admitem a hipótese de que a reação entre o princípio ativo da adição cristalizante, genericamente denominado (M_xR_x), e o C_3S do cimento na presença de umidade causa a formação (Equação 2) de um hidrato de silicato de cálcio mais denso. Além disso, ocorre a formação de um precipitado, genericamente denominado de ($M_x\text{Ca}R_x\cdot (\text{H}_2\text{O})_x$), nas microfissuras e nos poros capilares do material, o que resulta em um aumento da resistência à penetração de água sob pressão (ACI, 2016).

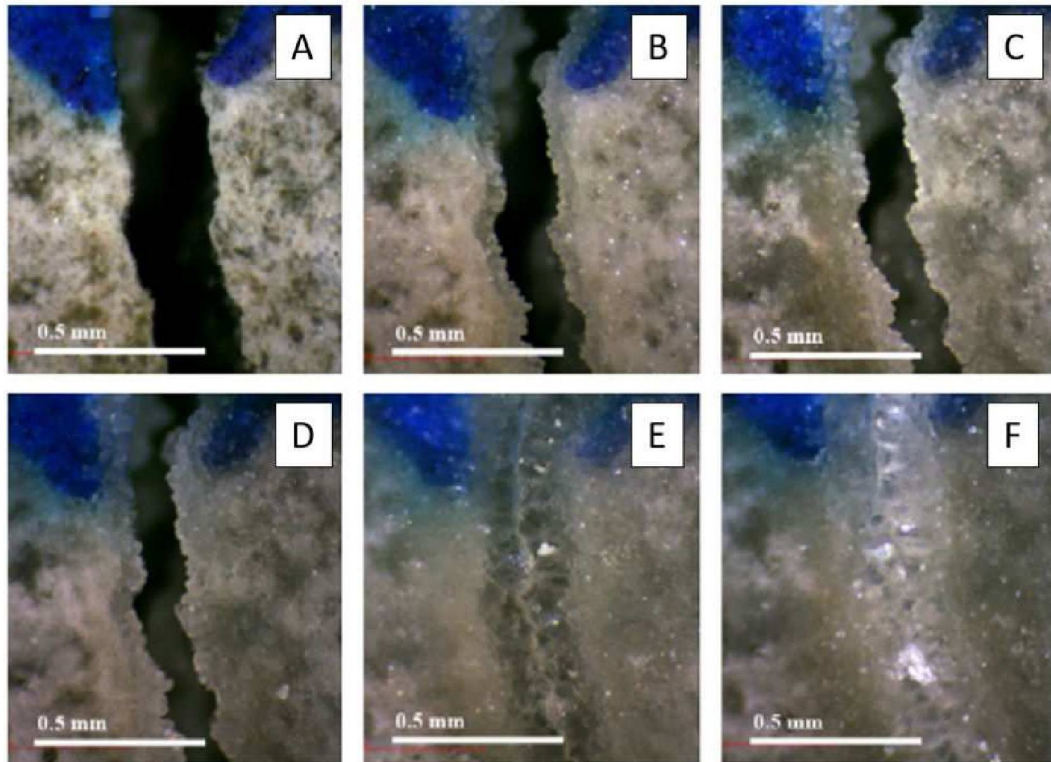


Entretanto, para ambas as adições, a presença de água é fundamental uma vez que os produtos formados na autocicatrização necessitam de água como um meio para a reação (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI, YUAN, 2015; HUANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Apesar de apresentarem viabilidade, Wang *et al.* (2019) constataram que o principal problema para a autocicatrização baseada em adições autocicatrizantes é o desenvolvimento de uma técnica de encapsulamento que seja eficiente e confiável no longo prazo, de modo que a autocicatrização ocorra apenas no momento em que for realmente necessária.

Uma técnica de encapsulamento eficaz pode contribuir para uma autocicatrização baseada em adições autocicatrizantes, pois isso permitirá que a autocicatrização se inicie apenas após a fissuração do material. Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016) avaliaram esta hipótese por meio de adições expansivas dentro de cápsulas de vidro (Figura 10). Após 56 dias do rompimento das cápsulas devido à fissuração da amostra, foi constatado que nas amostras imersas em água, houve um selamento de 95% das fissuras e recuperação de 25% da resistência à tração.

Figura 10 - Mecanismo de autocicatrização com incorporação de adições autocicatrizantes no concreto convencional sob a condição de cura por imersão: 0 dias (A), 7 dias (B), 14 dias (C), 21 dias (D), 28 dias (E) e 56 dias (F)



Fonte: Adaptado de Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016).

Além disso, foi possível perceber que o encapsulamento na autocicatrização baseada em adições expansivas torna o processo mais eficiente, quando avaliado o tempo necessário para uma autocicatrização completa da fissura, sendo possível selar completamente fissuras de aproximadamente 400 μm de largura (QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

Isto demonstra que é fundamental o desenvolvimento de uma técnica eficiente de encapsulamento para a autocicatrização, pois assim o mecanismo de autocicatrização será ativado somente quando a sua ação for realmente necessária, ou seja, quando o material estiver fissurado. Todavia, uma técnica de encapsulamento eficiente, confiável e de baixo custo ainda não é uma realidade.

Porém, quando as adições autocicatrizantes são incorporadas no processo de produção dos materiais cimentícios, a autocicatrização ainda ocorre, entretanto, de maneira mais lenta quando comparada com a utilização do encapsulamento (QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Dessa forma, há um ganho econômico, pois elimina-se o custo com o encapsulamento das adições e resta apenas o custo do próprio material.

Roig-flores *et al.* (2016) avaliaram a autocicatrização promovida por uma adição cristalizante incorporada diretamente na fabricação do concreto. Foram avaliadas diferentes condições de exposição ambiental: imersão em água 15 °C, imersão em água 30 °C e ciclos de imersão e secagem de 3,5 dias. A melhor condição de exposição ambiental para a autocicatrização foi a imersão em água a 30 °C, uma vez que nesta condição os espécimes atingiram uma taxa de autocicatrização média igual a 99% após 42 dias. Sendo assim, percebe-se que mesmo quando usado diretamente na fabricação do material cimentício, as adições autocicatrizantes podem ser eficientes sob certas condições de exposição.

2.2.2 Fatores que influenciam a autocicatrização

Diversos fatores podem influenciar a autocicatrização baseada em adições autocicatrizantes. Dentre os principais, pode-se citar a condição de exposição ambiental (submersa, ciclos de imersão e secagem, exposição ao ar livre, etc.), temperatura, teor e tipo da adição autocicatrizante, largura da fissura e composição química do material fissurado.

A condição de exposição ao ambiente é o fator que mais influencia a autocicatrização, devido ao fato de que fica evidente que a presença da água é fundamental para a ocorrência do processo de autocicatrização (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; ROIG-FLORES *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2016; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; REDDY; RAVITHEJA, 2019; WANG *et al.*, 2019).

Lauch, Desmettre e Charron (2022) avaliaram a autocicatrização de diferentes tipos de adições autocicatrizantes incorporadas no concreto sob diferentes condições de exposição ambiental. Os resultados mostraram que a condição de exposição ambiental afeta o desempenho da autocicatrização. Os índices de autocicatrização finais foram em média 84% após 3 meses em imersão em água, 93% após 3 meses em ciclos de imersão e secagem, e 71% após 1 ano ao ar livre.

Em um estudo buscando avaliar o efeito de diversas adições autocicatrizantes sob diferentes condições de exposições ambientais, Suleiman, Nelson e Nehdi (2019) avaliaram o desempenho de materiais à base de sílica, agentes expansivos e minerais carbonáticos como mecanismos de autocicatrização. Após um ano de exposição, nenhuma autocicatrização significativa ocorreu nas amostras sob condições cíclicas

de temperatura e umidade relativa, entretanto as amostras submersas em água exibiram um nível em torno de 27% de autocicatrização, que variam em função do tipo de adição cristalizante adicionada. Além disso, a formação de carbonato de cálcio foi considerada a principal contribuinte para a autocicatrização em fissuras superficiais.

Em um estudo similar, Reddy e Ravitheja (2019) avaliaram as propriedades mecânicas do concreto autocicatrizante com adição cristalizante em diferentes ambientes de exposição. Os resultados mostraram que em todas as condições de exposição, a resistência à compressão e a resistência à tração do concreto se recuperam após o envelhecimento. Além disso, as fissuras provocadas em idades iniciais são completamente curadas sob a exposição imersa em água e em ciclos de imersão em água e secagem; no entanto, a condição de imersão em água foi a que apresentou os melhores resultados.

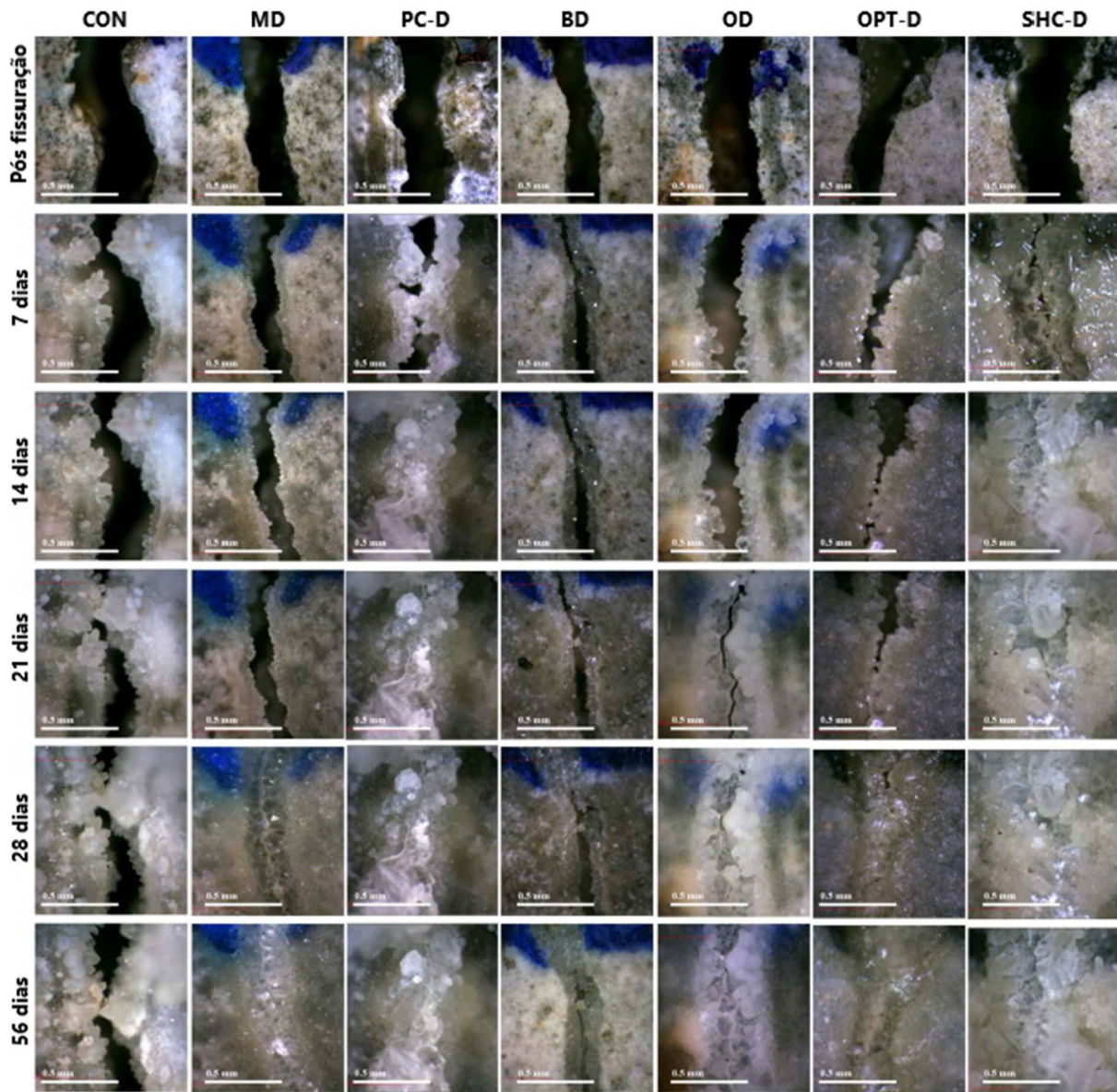
Cuenca, Tejedor e Ferrara (2018) avaliaram diferentes condições de exposição em concretos fissurados submetidos à autocicatrização. Os resultados mostraram que o selamento completo das fissuras foi observado apenas para amostras permanentemente ou periodicamente imersas em água. Além disso, o selamento completo ocorreu apenas em fissuras com largura inferior a 0,30 mm.

Dessa forma, pelo fato de diversos autores relatarem que a condição de exposição ambiental de imersão em água ou ciclos de imersão em água/secagem apresentam melhores resultados de autocicatrização, fica evidente que a água é fundamental para o processo de autocicatrização. Isto ocorre, devido ao fato de que ela é um meio para a ocorrência das reações que originam os produtos necessários para o selamento das fissuras do concreto (WANG *et al.*, 2019).

O tipo da adição autocicatrizante e o seu teor de adição também podem influenciar na capacidade de autocicatrização do material. Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016) avaliando diversos tipos de adições expansivas em cápsulas de vidro, e constataram que o tipo da adição expansiva influenciou a capacidade de autocicatrização do material, conforme apresentado na Figura 11. Dentre os diversos tipos de materiais expansivos avaliados, tais como: CON (sem encapsulamento e sem adições expansivas); MD (100% de MgO); PC-D (100% de cimento Portland); BD (100% de bentonita); QD (100% de CaO); OPT-D (40% de MgO, 40% de CaO e 20% de bentonita), e SHC-D (87,5% de cimento Portland, 5% de MgO, 5% de CaO e 2,5% bentonita), os resultados apontaram que os traços com misturas de adições

expansivas apresentaram uma autocicatrização mais efetiva, quando comparados aos traços sem esses materiais.

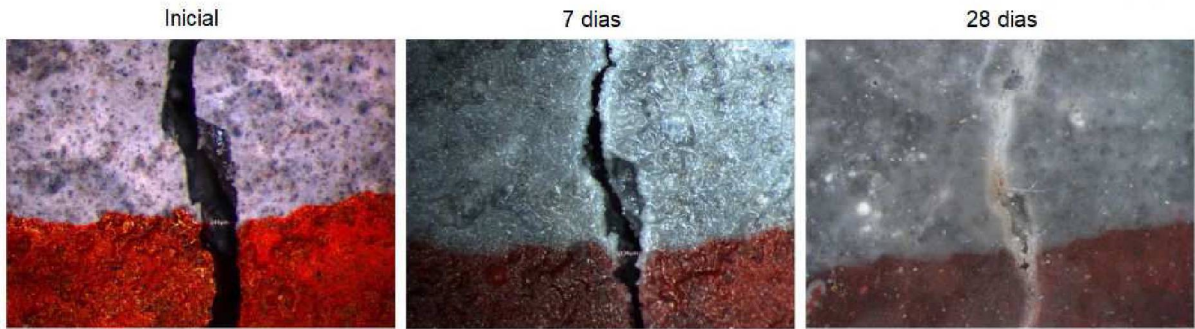
Figura 11 - Autocicatrização sob diferentes tipos de adições expansivas na condição de imersão



Fonte: Adaptado de Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016).

Do mesmo modo, Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012) avaliaram o efeito combinado de adições cristalizantes e expansivas. Os resultados demonstraram uma maior eficiência na autocicatrização quando utilizados as adições cristalinas e expansivas de maneira conjunta (Figura 12). Além disso, quando incorporado no momento de preparação do material cimentício, as adições cristalizantes ou expansivas podem ajudar a densificar a matriz do material.

Figura 12 - Selamento de fissura em argamassa contendo adições cristalinas e expansivas

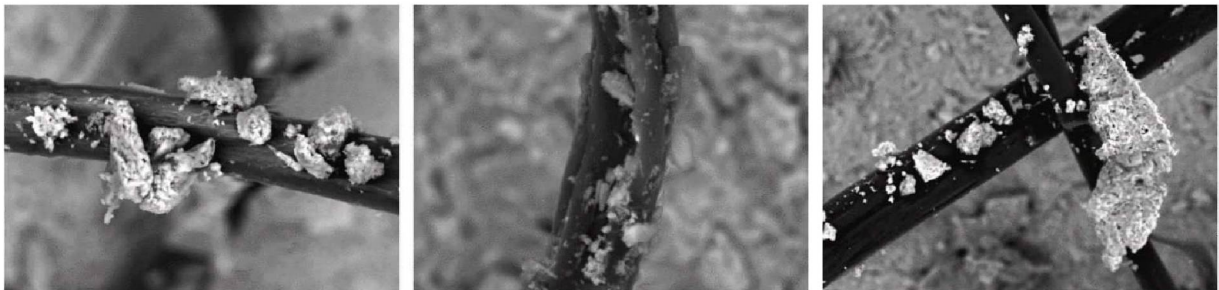


Fonte: Adaptado de Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012).

Dessa forma, alguns autores relataram um aumento da resistência à compressão do material com a incorporação destas adições (HUANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019). Isto pode ser explicado devido à formação de produtos cristalinos e expansivos nos vazios do material, o que acarreta uma densificação da matriz e, conseqüentemente, uma maior resistência à compressão (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021a; OLIVEIRA *et al.*, 2022).

A incorporação de fibras na matriz cimentícia pode corroborar com o mecanismo de autocicatrização. Oliveira *et al.* (2022) identificaram que a incorporação de fibras de polipropileno (PP) em amostras de pasta de cimento Portland proporcionou a nucleação e precipitação de produtos de hidratação do cimento na superfície da fibra (Figura 13).

Figura 13 - Produtos precipitados na superfície das fibras de polipropileno



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2022).

As fibras de PP atuam como um ambiente preferencial para nucleação dos produtos de hidratação, especialmente cristais de portlandita. Além disso, esse comportamento contribui principalmente para o intertravamento mecânico, que é muito maior do que as interações químicas das fibras de PP (OLIVEIRA *et al.*, 2022).

2.2.3 Autocicatrização em materiais geopoliméricos

A partir de uma revisão sistemática buscando publicações técnicas e científicas que abordem mecanismos de autocicatrização em materiais geopoliméricos, percebe-se que esse tema ainda é pouco estudado (Tabela 3). Além disso, atualmente ainda não há pesquisas avaliando a autocicatrização por meio da incorporação de adições cristalizantes ou expansivas em geopolímeros.

Tabela 3 - Cronologia das pesquisas que abordam autocicatrização em materiais geopoliméricos

Autor	Precursor	Ativador	Material	Tipo de autocicatrização	Fibras
Jadhav <i>et al.</i> (2018)	Metacaulim	Silicato de sódio	Pasta	Bactéria (<i>Sporosarcina pasteurii</i>)	-
Kan <i>et al.</i> (2019)	Metacaulim e cinzas volantes	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Argamassa	Autógena	PVA
Alshaaer (2020)	Caulinita	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Pasta	Autógena	Fibras sintéticas e naturais
Ulugöl <i>et al.</i> (2021)	Escória e resíduos de tijolos, telhas, tijolos ocos, concreto e vidro	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Argamassa	Autógena	Polietileno e Nylon
Polat e Uysal (2021)	Metacaulim e escória	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Argamassa	Bactéria (<i>Sporosarcina pasteurii</i>)	PVA
Ekinci, Türkmen e Birhanlib (2022)	Escória	Silicato de sódio	Pasta	Bactéria (<i>Bacillus subtilis</i>)	-
Tanyildizi <i>et al.</i> (2022)	Metacaulim	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Argamassa	Bactéria (<i>Sporosarcina pasteurii</i>)	PVA

Fonte: O autor (2023).

As pesquisas que envolvem autocicatrização baseadas em bactérias, apesar de apresentarem um resultado promissor, são complexas e de difícil execução. Segundo Huang *et al.* (2016), isto ocorre devido ao fato de que é necessário incorporar nutrientes, bactérias e esporos na matriz do material. Dessa maneira, a bactéria produzirá esporos, permitindo que ela cresça e permaneça viva sem adicionar água ou nutrientes, mesmo por centenas de anos. Dessa forma, no momento em que

ocorrer a fissuração da matriz, a umidade entrará na matriz e levará as bactérias a crescer. Este processo de crescimento das bactérias produzirá CaCO_3 , o qual selará as fissuras (HUANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019).

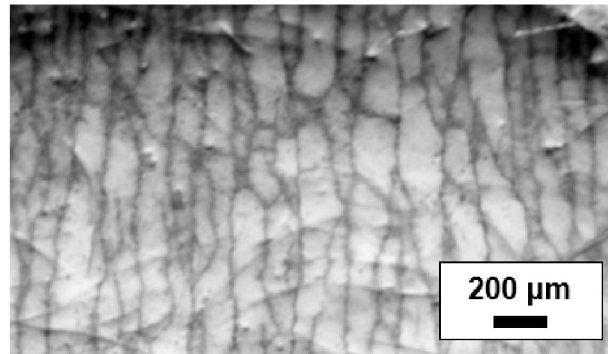
Embora este método de autocicatrização pareça promissor, adicionar nutrientes e preparar um ambiente adequado para a sobrevivência bacteriana na matriz do material não é prático e pode ser inviável para situações corriqueiras na construção civil (WANG *et al.*, 2019).

Partindo de outro ponto de vista, as pesquisas realizadas por Kan *et al.* (2019), Alshaaer (2020) e Ulugöl *et al.* (2021) avaliaram somente o efeito da autocicatrização autógena nas propriedades macroestruturais dos materiais geopoliméricos.

Alshaaer (2020) avaliou as propriedades mecânicas antes e após a fissuração das amostras de geopolímeros produzidas com incorporação de fibras sintéticas e naturais. As amostras foram fissuradas em aproximadamente 0,5 mm e expostas às condições ambientais de exposição ao ar livre por 30 dias, sendo umedecidas com água a cada três dias. Os resultados mostraram que ao longo dos 30 dias, as amostras recuperaram parte do seu desempenho mecânico inicial. Do mesmo modo, Kan *et al.* (2019) avaliaram os efeitos da autocicatrização autógena nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos à base de metacaulim e cinza volante, além da incorporação de fibras de PVA. Os corpos de provas foram submetidos à tração direta até as deformações desejadas (1,0%, 2,0% e 3,0%). Com isso, diferentes níveis de fissuras puderam ser observados (Figura 14). Por fim, as amostras foram submetidas à exposição de ciclos de imersão/secagem e exposição ao ar, ambos por 20 dias no total para verificação da autocicatrização. Os resultados mostraram que a resistência à tração de vários espécimes autorregenerados excedeu a dos espécimes de controle sem fissuração e curados sob condições semelhantes para as mesmas idades (KAN *et al.*, 2019).

De modo similar, Ulugöl *et al.* (2021) avaliaram a autocicatrização em geopolímeros feitos a partir de diversos tipos de resíduos de construção e demolição. Além disso, foram incorporadas fibras de polietileno e nylon aos geopolímeros produzidos.

Figura 14 - Fissuras em corpo de prova de geopolímero.



Fonte: Adaptado de Kan *et al.* (2020).

As amostras foram inicialmente fissuradas e submetidas a ciclos de umedecimento (24 horas em água a 23 ± 2 °C) e secagem (24 horas em exposição ao ar em laboratório com UR $50 \pm 5\%$) para avaliação de autocicatrização. Os resultados demonstraram que houve autocicatrização semelhante ao dos compósitos convencionais à base de cimento Portland. Entretanto, a capacidade de autocura variou em função dos teores de cálcio e sódio provenientes das matérias-primas e dos ativadores alcalinos.

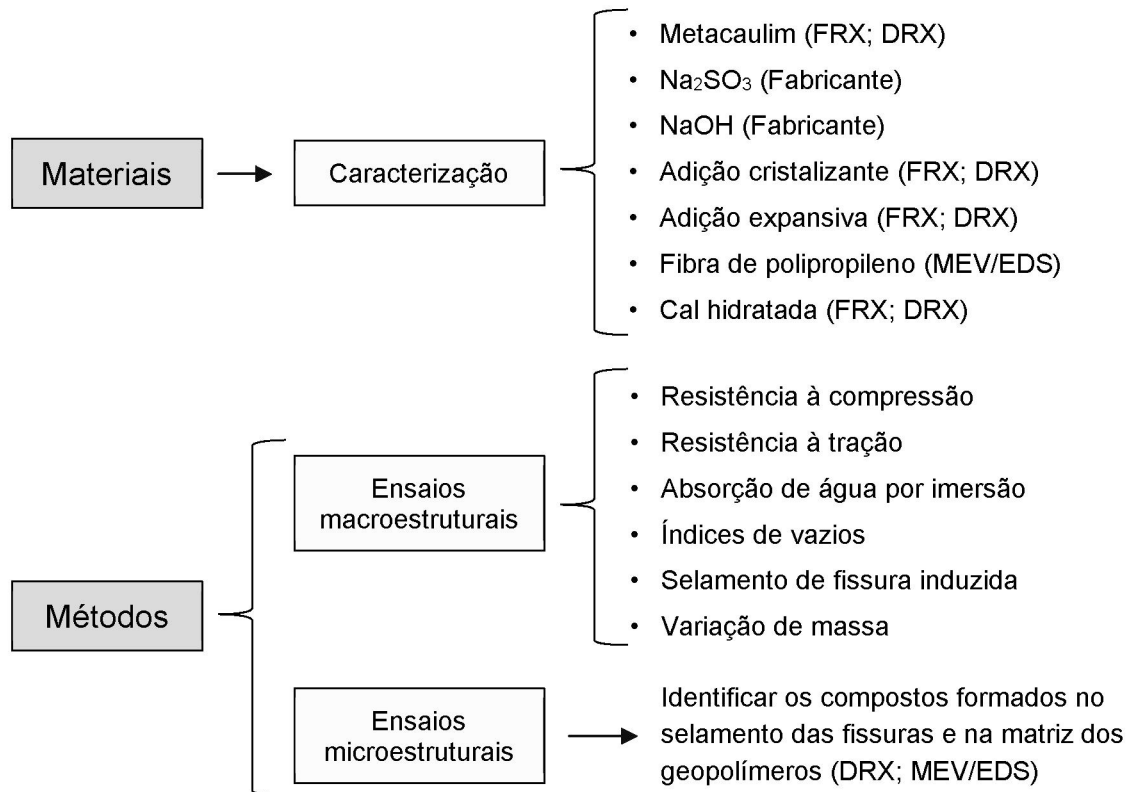
Sendo assim, percebe-se o ineditismo desta pesquisa frente às demais pesquisas existentes com relação à autocicatrização em geopolímeros, pois a autocicatrização por meio de bactérias, apesar de apresentarem um resultado promissor, são complexas e de difícil execução, principalmente devido às condições de contorno do processo adotado para autocicatrização. Além disso, as demais pesquisas que relatam a autocicatrização em geopolímeros não estão analisando detalhadamente as imagens de formação e fechamento das fissuras e dos produtos formados, e sim a sua influência em outras propriedades macroestruturais, como resistência à compressão e absorção de água.

Além disso, não há pesquisas que abordem a autocicatrização em geopolímeros produzidos à base de metacaulim, o qual possui um teor de cálcio disponível muito baixo ou praticamente insignificante (JINDAL *et al.*, 2022). Isto pode ser um problema para a autocicatrização nestes materiais, pois diversos autores (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; HUANG *et al.*, 2016; SULEIMAN; NELSON; NEHDI, 2019; WANG *et al.*, 2019) relatam que produtos à base de cálcio são formados no selamento das fissuras em materiais cimentícios tradicionais.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Os materiais e métodos utilizados no programa experimental estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma do programa experimental



Fonte: O autor (2023).

O programa experimental foi desenvolvido a partir da análise de quatro variáveis de controle (Tabela 4), as quais são: tipo da adição autocicatrizante, o teor de incorporação da adição autocicatrizante, o teor da incorporação de cal hidratada e a condição de exposição ambiental.

O teor da incorporação para ambas as adições autocicatrizantes analisadas foi de 1% sobre a massa de sólidos da mistura. Justifica-se este valor, pelo fato de que é o valor máximo recomendado pelo fabricante da AE, e também, pelos resultados obtidos por Dobrovolski *et al.* (2021b), que identificou que o teor de AC igual a 1% apresentou resultados semelhantes quando comparado a utilização de teores de AC superior a 1%. Ademais, foram preparados traços de geopolímero de referência sem

nenhuma incorporação de adições autocicatrizantes, a fim de identificar a possibilidade de autocicatrização autógena dos geopolímeros.

Tabela 4 - Variáveis de controle utilizadas no programa experimental

Variável de controle	Variável (identificador)
Tipo de adição autocicatrizante	Adição cristalizante (C) Adição expansiva (E)
Teor da adição autocicatrizante	0% (R) e 1% (C ou E)
Teor de cal hidratada (%)	0% (00), 5% (05) e 10% (10)
Condição de exposição ambiental	Imersão em água (S) Ciclos de imersão/secagem (C)

Fonte: O autor (2023).

Diversos autores relatam que as adições autocicatrizantes necessitam de cálcio para formar produtos cristalinos ou expansivos (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI, YUAN, 2015; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022). Contudo, os geopolímeros produzidos à base de metacaulim são praticamente isentos de cálcio (JINDAL *et al.*, 2022). Dessa forma, foi necessário incorporar ao geopolímero uma fonte de cálcio. Dentre as opções analisadas, foi escolhida a incorporação de cal hidratada (CH) pelo fato de ser um material com um custo relativamente baixo.

A incorporação de CH foi realizada de modo experimental por meio de uma adição de 0%, 5% ou 10% do material sobre a massa de sólidos da mistura. A incorporação de CH foi realizada por meio de adição sobre a massa dos sólidos, para que as razões molares de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ permanecessem constantes em todos os traços pesquisados.

Por fim, as condições de exposição ambiental utilizadas, que são a condição de imersão contínua em água e a condição de ciclos de imersão/secagem, foram adotadas pelo fato de que estas condições de exposição ambiental serem as mais favoráveis para a ocorrência de autocicatrização baseada em adições autocicatrizantes (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; WANG *et al.*, 2019; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022).

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na pesquisa e as suas respectivas caracterizações físicas e químicas estão apresentadas a seguir.

3.1.1 Metacaulim

A Tabela 5 apresenta a composição química do metacaulim utilizado como fonte de aluminossilicatos para confecção dos geopolímeros.

Tabela 5 - Fluorescência de raios X do metacaulim

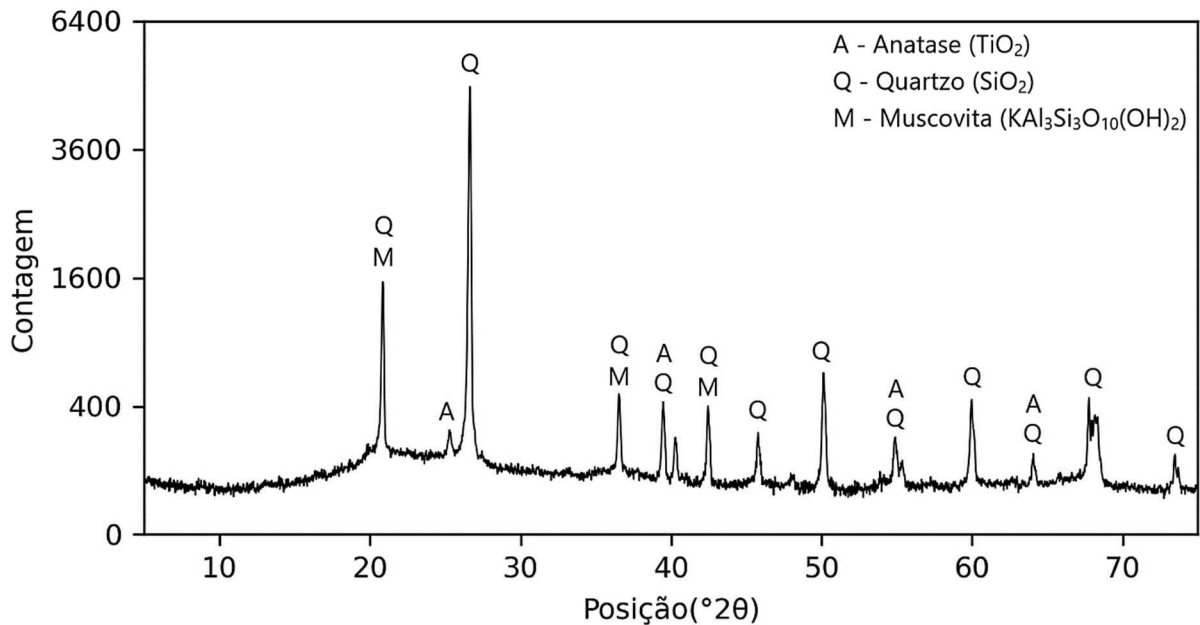
Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
Teor (%)	64,44	28,76	1,78	0,22	0,06	1,05	0,10	1,39	0,22	0,01	0,03	1,94

Fonte: O autor (2023).

O metacaulim utilizado neste programa experimental apresenta uma relação molar de SiO₂/Al₂O₃ de 3,80. De acordo com a pesquisa realizada por Jindal *et al.* (2022), este valor é aceitável para a produção de geopolímeros. Os autores avaliaram a composição química de diversos tipos de metacaulim e identificaram que o material apresentou valores de relação molar de SiO₂/Al₂O₃ de 1,92 a 5,59, com um valor médio de 2,76.

A caracterização mineralógica do metacaulim foi feita por meio do ensaio de difração de raios X (DRX), o qual foi realizado na Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco, em um equipamento *Rigaku Mini Flex 600*. Os parâmetros do ensaio foram: comprimento de onda de 1,54 Å; intervalo de leitura de 5° a 75°(2θ); passo de 0,02° com tempo de 0,4 segundos para cada passo; radiação de Cu-Kα e voltagem decorrente de 40 kV. A Figura 16 apresenta o DRX do metacaulim.

Figura 16 - Análise de DRX do metacaulim



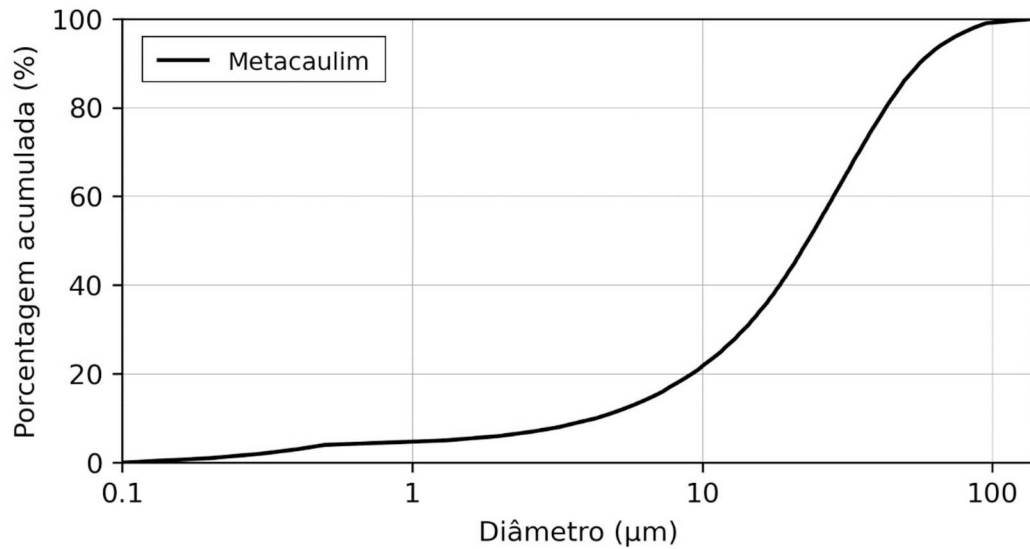
Fonte: O autor (2023).

Por meio do resultado do ensaio de DRX do metacaulim, percebe-se que o material apresenta um halo amorfo entre 15° e 35° (2θ) graus. Além disso, também é possível constatar que o material apresenta algumas impurezas e fases cristalinas como quartzo, anatase e muscovita. Isto pode estar relacionado com o processo de calcinação do material, o qual pode não ter sido totalmente eficiente.

Entretanto, não foram constatados picos referentes ao mineral de caulinita, o qual é matéria prima para a produção de metacaulim. Isto indica que o processo de calcinação realizado permitiu uma completa desidroxilação da fase mineral de caulinita durante o processo de calcinação entre 500 a 900 °C, o qual é necessário para a transformação da caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) em metacaulim (Al₂Si₂O₇) (JINDAL *et al.*, 2022).

A distribuição granulométrica do metacaulim foi obtida por meio de uma análise granulométrica a laser. O ensaio foi realizado no Laboratório de Durabilidade da UTFPR Curitiba - Sede Ecoville em um equipamento *Betttersizer S3 Plus*. Os parâmetros do ensaio foram: faixa de análise de 0,01 a 3500 μm em um sistema de dispersão líquido (álcool etílico). O material apresentou um diâmetro médio (D50) de 23,13 μm.

Figura 17 - Análise granulométrica a laser do metacaulim



Fonte: O autor (2023).

3.1.2 Ativadores alcalinos

O hidróxido de sódio em pérolas e o silicato de sódio foram utilizados como ativadores alcalinos. O hidróxido de sódio em pérolas possui um teor de 97% de pureza e a solução de hidróxido de sódio possui molaridade de 9,4 mol/L. A Tabela 6 apresenta a composição química do silicato de sódio.

Tabela 6 - Composição química do silicato de sódio

Elemento	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
Teor (%)	32,25	15,0	52,75

Fonte: Fabricante (2023).

A preparação dos ativadores alcalinos iniciou-se com a dissolução do hidróxido de sódio em pérolas na água adicional, a qual corresponde a água total do traço menos a água proveniente do silicato de sódio. Após isso, a solução foi homogeneizada com o silicato de sódio e permaneceu em repouso por 24 horas antes da mistura com o precursor.

3.1.3 Adição cristalizante

A adição cristalizante utilizada na pesquisa foi adquirida comercialmente. O material passou por análise de FRX (Tabela 7), MEV/EDS (Figura 18) e DRX (Figura 19). Conforme Dobrovolski *et al.* (2021b), e confirmado nesta pesquisa, o material possui morfologia irregular e composição química semelhante ao cimento Portland CP-II F.

Tabela 7 - Fluorescência de raios X da adição cristalizante

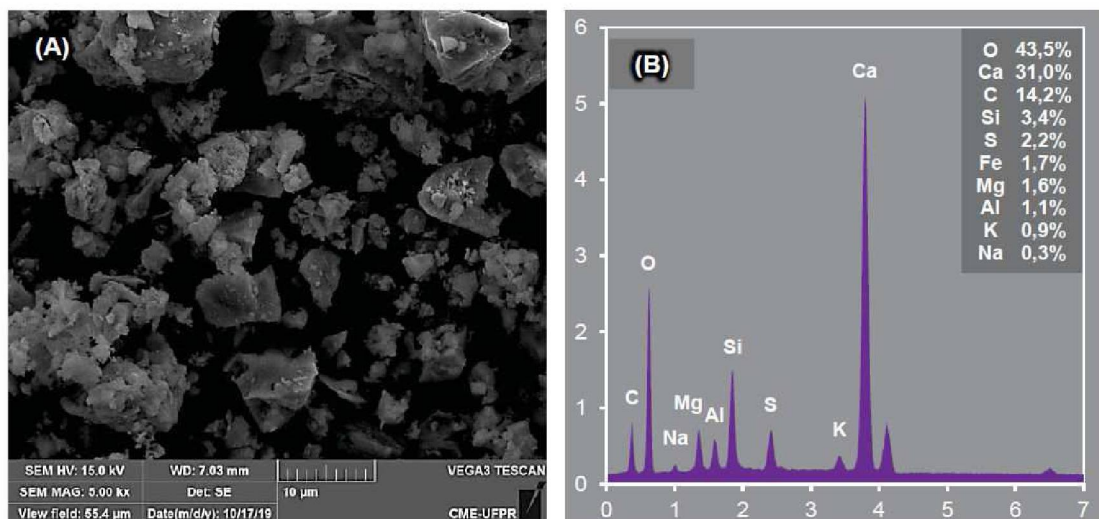
Elemento	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Outros ¹	P.F.
Teor (%)	50,1	11,5	10,4	3,2	2,6	2,5	2,2	0,7	0,49	16,31

Nota 1: TiO₂, SrO, MnO, P₂O₅ e ZnO.

Fonte: O autor (2023).

Por meio do resultado do ensaio de FRX, percebe-se que a adição cristalizante possui 50,1% de CaO. Isto indica que o material tende a formar produtos cristalinos à base de cálcio.

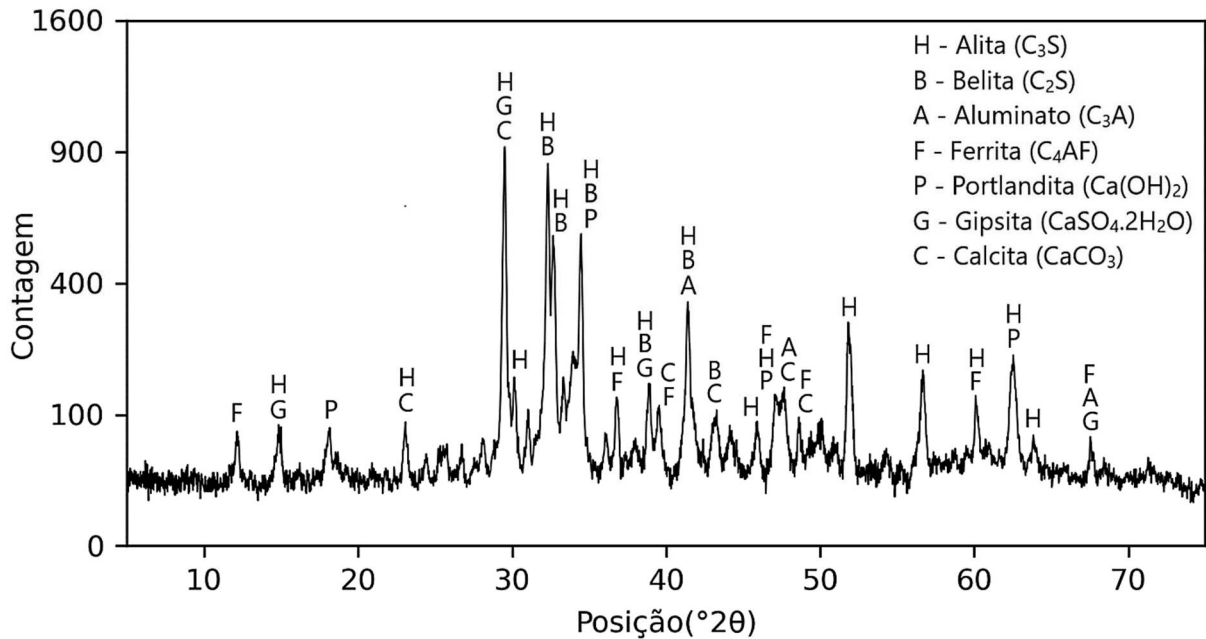
Figura 18 - Análise microscópica e química da adição cristalizante, sendo (A) micrografia por MEV e (B) composição química por EDS



Fonte: Adaptado de Dobrovolski *et al.* (2021b).

O resultado do ensaio de DRX confirma (Figura 19) que o material contém fases cristalinas comumente encontradas em materiais cimentícios à base de cimento Portland.

Figura 19 - Análise de DRX da adição cristalizante



Fonte: O autor (2023).

3.1.4 Adição expansiva

A adição expansiva utilizada foi obtida comercialmente. Para a caracterização do material, foram realizados ensaios de FRX (Tabela 8) e DRX (Figura 20) para determinar a composição química e mineralógica, respectivamente.

Tabela 8 - Fluorescência de raios X da adição expansiva

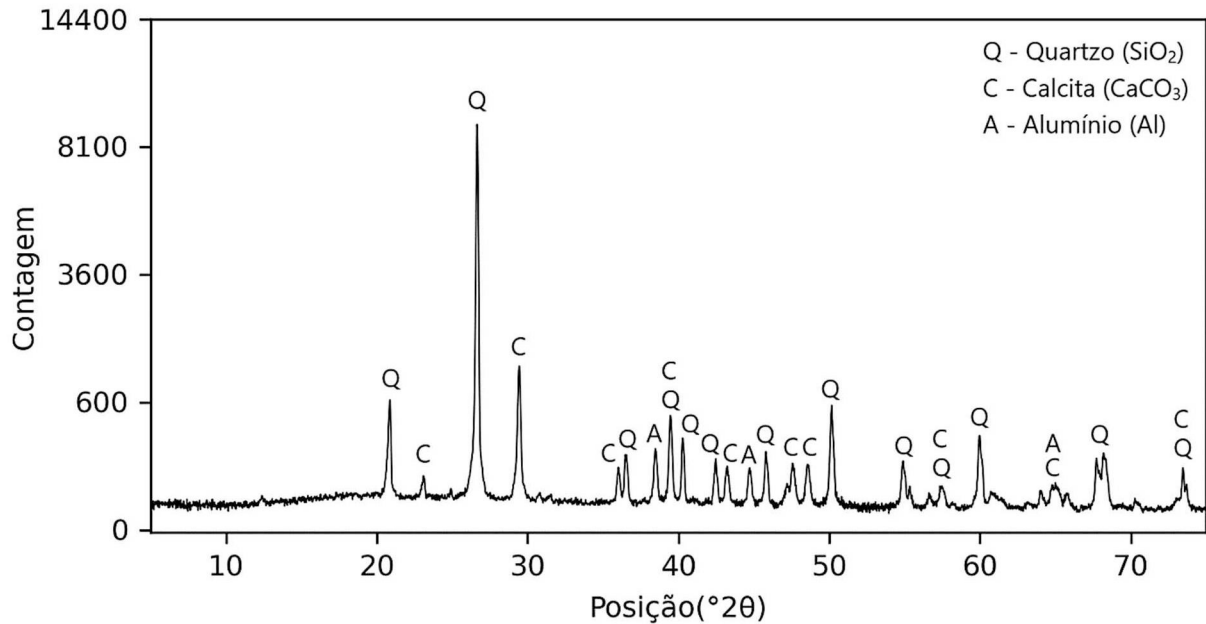
Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Outros ¹	P.F.
Teor (%)	69,0	11,4	7,8	5,3	1,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,04	4,06

Nota 1: ZrO₂ e P₂O₅.

Fonte: O autor (2023).

A análise de FRX (Tabela 8) indica que a adição expansiva utilizada apresenta maiores concentrações de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido sulfúrico (SO₃). Isto está de acordo com o esperado, pois a adição expansiva é baseada em sulfoaluminato de cálcio que provoca a formação de agregados microcristalinos de etringita hexagonal (3CaO.3Al₂O₃.CaSO₄.32H₂O) (NATALLI, 2017).

Figura 20 - Análise de DRX da adição expansiva



Fonte: O autor (2023).

Entretanto, a análise de DRX não identificou fases cristalinas contendo enxofre. Dessa forma, acredita-se que o enxofre identificado na análise de FRX apresenta uma estrutura amorfa. Além disso, foram identificadas as fases cristalinas de quartzo, calcita e alumínio. Tem-se que estes materiais estão dispostos como fonte de matéria-prima para formação da etringita (WANG *et al.*, 2019). No entanto, como a etringita é um material altamente expansivo, a grande quantidade de quartzo presente na adição expansiva pode ser explicada como um meio de diluição, a qual facilitaria a dosagem do produto.

3.1.5 Cal hidratada

Foram realizadas análises de FRX (Tabela 9) e DRX (Figura 21) para determinar a composição química e mineralógica da cal hidratada, respectivamente.

Tabela 9 - Fluorescência de raios X da cal hidratada

Elemento	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Outros ¹	P.F.
Teor (%)	44,9	27,0	2,2	0,2	0,2	0,1	0,07	25,33

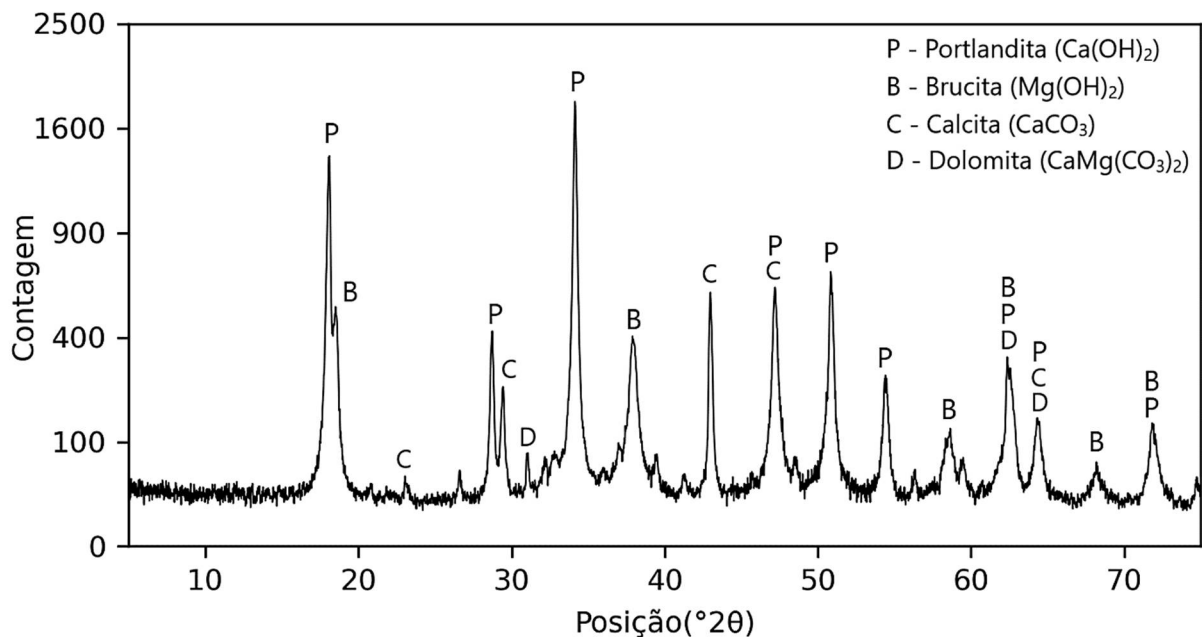
Nota 1: SO₃, TiO₂ e SrO e P₂O₅.

Fonte: O autor (2023).

O material foi obtido comercialmente e está classificado como CH-III, segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003). O teor dos óxidos totais na base de não-voláteis ($CaO_{total} + MgO_{total}$) da cal hidratada utilizada é de 96,3%, o qual é superior ao mínimo de 88%, estabelecido pela NBR 7175 (ABNT, 2003). Além disso, percebe-se que a cal hidratada apresenta uma natureza dolomítica, devido ao magnésio presente no material.

A análise de DRX da cal hidratada (Figura 21) apresentou fases cristalinas de brucita ($Mg(OH)_2$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), o que corrobora para a natureza dolomítica do material. Além disso, foram identificadas fases cristalinas de portlandita ($Ca(OH)_2$) e calcita ($CaCO_3$).

Figura 21 - Análise de DRX da cal hidratada



Fonte: O autor (2023).

3.1.6 Fibra de polipropileno

A fibra de polipropileno (PP) foi adquirida comercialmente e possui caracterização física e mecânica apresentada na Tabela 10.

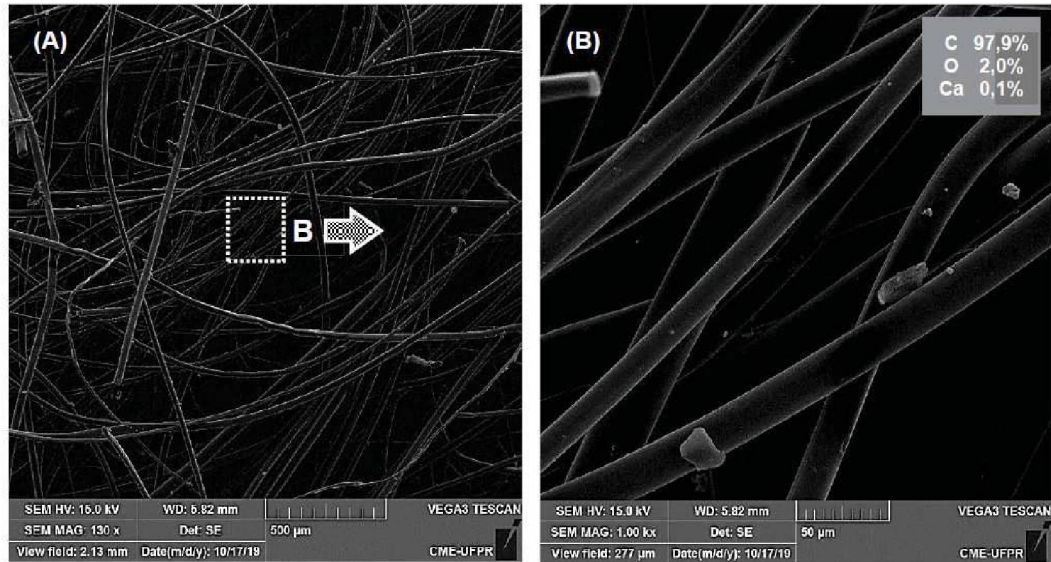
Tabela 10 - Caracterização física e mecânica da fibra de polipropileno

Diâmetro médio	Comprimento	Fator de forma	Tensão ruptura	Alongamento	Módulo elasticidade	Densidade
11 μm	6 mm	545,45	760 MPa	30%	3 GPa	910 kg/m ³

Fonte: Fabricante (2022).

De modo a determinar as características microscópicas e químicas das fibras de polipropileno, estas foram submetidas ao ensaio de MEV/EDS, conforme apresentado na Figura 22. Constatou-se que o material é composto basicamente por carbono, visto que se trata de um material polimérico (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021b).

Figura 22 - Micrografia por MEV e composição química da fibra de PP com (A) 130x de ampliação e (B) 1000x de ampliação



Fonte: Adaptado de Dobrovolski *et al.* (2021b).

3.1.7 Água

A água utilizada é proveniente da rede pública de abastecimento e foi fornecida pela empresa Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). Além de ser utilizada no preparo do geopolímero, ela também foi utilizada na condição de exposição ambiental das amostras no ensaio de selamento da fissura induzida.

3.2 MÉTODOS

Os traços dos geopolímeros pesquisados e os ensaios macroestruturais e microestruturais realizados estão apresentados a seguir.

3.2.1 Traços dos geopolímeros

Esta pesquisa foi totalmente desenvolvida em pastas de geopolímeros. A escolha do uso de pastas justifica-se pelo fato de que foram realizados ensaios microestruturais (DRX; MEV/EDS) para obter uma maior compreensão da autocicatrização em materiais geopoliméricos. Entretanto, tanto na argamassa geopolimérica, quanto no concreto geopolimérico, o quartzo presente no agregado miúdo (areia natural) pode comprometer e influenciar os resultados dos ensaios microestruturais. Dessa forma, optou-se por realizar todo o programa experimental em pastas de geopolímero.

O traço do geopolímero pesquisado foi adaptado a partir do traço desenvolvido por Beltrame (2021). Posteriormente, o traço de referência com identificação (ID) de R00 foi adaptado segundo as relações molares ideais de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ obtidas por e Lahoti (2017) e Riahi *et al.* (2020), para obter uma maior resistência mecânica. Com isso, as seguintes razões molares foram usadas para o traço R00: $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,00; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,90; e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 12,00.

Entretanto, em função das adições de AE (0% e 1%), AC (0% e 1%) e CH (0%, 5% ou 10%) nos traços pesquisados, houve variação da razão água/sólidos (w/s) dos traços de geopolímeros. Todavia, como essas incorporações foram realizadas sobre a massa de sólidos da mistura, as relações molares de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de todos os traços pesquisados foram mantidas constantes.

Além disso, foram incorporadas fibras de polipropileno (PP) em todos os traços pesquisados, de modo que essas fibras possam contribuir para a nuclearização de compostos autocicatrizantes, conforme relatado por Oliveira *et al.* (2022), além de controlar a abertura das fissuras. O volume de fibras de PP incorporado nos traços de geopolímero foi de 0,4% em volume da pasta, o qual é o mesmo valor adotado por Oliveira *et al.* (2022). A Tabela 11 apresenta os traços de geopolímero produzidos.

Tabela 11 - Traços dos geopolímeros pesquisados

ID	AC (kg)	AE (kg)	MK (kg)	Na ₂ SiO ₃ (kg)	NaOH (kg)	Água (kg)	CH (kg)	PP (%)	w/s
R00	-	-	100,00	62,90	8,40	21,75	-	0,40	0,40
R05	-	-	100,00	62,90	8,40	21,75	7,28	0,40	0,38
R10	-	-	100,00	62,90	8,40	21,75	15,35	0,40	0,36
C00	1,38	-	100,00	62,90	8,40	21,75	-	0,40	0,40
C05	1,45	-	100,00	62,90	8,40	21,75	7,28	0,40	0,38
C10	1,53	-	100,00	62,90	8,40	21,75	15,35	0,40	0,36
E00	-	1,38	100,00	62,90	8,40	21,75	-	0,40	0,40
E05	-	1,45	100,00	62,90	8,40	21,75	7,28	0,40	0,38
E10	-	1,53	100,00	62,90	8,40	21,75	15,35	0,40	0,36

Fonte: O autor (2023).

3.2.2 Confeção dos corpos de prova

A Tabela 12 apresenta o resumo da quantidade de corpos de prova produzidos.

Tabela 12 - Resumo do quantitativo total dos corpos de prova

Ensaio	Geometria dos corpos de prova	Idades do ensaio	Repetições	Quantidade total
Resistência à compressão	Cilíndrico Ø5 x 10 cm	3 dias 28 dias 112 dias	5 vezes	135 unid.
Resistência à tração	Cilíndrico Ø5 x 10 cm	3 dias	5 vezes	45 unid.
Absorção de água por imersão e índice de vazios	Cilíndrico Ø5 x 10 cm	3 dias	3 vezes	27 unid.
Selamento da fissura induzida	Cilíndrico Ø5 x 10 cm	-	2 vezes	36 unid.
Trabalhabilidade (cone de Kantro)	-	Estado fresco	2 vezes	18 unid.

Fonte: O autor (2023).

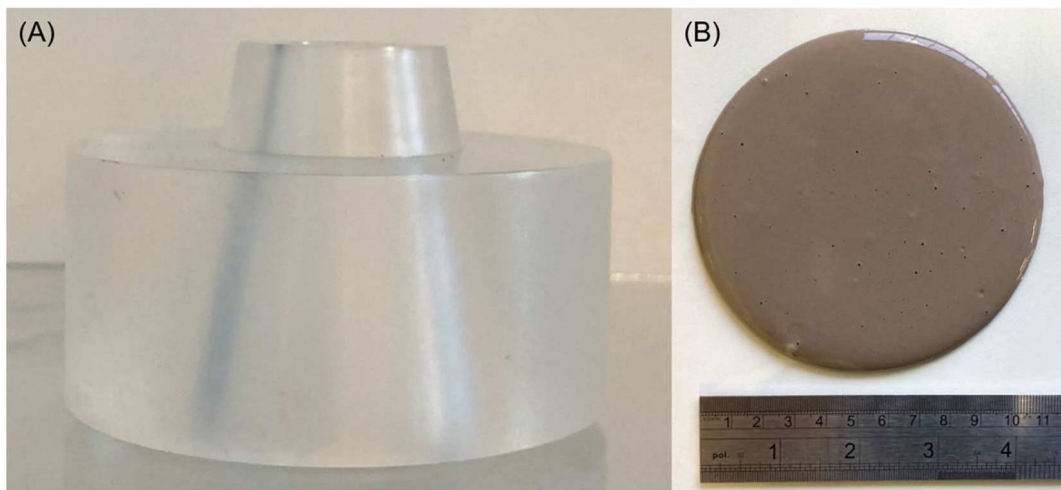
3.2.3 Preparo dos traços de geopolímero

Inicialmente, foi preparada uma solução ativadora com o hidróxido de sódio (HS), silicato de sódio (SS) e água. Esta solução foi mantida em repouso por 24 horas, para que sua temperatura se igualasse à temperatura ambiente. A produção das amostras foi realizada com o auxílio de um misturador de argamassa. Inicialmente, foi misturado o metacaulim (MK) com a solução ativadora e as fibras de PP até que todo o material ficasse homogêneo por 3 minutos. Após isso, e quando necessário, AC, AE e CH foram adicionados à mistura e todo o material foi misturado por mais 3 minutos. Finalmente, as amostras foram moldadas em moldes plásticos, e estes foram tampados com o auxílio de uma tampa de acrílico e fita adesiva, para que se evitasse a perda precoce de água da mistura.

3.2.4 Trabalhabilidade

A trabalhabilidade dos traços de geopolímero no estado fresco foi realizada através do ensaio do mini *slump* (Figura 23A) proposto por Kantro (1980). O resultado do ensaio foi obtido por meio da média da área de espalhamento em duas repetições em cada traço pesquisado. A área de espalhamento (Figura 23B) da pasta de geopolímero foi obtida por meio de uma análise de imagem por *software*.

Figura 23 - Ensaio do Mini *slump*: (A) cone de Kantro; (B) medição do espalhamento do traço R00



Fonte: Autor (2022).

3.2.5 Avaliação da autocicatrização

3.2.5.1 Fissuração dos corpos de prova

O ensaio de selamento da fissura induzida foi realizado em todos os traços (Tabela 11) sendo dividido em duas partes. Inicialmente foi necessário gerar uma fissura em um corpo de prova cilíndrico. Diversos autores relataram autocicatrização de fissuras com larguras máximas de 300 μm por meio de incorporação de adições autocicatrizantes na fabricação de materiais cimentícios (ROIG-FLORES *et al.*, 2016; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; SULEIMAN; NELSON; NEHDI, 2019; CHANG *et al.*, 2021). Portanto, como a eficiência da autocicatrização do material é inversamente proporcional à largura média da fissura, e também, como não há relatos de pesquisa abordando exclusivamente a autocicatrização em geopolímeros à base de metacaulim, o valor médio da largura máxima das fissuras foi fixado entre 100 μm e 200 μm .

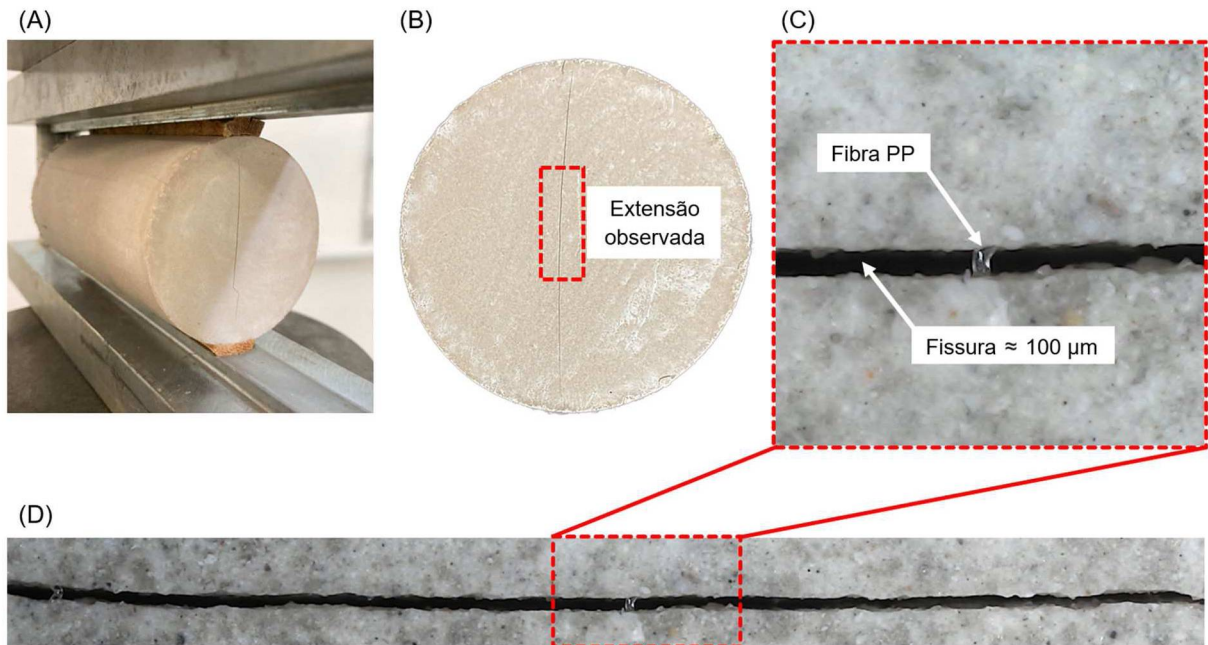
A Figura 24 apresenta o método utilizado para a geração de uma fissura na amostra de geopolímero e como foi realizado o acompanhamento do selamento da fissura por meio de imagens microscópicas.

O método utilizado para gerar a fissura aos 3 dias de idade foi a tração por compressão diametral (Figura 24A). Essa idade foi escolhida para simular uma fissura gerada por tensões de tração devido à ocorrência de solicitação térmica ou mecânica em uma idade inicial. Desse modo, pode-se avaliar se as reações de geopolimerização, que ainda estão ocorrendo, podem contribuir para a autocicatrização do geopolímero.

A partir disso, foi possível criar uma única fissura na amostra após o rompimento da amostra por tração (Figura 24B). A incorporação de fibra de PP foi fundamental nesta etapa, pois possibilitou que as duas partes da amostra ficassem unidas após o rompimento. Após a fissuração da amostra, um trecho de aproximadamente 1,0 cm foi escolhido para o acompanhamento do selamento da fissura ao longo do tempo devido a autocicatrização. O trecho escolhido foi o mais retilíneo possível, e também, sem grande variação da largura da fissura.

Após a definição do trecho que teria a sua extensão observada para avaliar a autocicatrização do material, foram registradas imagens (Figura 24C) com o auxílio de um microscópio digital. As imagens foram registradas ao longo da extensão observada e cada imagem corresponde aproximadamente a 1,0 mm^2 .

Figura 24 - Geração da fissura e o acompanhamento do selamento: (A) fissuração por tração por compressão diametral; (B) visualização da fissura gerada; (C) imagem gerada a partir do microscópio digital; (D) imagem panorâmica da fissura



Fonte: O autor (2023).

Por fim, de posse de todas as imagens registradas ao longo da extensão observada e com auxílio de um *software*, foram produzidas imagens panorâmicas das fissuras (Figura 24D) nas seguintes idades de ensaio: 0, 14, 28, 56, 84 e 112 dias.

3.2.5.2 Condição de exposição ambiental

Diversos autores relatam que a condição de imersão contínua em água e a condição de ciclos de imersão/secagem são as mais favoráveis para a autocicatrização (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; ROIG-FLORES *et al.*, 2016; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; REDDY; RAVITHEJA, 2019; NELSON; NEHDI, 2019; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022). Sendo assim, estas duas condições de exposição ambiental foram adotadas para a avaliação da autocicatrização.

A condição de imersão consiste na imersão completa e contínua da amostra em água a uma temperatura de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$. A condição de exposição de ciclos consiste na imersão em água da amostra a uma temperatura de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ por 3,5 dias e exposição ao ar por mais 3,5 dias a uma temperatura do ar de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa (UR) de $60\% \pm 5\%$. Dessa forma o ciclo total da condição de ciclos

de imersão/secagem tem duração de 7 dias. Nessa dissertação foi aplicado um total de 16 ciclos, correspondente a 112 dias de monitoramento. Além disso, a água utilizada na condição de exposição ambiental de imersão e ciclos foi substituída a cada 14 dias.

3.2.6 Variação de massa

Além de propiciar a autocicatrização, as adições autocicatrizante também contribuem para uma densificação da matriz do material. Desse modo, para avaliar este efeito, foram realizadas medições de massa das amostras utilizadas no ensaio de selamento da fissura induzida.

A variação de massa foi verificada por meio da medição da massa saturada (M_{sat}) nas idades de 0, 14, 28, 56, 84 e 112 dias. As amostras foram removidas da água, drenadas e as superfícies foram secas com um pano úmido para medição da massa saturada (M_{sat}) em uma balança digital. Após a medição da massa, as amostras foram novamente imersas em água.

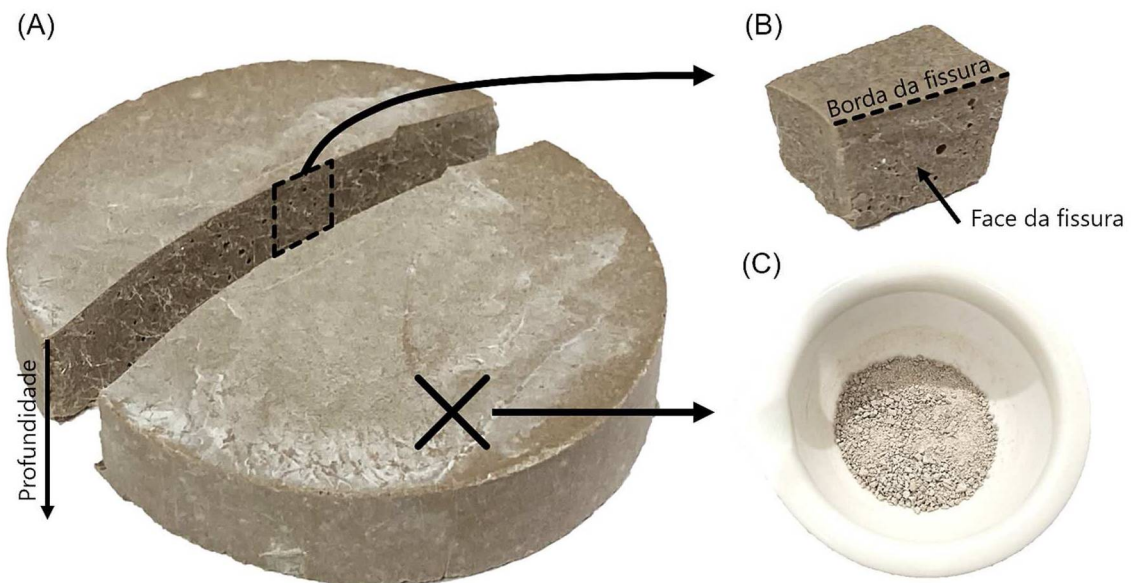
3.2.7 Estudo das propriedades microestruturais

Os ensaios das propriedades microestruturais foram utilizados para identificar os compostos formados na matriz do geopolímero, e também, os compostos formados no selamento da fissura induzida. Foram realizadas análises de difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Inicialmente, o topo da amostra que continha a borda da fissura avaliada no ensaio de selamento foi cortado em um disco de aproximadamente 1,0 cm de espessura (Figura 25A). Após isso, foram retiradas amostras cúbicas dos corpos de prova com cerca de 5 mm de aresta, para determinar os compostos formados no selamento da fissura induzida por meio de análises de MEV/EDS (Figura 25B). Estas amostras possuíam uma das faces pertencendo à fissura em que ocorreu a formação dos compostos formados na autocicatrização. Para o ensaio de MEV/EDS, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura em um equipamento *TESCAN VEGA3 LMU*, com um acessório para análise química por EDS (*Oxford*).

Posteriormente, foi coletado material do interior dos corpos de prova, para realizar a caracterização microestrutural da matriz do geopolímero através de análises de DRX e MEV/EDS. Para os ensaios de DRX, o material coletado (cerca de uma grama) foi seco em estufa a 105 °C, moído (Figura 25C) em um gral de porcelana com pistilo de mesmo material e passado em uma peneira de malha com abertura de 0,075 mm (n.º 200).

Figura 25 - Preparo das amostras para os ensaios de microestrutura: (A) amostra cortada em um disco de aproximadamente 1,0 cm de espessura; (B) amostra utilizada no ensaio de MEV/EDS; (C) amostra utilizada no ensaio de DRX



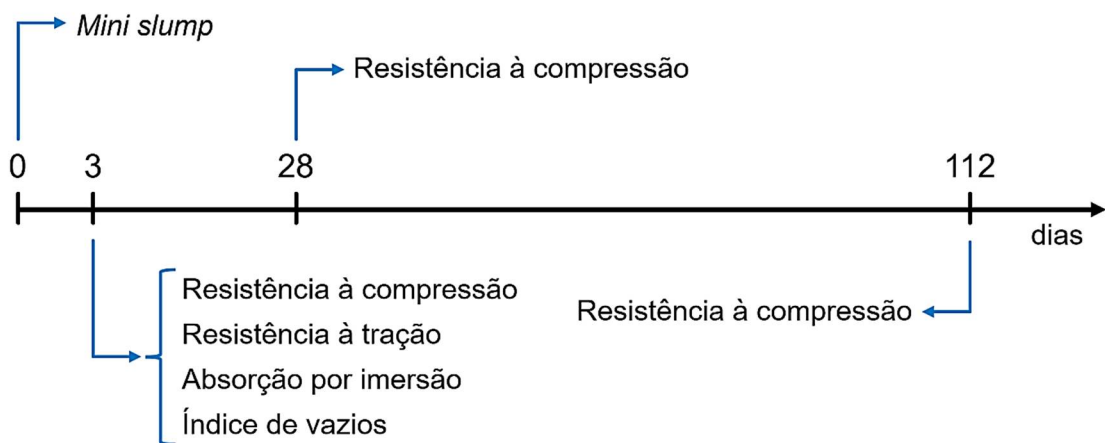
Fonte: O autor (2023).

A análise de DRX foi realizado um equipamento *Rigaku MiniFlex 600* e os parâmetros do ensaio foram: comprimento de onda de 1,54 Å; intervalo de leitura de 5° a 75°(2θ); passo de 0,02° com tempo de 0,4 segundos para cada passo; radiação de Cu-Kα; e voltagem decorrente de 40 kV.

3.2.8 Estudo das propriedades macroestruturais

Os ensaios de resistência à compressão, resistência à tração, absorção de água por imersão e índice de vazios foram realizados em todos os traços apresentados na Tabela 11 para identificar a influência do tipo da adição autocicatrizante e da incorporação de cal hidratada nestas propriedades do geopolímero. A Figura 26 apresenta a cronologia dos ensaios realizados para a caracterização dos geopolímeros.

Figura 26 - Cronologia dos ensaios macroestruturais realizados



Fonte: O autor (2023).

3.2.8.1 Condição de cura dos corpos de prova

As amostras dos ensaios macroestruturais foram desmoldadas após 24 horas. Após isso, as amostras foram envolvidas em plástico filme de PVC e armazenadas em ambiente laboratorial (temperatura do ar de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa (UR) de $60\% \pm 5\%$) até a idade de realização dos ensaios.

Entretanto, após a desmoldagem das amostras utilizadas no ensaio de absorção de água por imersão e no ensaio de índices de vazios, estas foram imersas em água com uma temperatura de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ até a data de realização dos ensaios.

3.2.8.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão (Figura 27) foi realizado nas idades de 3, 28 e 112 dias a partir dos procedimentos previstos na NBR 7215 (ABNT, 2018), que

especifica o método de determinação da resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos para materiais à base de CP. Isto foi necessário pois não há normativa para ensaios de resistência à compressão em geopolímero.

Para regularização das superfícies dos corpos de prova foram utilizados discos de Neoprene com dureza de 70 *Shore*. O ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica, com uma célula de carga de 1000 kN. A velocidade do carregamento foi de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s.

Figura 27 - Ruptura do corpo de prova cilíndrico no ensaio de resistência à compressão axial



Fonte: O autor (2023).

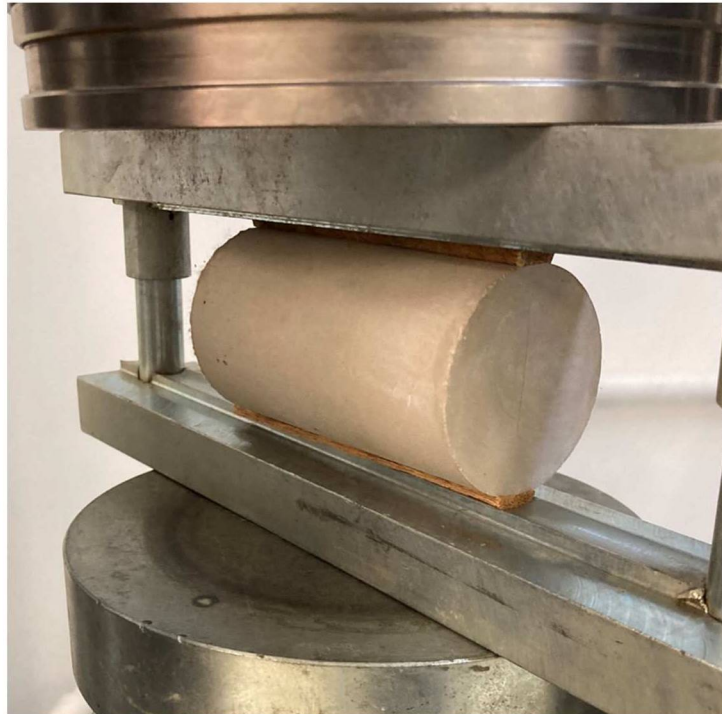
3.2.8.3 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração (Figura 28) foi realizado na idade de 3 dias, a qual é a idade em que foram geradas as fissuras nas amostras para o ensaio de verificação do selamento de fissura induzida. Dessa forma, foi possível determinar a tensão máxima de tração que o geopolímero suportou antes da sua fissuração.

O ensaio foi realizado a partir dos procedimentos previstos na NBR 7222 (ABNT, 2015), que especifica os procedimentos para a determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos para materiais à base de CP. Isto foi necessário visto que não há normativa para ensaios de resistência à tração por compressão diametral em geopolímero.

O ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica, com uma célula de carga de 1000 kN. Além disso, foi necessário um dispositivo para acomodação do corpo de prova na posição horizontal, conforme o padrão especificado na NBR 7222 (ABNT, 2015). A velocidade do carregamento foi de $0,05 \pm 0,02$ MPa/s.

Figura 28 - Ensaio de resistência à tração por compressão diametral



Fonte: O autor (2023).

3.2.8.4 Absorção de água por imersão e índice de vazios

Os ensaios de absorção de água por imersão e de índice de vazios foram realizados a partir de NBR 9778 (ABNT, 2009) nos traços de geopolímero pesquisados (Tabela 11) na idade de 3 dias.

Na idade dos ensaios, foi determinada a massa saturada imersa em água (M_i) de cada amostra, por meio de uma balança hidrostática. Na sequência, as amostras foram removidas da água, drenadas e as superfícies foram secas com um pano úmido para pesagem na balança digital e anotação da massa saturada (M_{sat}).

Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma estufa (110 ± 5) °C até que a massa da amostra fosse constante em duas pesagens sucessivas, dessa forma, foi possível obter a massa seca (M_{sec}) de cada amostra. O resultado do ensaio de

absorção de água por imersão (Abs) e o resultado dos índices de vazios (I_{vazio}) foram obtidos por meio da Equação 3 e Equação 4, respectivamente.

$$Abs (\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

$$I_{vazio} (\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (4)$$

3.3 MÉTODO DE ANÁLISE DE DADOS

Após a execução dos ensaios macroestruturais nas idades pré-determinadas, os dados obtidos foram analisados por meio de uma análise estatística. Inicialmente foi realizada uma análise estatística descritiva para a organização, resumo e apresentação dos dados, que envolverá a apresentação dos gráficos, cálculo de média e medidas de variação como variância e desvio padrão.

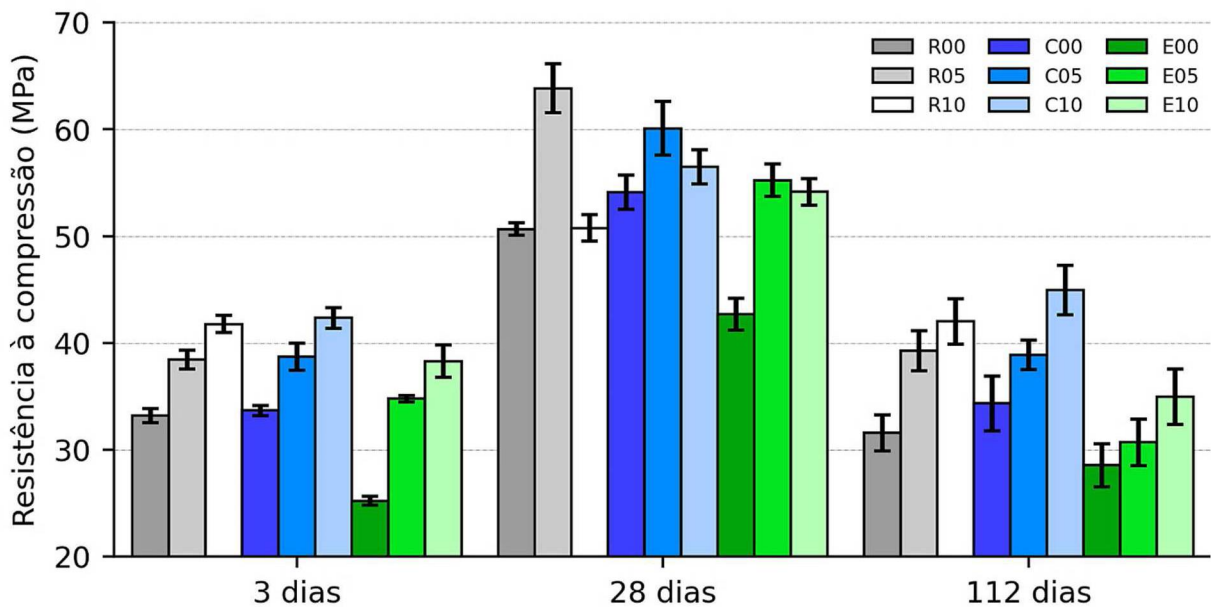
Após a análise estatística descritiva, foi realizada uma análise estatística inferencial, a qual foi realizada por meio do método de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, que são métodos de análise de variância e comparação múltipla entre médias de amostras. Essas análises foram realizadas com um nível de significância de 95%, com a finalidade de promover uma maior confiabilidade nos resultados a serem apresentados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA

O ensaio de resistência à compressão axial (Figura 29) foi realizado em todos os traços de geopolímeros produzidos (Tabela 11) aos 3, 28 e 112 dias de idade, de modo a identificar a influência do tipo da adição autocicatrizante e da incorporação de cal hidratada nesta propriedade.

Figura 29 - Resistência à compressão aos 3, 28 e 112 dias de idade



Fonte: O autor (2023).

Analisando o resultado do ensaio de resistência à compressão aos 3 dias, percebe-se que a incorporação de cal hidratada (CH) influenciou diretamente na resistência à compressão. O aumento médio na resistência à compressão foi de 15,9% e 25,8% com a incorporação de 5% e 10% de CH nos traços R05 e R10, respectivamente, quando comparados com o traço R00. Este efeito está relacionado ao Ca(OH)_2 presente na CH, que contribuiu para uma melhor dissolução do precursor, aumentando a alcalinidade do meio, o que conseqüentemente contribuiu para as reações de geopolimerização (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009). Além disso, a incorporação da AC (C00, C05 e C10) gerou um possível aumento médio da resistência à compressão de 1,5%, 0,7% e 1,4%, quando comparados aos traços de referência (R00, R05 e R10), respectivamente. Isso pode ser explicado pelo fato de

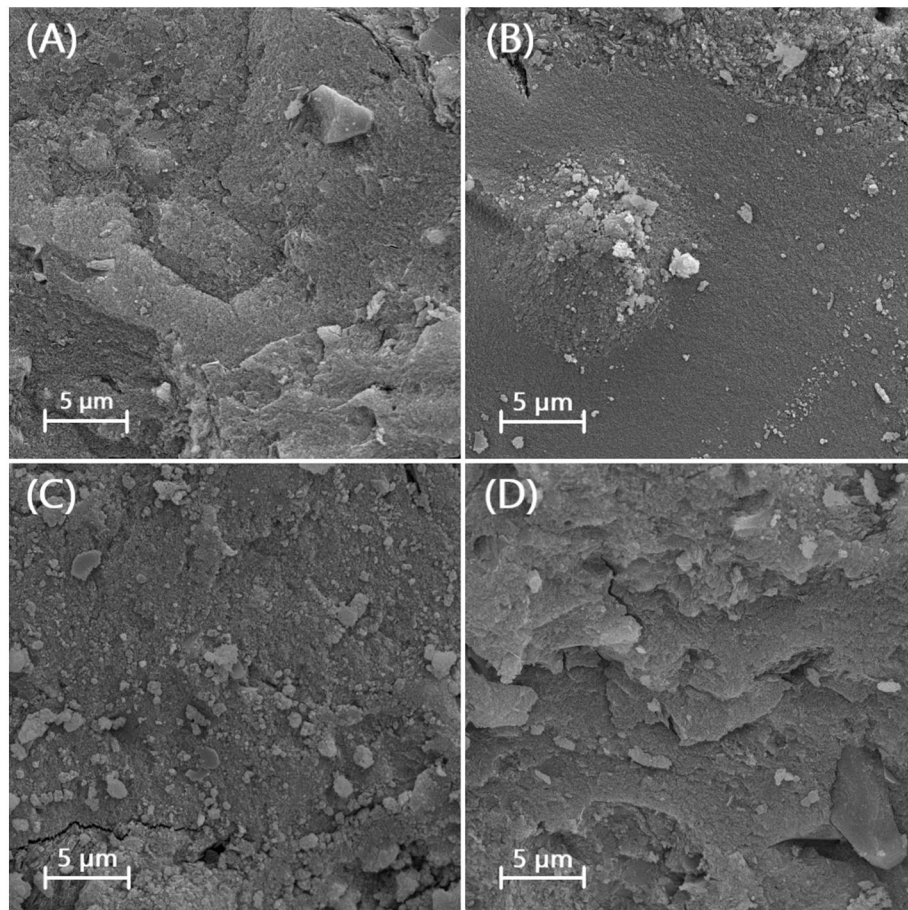
que a adição cristalizante possui componentes cimentantes na sua composição (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021b). Esta hipótese foi confirmada com a análise de DRX do material (Figura 19). Entretanto, por meio de uma análise estatística inferencial, pode-se afirmar que o aumento de resistência não é significativo. Além disso, nota-se que a incorporação da AE (E00, E05 e E10) causou uma redução significativa de 25,1%, 10,2% e 9,5% na resistência média à compressão, quando comparados aos traços de referência (R00, R05 e R10), respectivamente. A redução da resistência à compressão pode ter ocorrido devido ao fato de que o enxofre presente na AE, o qual está amorfo e, portanto, apresenta reatividade, pode ter influenciado a disponibilidade dos elementos químicos principais das reações de geopolimerização.

Apesar de que nas idades de 3 e 112 dias os traços R10, C10 e E10 apresentaram valores médios de resistência à compressão superiores aos demais, na idade de 28, foram os traços R05, C05 e E05 que apresentaram os maiores valores de resistência à compressão. Isto ocorreu devido ao fato de que o aumento de resistência à compressão entre as idades de 3 e 28 dias, o qual foi de 66,0%, 55,2% e 58,8% para os traços R05, C05 e E05, respectivamente, foram maiores para estes traços, quando comparados com os demais. De modo similar, Yang *et al.* (2022) identificaram que a taxa de crescimento da resistência à compressão dos geopolímeros é maior em baixos teores de adição de Ca(OH)_2 . Dessa forma, este comportamento pode estar relacionado à velocidade das reações químicas de geopolimerização, que são influenciadas pelo teor de incorporação de Ca(OH)_2 proveniente da CH.

A análise estatística inferencial indicou que AE produziu um efeito significativo de aumento de resistência à compressão aos 28 dias para o traço E10, quando comparada ao traço R10. No entanto, para os demais valores de adição de CH (0% em E00 e 5% em E05), AE produziu um efeito significativo de redução de resistência à compressão, quando comparado aos traços R00 e R05, respectivamente. Isto pode estar novamente relacionado à influência de Ca(OH)_2 na velocidade das reações químicas de geopolimerização (YANG *et al.*, 2022). Entretanto, aos 112 dias de idade, todos os traços com AE apresentaram redução significativa de resistência à compressão, quando comparados aos traços de referência. Duxson *et al.* (2005), Lahoti *et al.* (2017) e Riahi *et al.* (2020) demonstraram que pequenas alterações nas relações molares de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ podem causar efeitos significativos na resistência à compressão do geopolímero. Dessa forma, o enxofre

presente na AE pode ter reagido com o alumínio presente no MK, tornando-o indisponível para as reações de geopolimerização. Chen *et al.* (2022) identificaram que o enxofre (SO_3) incorporado ao geopolímero reage com o Al_2O_3 reativo para formar a etringita. Dessa forma, há redução do Al_2O_3 reativo nas reações de geopolimerização. Isto pode provocar um aumento da relação molar de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o que conseqüentemente acarreta uma menor resistência à compressão (DUXSON *et al.*, 2005; LAHOTI *et al.*, 2017; RIAHI *et al.*, 2020). Este efeito fica evidente na comparação das matrizes dos traços C00, E00, C10 e E10 a partir de análises de MEV (Figura 30).

Figura 30 - Micrografia da matriz aos 112 dias de idade: (A) C00; (B) C10; (C) E00 e (D) E10



Fonte: O autor (2023).

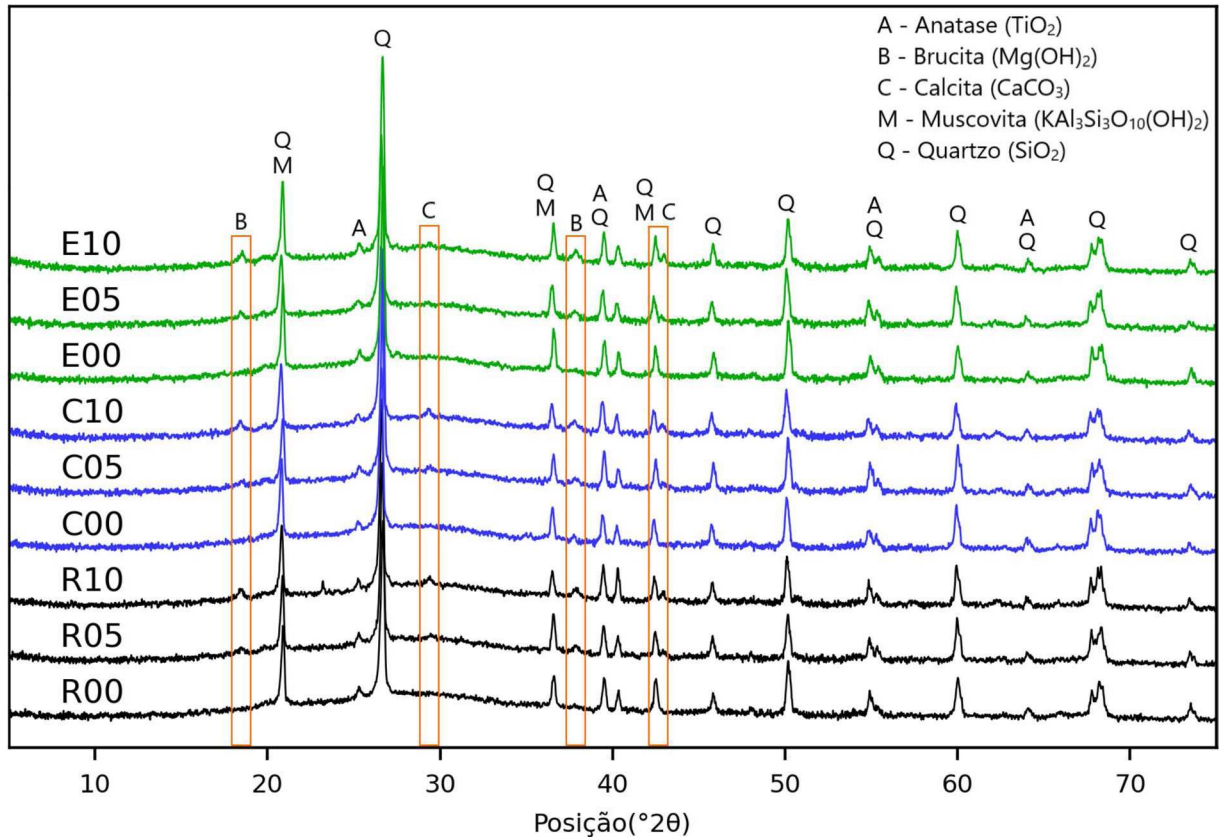
Nota-se que a densificação da matriz (Figura 30) é diretamente proporcional à resistência à compressão dos traços (Figura 29). Entretanto, mesmo com a adição de 10% de CH, o traço E10 (Figura 30D) não conseguiu atingir o mesmo nível de densificação que C10 (Figura 30B). Além disso, percebe-se que o nível de

densificação de E10 (Figura 30D) é similar ao de C00 (Figura 30A). Por consequência, o ensaio de resistência à compressão aos 112 dias corrobora com esta hipótese, uma vez que E10 e C00, alcançaram 34,95 MPa e 34,34 MPa, respectivamente. Dessa forma, identifica-se que AE foi determinante para redução da resistência dos traços E00, E05 e E10, quando comparados aos demais.

Por outro lado, AC produziu um efeito significativo de aumento de resistência à compressão aos 112 dias de idade no valor de 6,9% em C10, quando comparado à R10. Como diversos autores relatam que os produtos formados na autocicatrização por meio de adições cristalizante são a base de cálcio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI; YUAN, 2015; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022), e também, C10 apresenta maior teor de cálcio do que C05 e C00, este efeito acarretado por AC está relacionado com a densificação da matriz do geopolímero. Isto pode ser explicado devido à formação de produtos nos vazios do material, o que acarreta uma densificação da matriz e, conseqüentemente, uma maior resistência à compressão (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021a; OLIVEIRA *et al.*, 2022).

A adição de CH foi a variável que apresentou o efeito mais significativo no aumento da resistência à compressão, quando comparados os traços R00, C00 e E00, com os seus semelhantes em todas as idades de ensaio. Este efeito está relacionado com a incorporação de cálcio na matriz do geopolímero. Diversas pesquisas identificaram que a incorporação de cálcio em geopolímero promove um aumento da resistência mecânica do material, o que ocorre devido a formação de géis C–S–H e C–A–S–H juntamente com o gel N–A–S–H dentro da matriz do geopolímero (YIP; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009; MIJARSH; JOHARI; AHMAD, 2015; MA *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2022). Entretanto, como a incorporação de cálcio proveniente da CH nesta pesquisa foi limitada a 10% da massa dos sólidos da mistura, e também, com estes produtos apresentam-se na forma amorfa ou mal ordenada (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009), não foi possível identificar a formação destes produtos nas análises de DRX realizadas (Figura 31).

Figura 31 - Análises de DRX dos traços pesquisados na idade de 3 dias

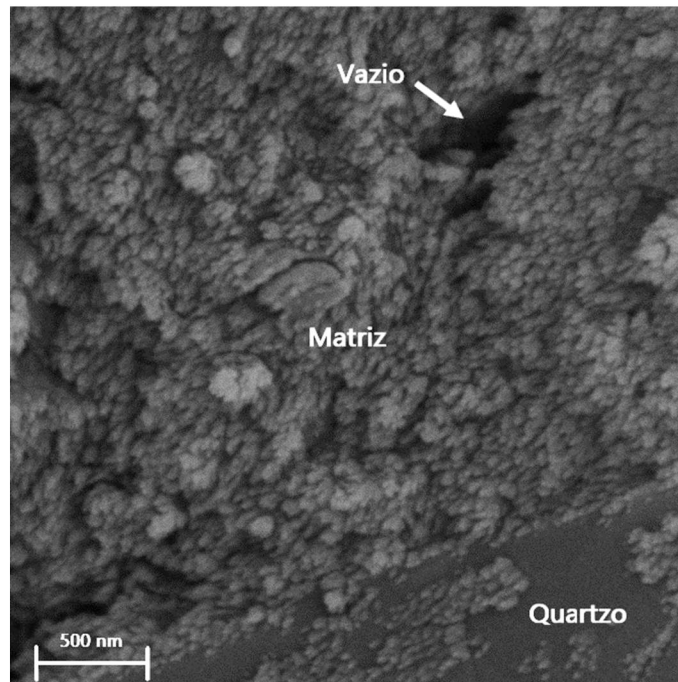


Fonte: O autor (2023).

Por meio das análises de DRX, percebe-se que as fases cristalinas de quartzo, anatase e muscovita, que foram identificadas na análise de DRX do metacaulim (Figura 16) como impurezas, ainda estão presentes em todas as amostras de geopolímero. Apesar de ser considerada uma impureza do MK, a fase cristalina de quartzo presente no geopolímero é benéfica ao material, pois este material atua como uma adição inerte.

A incorporação de partículas de sílica (quartzo) pode controlar notavelmente a retração e melhorar as propriedades mecânicas dos geopolímeros produzidos (RIAHI *et al.*, 2020). Além disso, as partículas de quartzo apresentam uma ligação excelente com a matriz do geopolímero, conforme observado na Figura 32.

Figura 32 - Micrografia do traço C10 apresentando a zona de transição entre a matriz e uma partícula de quartzo proveniente do MK

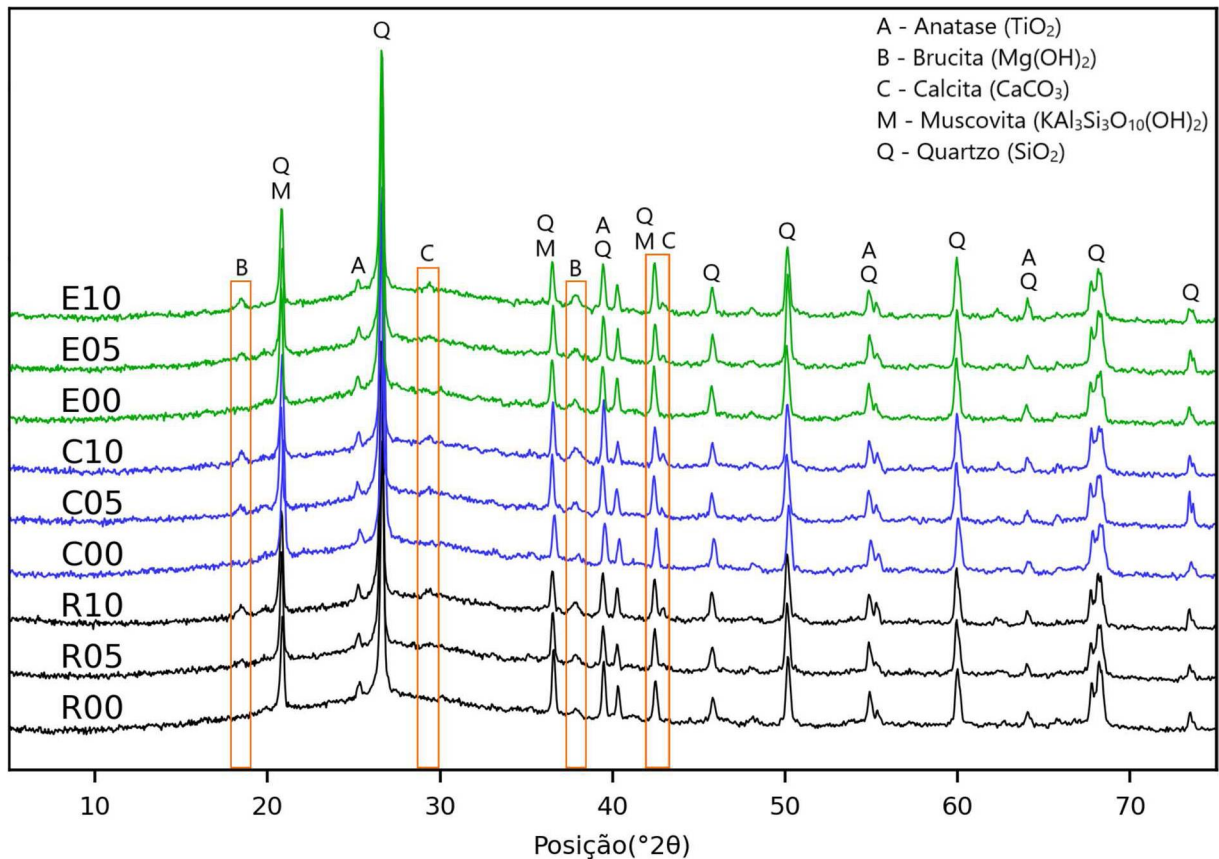


Fonte: O autor (2023).

Entretanto, não foram identificadas nas amostras de geopolímero as fases presentes na AC (Figura 19) e na AE (Figura 20), o que indica que estes materiais podem ter sido incorporados à matriz do geopolímero. Ou isto também pode ter ocorrido devido ao valor de incorporação destas adições, o qual é de 1% em relação à massa dos sólidos da mistura. Por outro lado, entre as fases cristalinas identificadas na análise de DRX da CH (Figura 21), as fases cristalinas de portlandita e dolomita foram totalmente consumidas durante as reações de geopolimerização.

De modo similar, Mijarsh, Johari e Ahmad (2015) também identificaram por meio de análises de DRX que após 28 dias de cura, não havia mais portlandita remanescente em suas amostras de geopolímero com incorporação deste material. Da mesma maneira, Yang *et al.* (2022) identificaram que em valores menores de adição (4% sobre a massa do precursor), toda a portlandita incorporada é consumida. Entretanto, para valores maiores de incorporação (11% e 19% sobre a massa do precursor), apenas parte do material é consumido nas reações de geopolimerização. Dessa forma, a portlandita pode ter reagido com o SiO_2 do metacaulim, sendo que os prováveis produtos da reação seriam o silicato de cálcio hidratado (C–S–H) ou aluminossilicatos de cálcio (C–A–S–H) na forma amorfa ou mal ordenada, que são de difícil identificação por DRX (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009).

Figura 33 - Análises de DRX dos traços pesquisados após 112 dias do ensaio de autocicatrização



Fonte: O autor (2023).

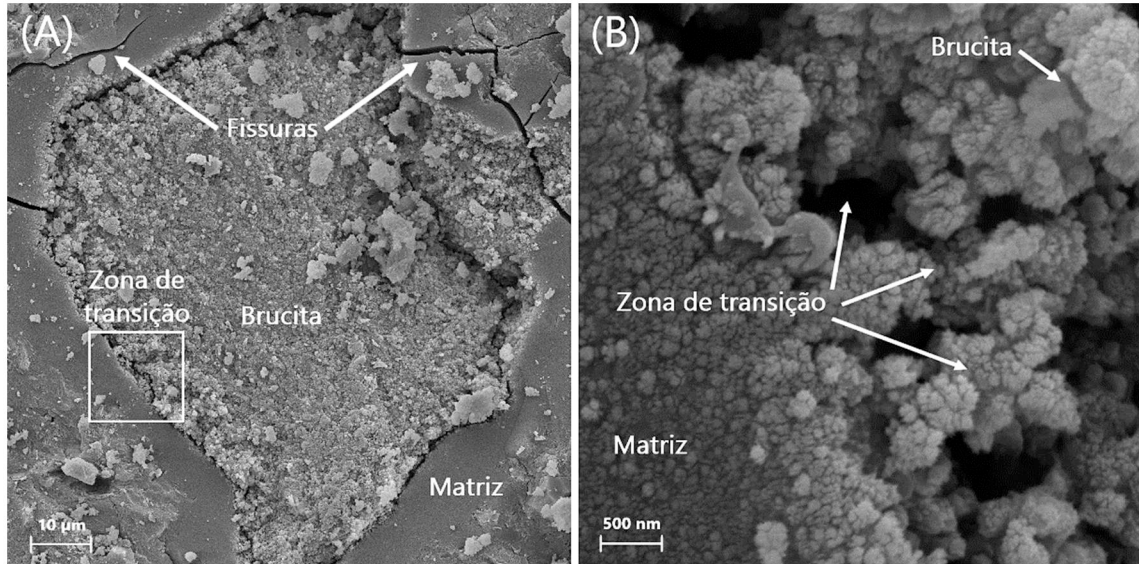
Entretanto, a brucita e a calcita, que foram identificadas na análise de DRX da CH (Figura 21), ainda estão presentes nas amostras de geopolímero com adição de CH. Ademais, nota-se que a intensidade destas fases é diretamente proporcional à adição de CH. A Figura 34A apresenta uma precipitação de brucita na matriz do R10. Isto converge com os resultados das análises de DRX (Figura 31 e Figura 33) e MEV/EDS (Figura 35)

Observa-se que o material não foi totalmente dissolvido pelo ativador alcalino, permanecendo na forma de um precipitado inerte na matriz do geopolímero. A partir das micrografias pode-se ver que a região da matriz do geopolímero apresenta uma microestrutura compacta e homogênea, enquanto que na região da precipitação da brucita, há uma estrutura porosa e heterogênea.

Além disso, a zona de transição (Figura 34B) entre a matriz e a brucita precipitada indica que não ocorreu aderência satisfatória entre os materiais, o que pode ter acarretado uma maior porosidade em relação ao restante da matriz.

Conseqüentemente, esta zona de transição porosa pode comprometer as propriedades dos geopolímeros produzidos.

Figura 34 - Micrografia do traço R00: (A) Precipitação de brucita na matriz; (B) Zona de transição entre a matriz e brucita precipitada



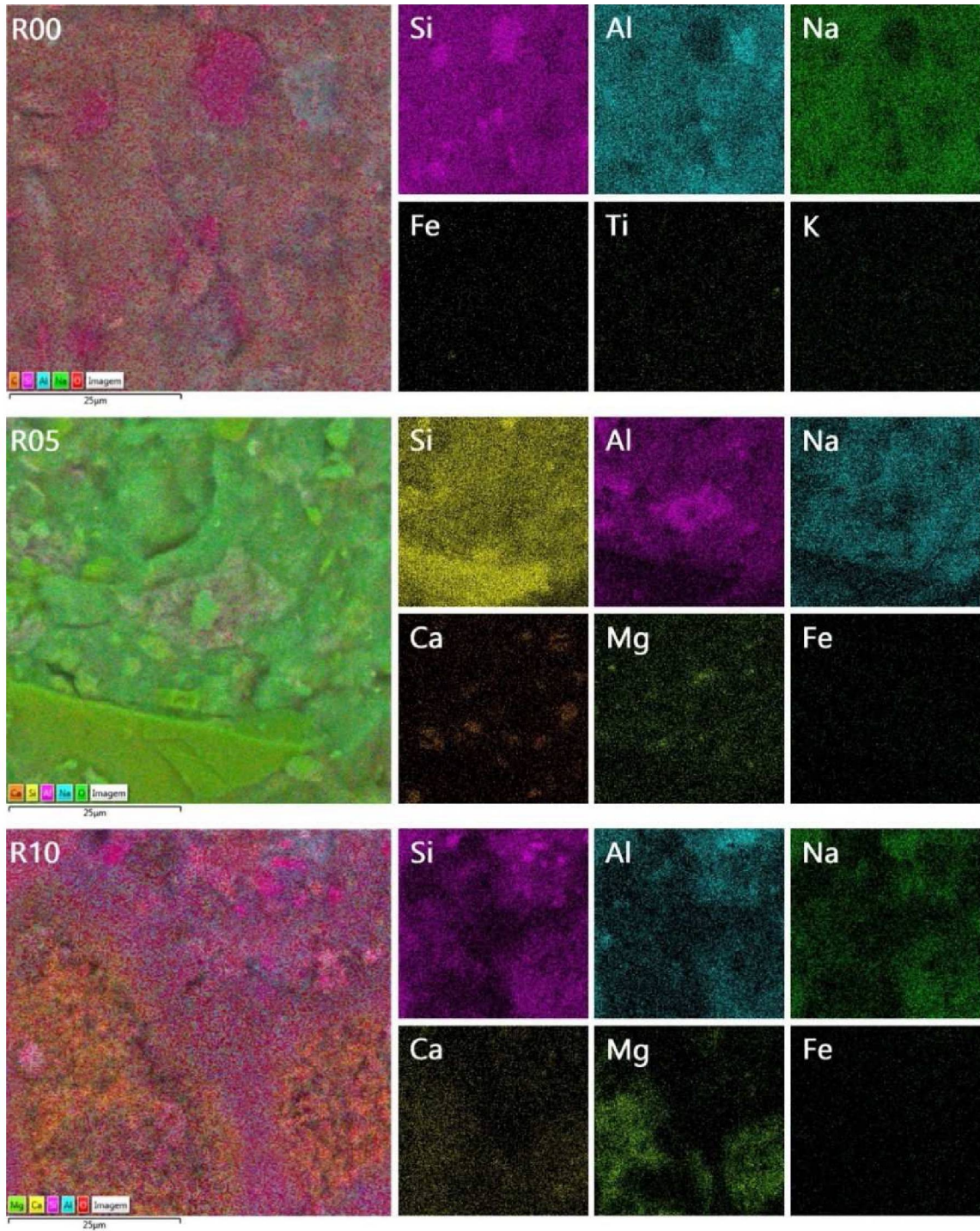
Fonte: O autor (2023).

A partir do mapa de EDS (Figura 35) de R00, R05 e R10, foram identificadas regiões com elevadas concentrações de silício e baixas concentrações de alumínio e sódio, que correspondem a fase cristalina de quartzo do MK, que não foi dissolvida pelo ativador alcalino. Além disso, percebe-se que o cálcio dissolvido pelo ativador alcalino, proveniente do Ca(OH)_2 da CH, está distribuído na matriz em R05 e R10. Desse modo, isto indica que o cálcio está fazendo parte da matriz do geopolímero, o que ocorre devido à coexistência dos géis C–S–H e C–A–S–H juntamente com o gel geopolimérico N–A–S–H (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009; SHEKHAWAT; SHARMA; SINGH, 2023). Ademais, nota-se que o gel geopolimérico N–A–S–H foi o produto formado a partir das reações de geopolimerização em R00. Como os valores de incorporação de cálcio são em torno de 4,7% da massa de sólidos da mistura para R10, prevê-se que o cálcio seja adsorvido preferencialmente e o sódio só será retido se houver cálcio insuficiente, o que leva os íons Ca^{2+} provenientes da dissolução da CH a interagir com o gel N–A–S–H para formar um gel (N,C)–A–S–H (MIJARSH; JOHARI; AHMAD; 2015).

De modo similar, percebe-se que há parte do magnésio distribuído de maneira uniforme na matriz do geopolímero nas amostras G05 e G10, apesar de que em

algumas regiões, nota-se concentrações de magnésio, o que ocorre devido à presença de precipitações de $Mg(OH)_2$ (brucita), identificada na Figura 34 e nas análises de DRX (Figura 31 e Figura 33).

Figura 35 - Mapa de EDS das amostras R00, R05 e R10

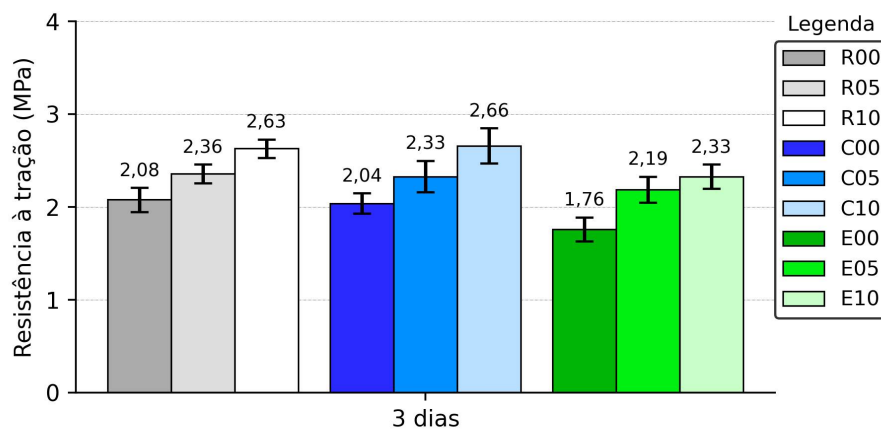


Fonte: O autor (2023).

Isto indica que a brucita proveniente da CH foi dissolvida parcialmente pelos ativadores alcalinos e a parte dissolvida está incorporada à matriz do geopolímero, formando um gel de aluminossilicatos de magnésio e sódio hidratado (N–M–A–S–H) (KURI; KHAN; SARKER, 2021). Sendo assim, nos traços com incorporação de CH, pode ter ocorrido a coexistência de géis C–S–H, C–A–S–H e N–M–A–S–H juntamente com o gel geopolimérico N–A–S–H.

A Figura 36 apresenta o resultado do ensaio de tração por compressão diametral aos 3 dias de idade.

Figura 36 - Resistência à tração por compressão diametral aos 3 dias de idade

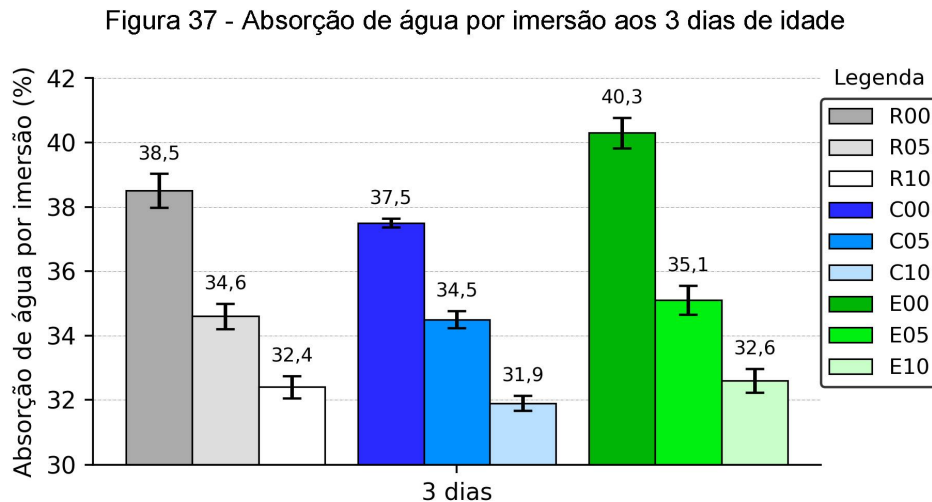


Fonte: O autor (2023).

Observa-se que o comportamento das amostras na resistência à tração é similar ao comportamento identificado na resistência à compressão axial, quando ambos os ensaios são analisados aos 3 dias de idade. O valor médio da relação entre a resistência à tração e resistência à compressão de todos os traços foi em torno de 6%. Além disso, a adição de CH promoveu o efeito mais significativo na resistência à tração, acarretando um aumento de 13,7%, 14,3% e 24,7% nos traços R05, C05 e E05, e 26,5%, 30,4% e 32,6% nos traços R10, C10 e E10, quando comparados aos traços R00, C00 e E00, respectivamente.

Não há diferença significativa entre os traços com AC (C00, C05 e C10) e os traços de referência (R00, R05 e R10). Entretanto, houve diferença significativa entre os traços com AE (E00, E05 e E10) e os traços de referência (R00, R05 e R10), uma vez que AE reduziu a resistência à tração em 15,4%, 7,2% e 11,3%, quando comparado aos traços de referência, respectivamente.

A Figura 37 apresenta o resultado do ensaio de absorção de água por imersão aos 3 dias de idade.



Fonte: O autor (2023).

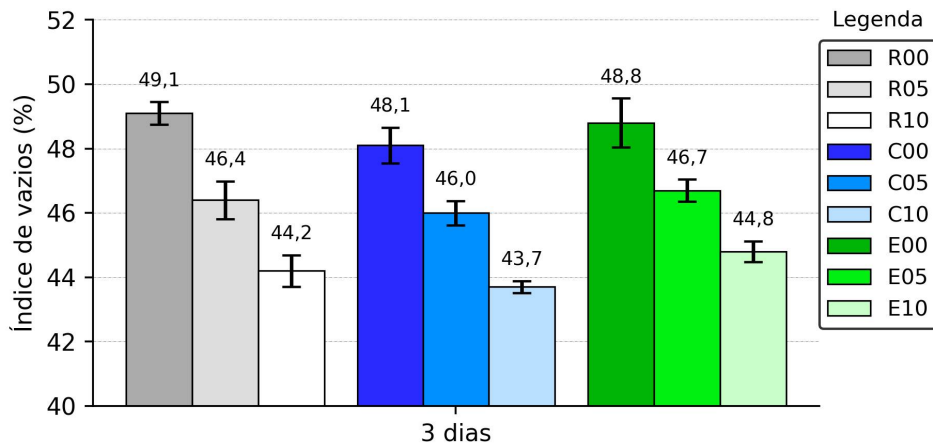
Não houve efeito significativo da AC e AE na absorção por imersão aos 3 dias de idade, quando comparados os seus respectivos traços com os traços de referência (R00, R05 e R10). A exceção é o traço E00, que apresentou um aumento significativo de 4,8% na absorção de água. Isto pode estar relacionado com a menor resistência à compressão e densificação (Figura 30C) para este traço aos 3 dias de idade, uma vez que a matriz do geopolímero foi afetada pela adição de enxofre.

No entanto, a adição de CH promoveu um efeito significativo de redução da absorção nos traços em que havia adição de CH. A redução foi de 10,2%, 15,8%, 8,1%, 15,1%, 13,1% e 19,1% para os traços R05, R10, C05, C10, E05 e E10, quando comparados aos seus traços de referência (R00, C00 e E00), respectivamente.

Não houve efeito significativo da AC e AE no índice de vazios aos 3 dias de idade (Figura 38), quando comparados os seus respectivos traços com os traços de referência (R00, R05 e R10).

No entanto, a adição de CH promoveu um efeito significativo de redução do índice de vazios nos traços em que havia adição de CH. A redução foi de 5,4%, 9,9%, 4,4%, 9,2%, 4,3% e 8,4% para os traços R05, R10, C05, C10, E05 e E10, quando comparados aos seus traços de referência (R00, C00 e E00), respectivamente.

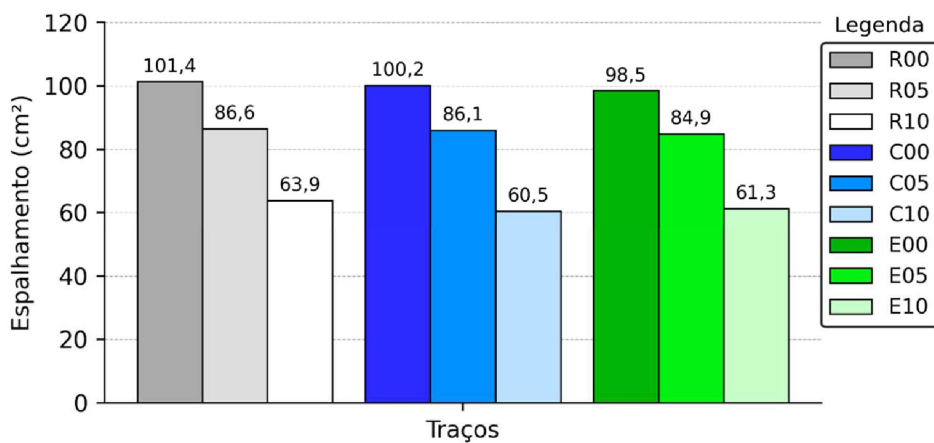
Figura 38 - Índice de vazios aos 3 dias de idade



Fonte: O autor (2023).

Apesar do efeito positivo na redução da absorção (Figura 37) e do índice de vazios (Figura 38), a incorporação de CH reduziu a trabalhabilidade do geopolímero de modo significativo (Figura 39). Entretanto, AC e AE não promoveram um efeito significativo nesta propriedade. Como a incorporação de CH, AC e AE ocorreu através da adição destes materiais sobre a massa dos sólidos da mistura, este comportamento era esperado, devido à redução da relação w/s (Tabela 11) nos traços de geopolímero com incorporações.

Figura 39 - Área dos espalhamentos obtidos por meio do ensaio de mini slump



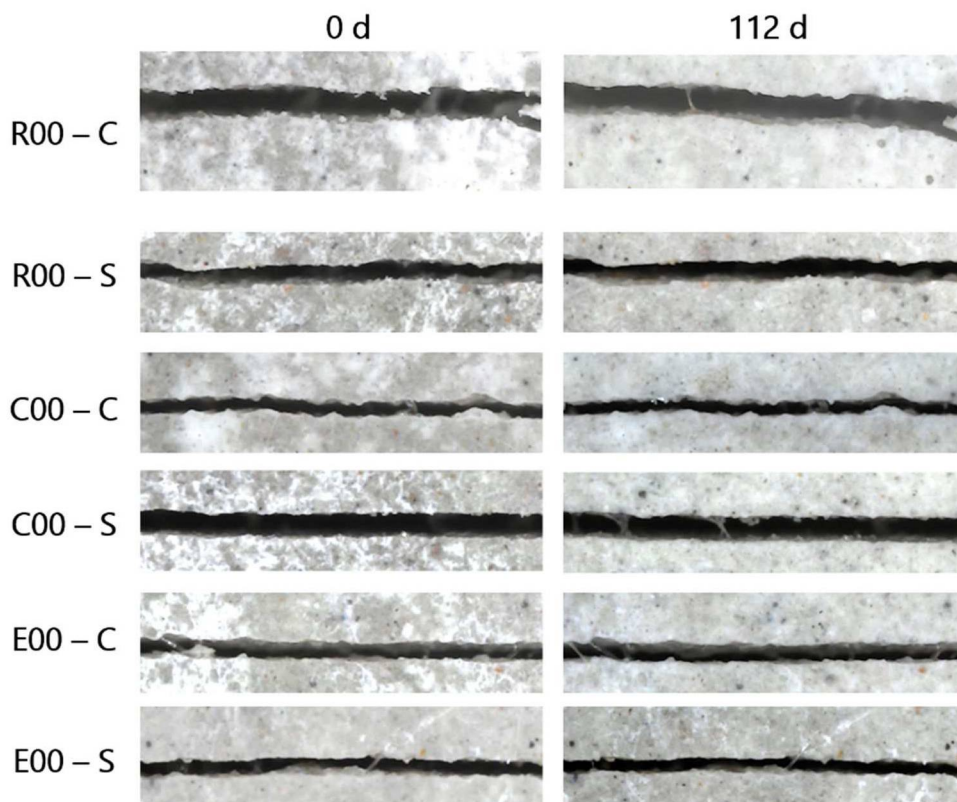
Fonte: Autor (2022).

4.2 AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO NOS GEOPOLÍMEROS

A Figura 40 apresenta o resultado do ensaio de selamento das fissuras nos traços R00, C00 e E00, os quais não possuem incorporação de CH. Percebe-se que mesmo após 112 dias da indução da fissuração inicial não houve autocicatrização.

A hipótese inicial parte do pressuposto de que a baixa disponibilidade de cálcio na matriz do geopolímero impossibilita a ocorrência da autocicatrização. O cálcio disponível nestes traços (R00, C00 e E00) é proveniente do MK. A análise de FRX realizada no MK (Tabela 5) indica que o material possui apenas 0,22% de cálcio (CaO) em massa. Sendo assim, o teor de cálcio total (CaO) em massa disponível nestes traços é cerca de 0,2%, considerando o traço de referência (R00).

Figura 40 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R00, C00 e E00 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias



Fonte: O autor (2023).

Além disso, diversos autores afirmam que os principais compostos formados na autocicatrização em materiais à base de CP por meio de adições cristalizantes (AC) (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI; YUAN, 2015;

CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022), adições expansivas (AE) (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI; YUAN, 2015; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022) ou autocicatrização autógena (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI; YUAN, 2015; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022) são à base de cálcio.

Alshaaer (2020) avaliando autocicatrização autógena em geopolímero à base de metacaulim sob a condição de ciclos de umedecimento com água e secagem ao ar livre, identificou a formação de carbonato de cálcio e carbonato de sódio como produtos da autocicatrização. A fonte de cálcio para formação do carbonato de cálcio foi proveniente da dissolução parcial de alguns componentes da fibra, como hemicelulose e lignina, como resultado das reações de geopolimerização alcalina (ALSHAAER, 2020). Entretanto, o carbonato de sódio formado é consequência da eflorescência (ZHANG *et al.*, 2018; LONGHI *et al.*, 2022; SIMÃO *et al.*, 2021) do geopolímero sob a condição de ciclos de exposição ao ar livre.

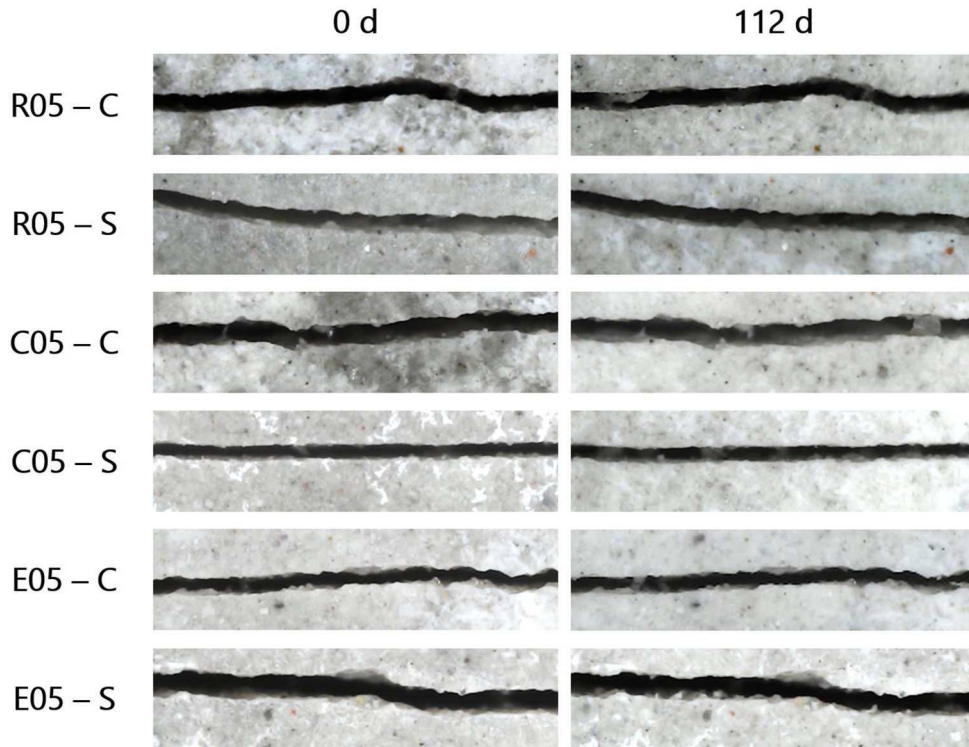
De modo similar, Ulugöl *et al.* (2021) avaliando autocicatrização autógena em geopolímero à base de resíduos de construção e demolição sob a condição de ciclos de umedecimento com água e secagem ao ar livre, também identificou a formação de carbonato de cálcio e carbonato de sódio como produtos da autocicatrização. No entanto os resíduos de construção e demolição possuíam um teor de cálcio significativo, variando de 7,67% a 36,1% (CaO) em função do tipo do resíduo utilizado.

Todavia, a formação de carbonato de sódio não é benéfica para a autocicatrização, pois este material apresenta solubilidade em água. Dessa forma, quando o carbonato de sódio formado na exposição ar livre entra novamente em contato em água, pode ocorrer a sua dissolução, como relatado por Ulugöl *et al.* (2021).

Portanto, um teor de cálcio insignificante na matriz do geopolímero, aliado ao fato de que os principais produtos formados na autocicatrização são à base de cálcio, ratifica a não ocorrência da autocicatrização nos traços R00, C00 e E00.

A Figura 41 apresenta o resultado do ensaio de selamento das fissuras nas amostras dos traços R05, C05 e E05, ou seja, com 5% de CH. Percebe-se que não ocorreu autocicatrização em R05, C05 e E05 sob ambas as condições de exposição ambiental.

Figura 41 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R05, C05 e E05 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias



Fonte: O autor (2023).

A partir da incorporação da CH, o teor de cálcio disponível na matriz aumentou consideravelmente, uma vez que a CH possui 44,9% de cálcio (CaO) em massa. A Tabela 13 apresenta os percentuais de cálcio e magnésio disponíveis na massa dos sólidos dos traços dos geopolímeros pesquisados. Estes valores foram obtidos a partir dos percentuais de cálcio e magnésio disponíveis no MK, AC, AE e CH.

Tabela 13 - Percentuais de cálcio e magnésio disponíveis na massa dos sólidos dos traços de geopolímero pesquisados

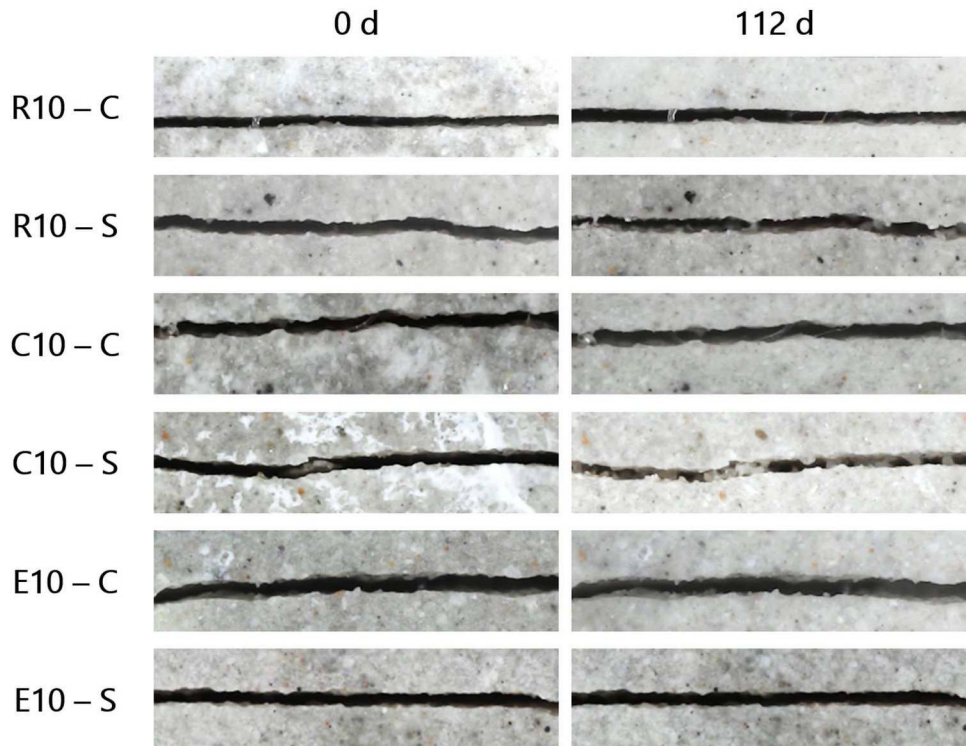
Elemento	R00	R05	R10	C00	C05	C10	E00	E05	E10
Ca (%)	0.2	2.4	4.6	0.7	2.9	5.1	0.2	2.5	4.7
Mg (%)	0.2	1.5	2.8	0.2	1.5	2.9	0.2	1.5	2.8

Fonte: O autor (2023).

Entretanto, mesmo com o aumento da disponibilidade de cálcio na matriz, devido à incorporação de 5% de CH, não houve autocatrização relevante em R05, C05 e E05 sob ambas as condições de exposição.

De modo similar ao verificado em R05, C05 e E05 (Figura 41), as amostras dos traços R10, C10 e E10 não apresentaram autocicatrização relevante sob a condição de ciclos.

Figura 42 - Análise microscópica do selamento das fissuras nas amostras dos traços R10, C10 e E10 sob condições de ciclos (C) e imersão (S) nas idades de ensaio de 0 e 112 dias

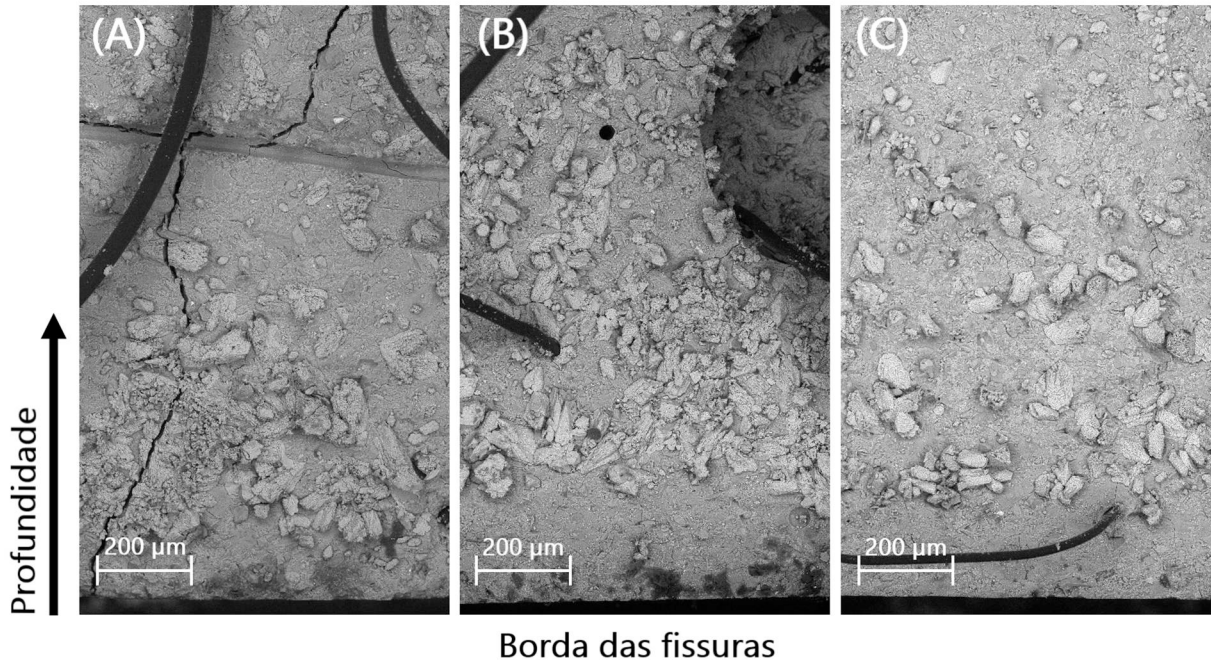


Fonte: O autor (2023).

Entretanto, foi identificada uma autocicatrização parcial nas amostras dos traços R10 e principalmente C10 sob a condição de imersão (S) após 112 dias. A autocicatrização identificada em R10 e C10 não foi suficiente para selar totalmente as fissuras e apresentou uma formação de produtos irregulares e desordenados em ambos os lados da fissura. Por outro lado, Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012), Jiang; Li e Yuan (2015), Wang *et al.* (2018), Lauch, Desmettre e Charron (2022) constataram que a os compostos formados na autocicatrização apresentaram uma distribuição uniforme em ambas faces da fissura em materiais à base de CP. Esta diferenciação pode ter ocorrido devido ao fato de que os materiais à base de CP possuem um teor de cálcio muito superior aos traços R10 e C10 de geopolímero. Portanto, como há menos cálcio disponível em R10 e C10, quando comparado aos

materiais à base de CP, a formação dos compostos na autocicatrização ocorreu de maneira mais pontual, como observado na Figura 43.

Figura 43 - Avaliação microscópica dos compostos formados na face da fissura na autocicatrização sob condição de exposição de imersão: (A) R10; (B) C10 e (C) E10



Borda das fissuras

Fonte: O autor (2023).

Dessa forma, a partir das análises microscópicas, tem-se que, além do teor de cálcio no material ser algo preponderante para a ocorrência e eficiência da autocicatrização em geopolímero, a disponibilidade de água também é um fator preeminente. Estes dois fatores são fundamentais para a ocorrência da autocicatrização, uma vez que, o principal produto da autocicatrização em materiais à base de CP são polimorfos de carbonato de cálcio (CHOI *et al.*, 2017), cuja formação depende de íons livres de cálcio (Ca^{2+}) e disponibilidade de água e carbonatos (CO_3^{2-}) (WANG *et al.*, 2018).

Por fim, a Figura 43 apresenta imagens de MEV dos compostos formados na face das fissuras analisadas em C10, R10 e E10 na condição de exposição de imersão. Nota-se que em C10 ocorreu uma maior formação de compostos, quando comparado ao traço de referência (R10).

Além disso, a autocicatrização identificada em R10 é uma autocicatrização autógena, pois neste traço não há incorporação de AC ou AE. Entretanto, apesar de ocorrer uma distribuição uniforme de algumas formações de materiais na face da

fissura em E10, a quantidade de material produzido na autocicatrização é inferior ao identificado em R10.

Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012) identificaram que a incorporação de AC e AE aumenta a dissolução de Ca^{2+} , o que contribui para uma maior formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização em materiais cimentícios à base de CP. Sendo assim, como foi identificado uma maior formação de compostos em C10, quando comparado à R10, pode-se afirmar que este efeito também prevaleceu nos geopolímero com incorporação de AC.

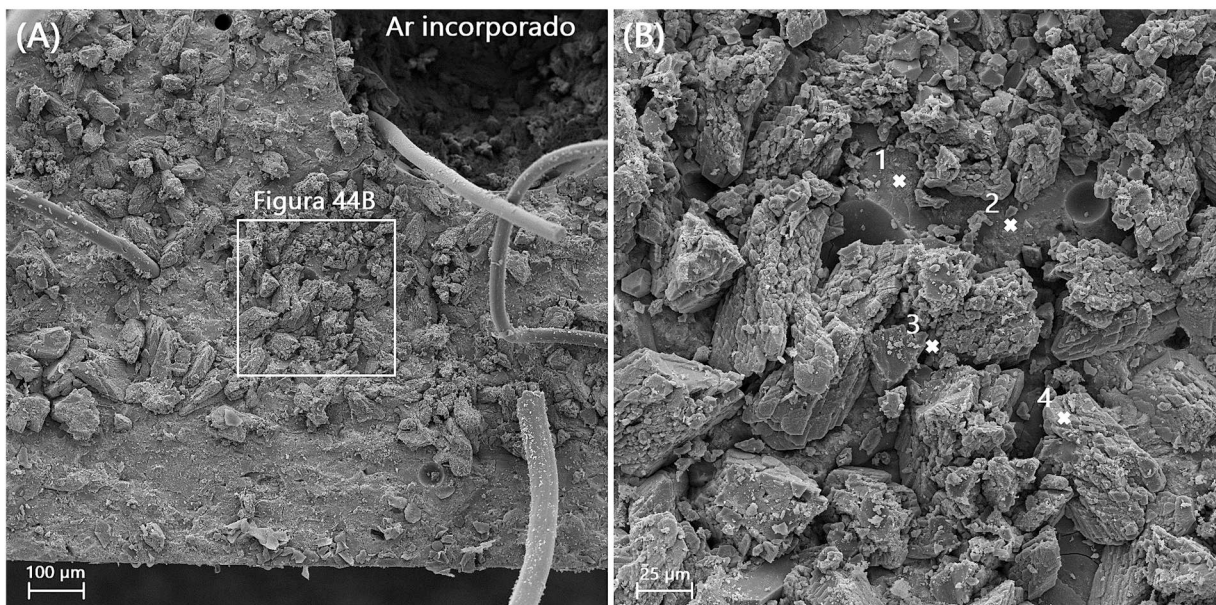
No entanto, observa-se que AE reduziu a formação de compostos, quando comparado ao traço de referência (R10). Dessa forma, a incorporação de AE no geopolímero pode estar acarretando um efeito oposto ao relatado por Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012) em materiais cimentícios à base de CP. Isso leva a hipótese de que a incorporação de AE no geopolímero pode estar diminuindo a dissolução de Ca^{2+} ou consumindo o cálcio do material durante as reações de geopolimerização, que contribui para uma menor formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização.

Ademais, percebe-se que próximo à borda da face da fissura não houve formação de compostos (Figura 25 e Figura 43). Isto também é algo divergente ao relatado por Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012) e Wang *et al.* (2018) ao avaliarem a autocicatrização por meio de AC e AE em materiais cimentícios à base de CP. Os autores identificaram que a precipitação de carbonato de cálcio ocorreu principalmente na borda da fissura e não no seu interior.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS

A determinação dos compostos formados no selamento da fissura induzida foi realizada nas amostras dos traços C10, R10 e E10 na condição de imersão, pois nestas configurações foi identificada autocicatrização após 112 dias. A Figura 44 apresenta os compostos que foram formados em uma das faces da fissura na amostra C10.

Figura 44 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra C10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 1000x



Fonte: O autor (2023).

Identifica-se na Figura 44A que há uma distribuição uniforme de diversas formações de materiais na face da fissura. No entanto, os compostos formados não cobrem totalmente a face da fissura, conforme identificado na Figura 42 por meio da avaliação microscópica. A partir da Tabela 14 e das análises dos pontos de EDS (Figura 44B), identifica-se que os compostos formados (Ponto 4) possuem uma composição química diferente na matriz do geopolímero (Ponto 2). Sendo assim, a formação de carbonato de cálcio foi identificada como o principal produto da autocicatrização em C10. Isto converge com a hipótese inicial, visto que diversos autores afirmam que os principais compostos formados na autocicatrização por meio de AC são à base de cálcio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012;

JIANG; LI; YUAN, 2015; CUENCA; TEJEDOR; FERRARA, 2018; WANG *et al.*, 2018; LAUCH; DESMETTRE; CHARRON, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022).

Suleiman, Nelson e Nehdi (2019) analisando a água utilizada para o ensaio de autocicatrização, identificaram que quanto maior a quantidade de íons de Ca^{2+} liberados da matriz, maior foi a capacidade de autocicatrização do material. Desse modo, os íons Ca^{2+} liberados da matriz promoveriam a autocicatrização devido à precipitação de carbonato de cálcio nas fissuras superficiais. Isto ocorre devido ao fato de que os íons de Ca^{2+} se combinam com íons CO_3^{2-} presentes na água para formar carbonato de cálcio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; JIANG; LI, YUAN, 2015; WANG *et al.*, 2018).

Tabela 14 - Composição química dos compostos identificados na Figura 44B

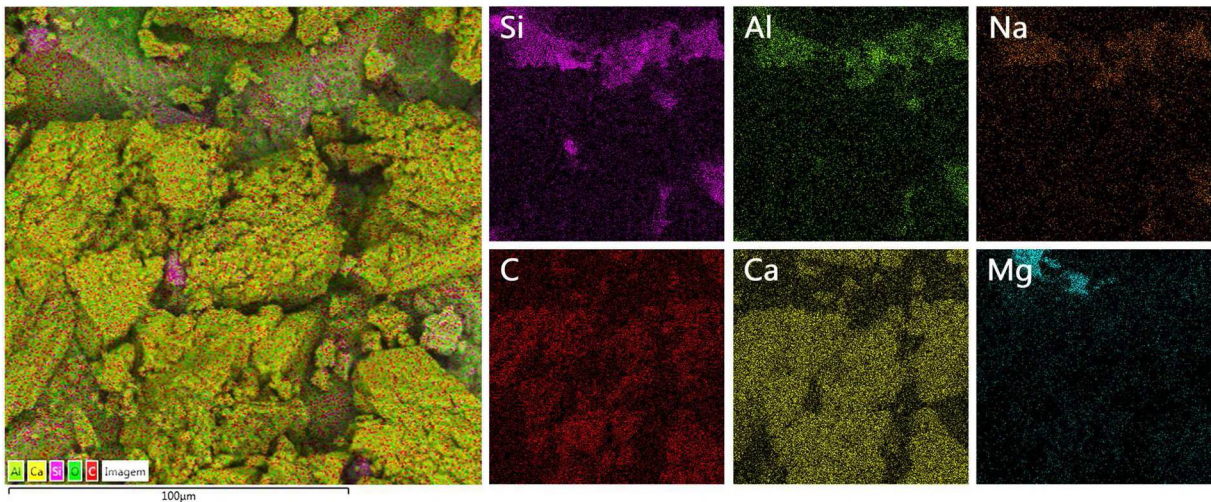
Ponto	Material identificado	Massa do elemento (%)						
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
1	Brucita	8,0	52,6	1,2	19,4	1,8	7,4	9,2
2	Matriz	10,8	50,1	3,4	0,9	7,7	16,8	9,2
3	Partícula da matriz	15,3	41,4	0,5	0,3	0,7	29,3	12,6
4	Calcita	15,3	46,1	0,6	0,9	0,8	2,0	34,2

Fonte: O autor (2023).

Isto elucida o fato de que a autocicatrização foi mais eficiente nas amostras com maior teor de incorporação de CH, o que conseqüentemente, fornece um maior teor de cálcio disponível na matriz do geopolímero produzido. Por fim, a formação de carbonato de cálcio como principal produto da autocicatrização em C10 explica o fato de que nas amostras R00, C00 e E00 não ocorreu autocicatrização (Figura 40), pois nestas amostras havia um teor de cálcio insignificante na matriz do geopolímero.

O mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS da amostra C10 (Figura 45) confirma a formação de carbonato de cálcio como principal produto da autocicatrização. Além disso, percebe-se que mecanismos auxiliares relatados por Huang *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2019), como o aprisionamento ou deposição de partículas da matriz, identificada no Ponto 3 (Figura 44B) e no mapa de EDS (Figura 45), também contribuíram para o selamento da fissura.

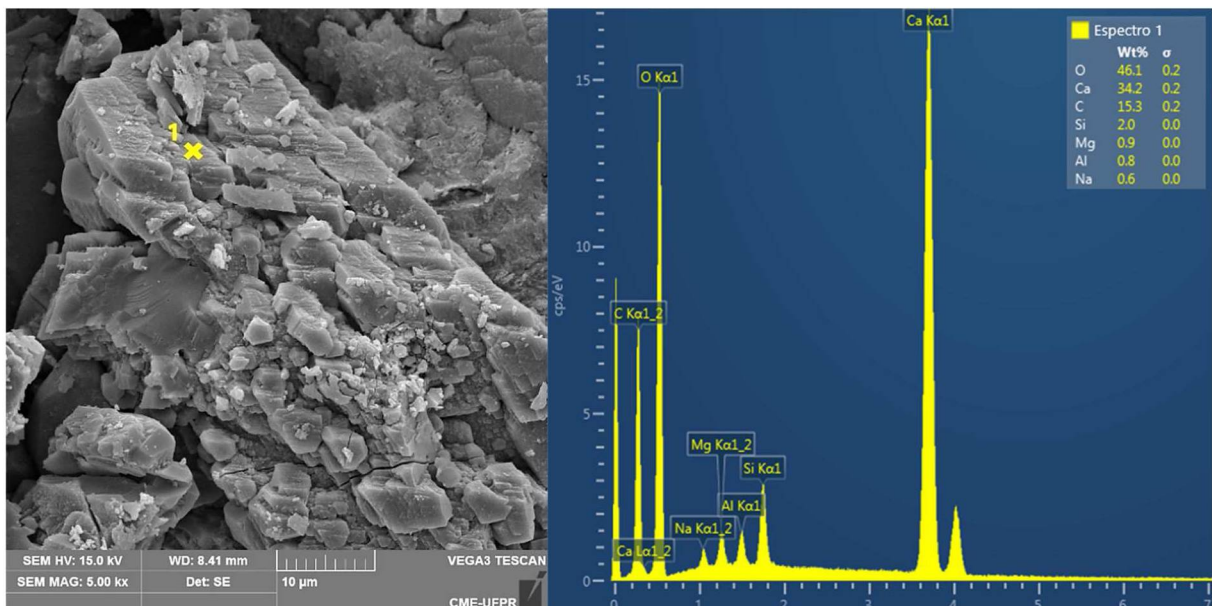
Figura 45 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em C10 após 112 dias



Fonte: O autor (2023).

A análise MEV/EDS da amostra C10 (Figura 46) corrobora com o mapa de distribuição dos elementos químicos (Figura 45), pois identifica-se que os compostos formados para o selamento da fissura são calcita (CaCO_3).

Figura 46 - Micrografia da amostra C10: (A) formações de calcita após 112 dias; (B) Espectro do EDS realizado



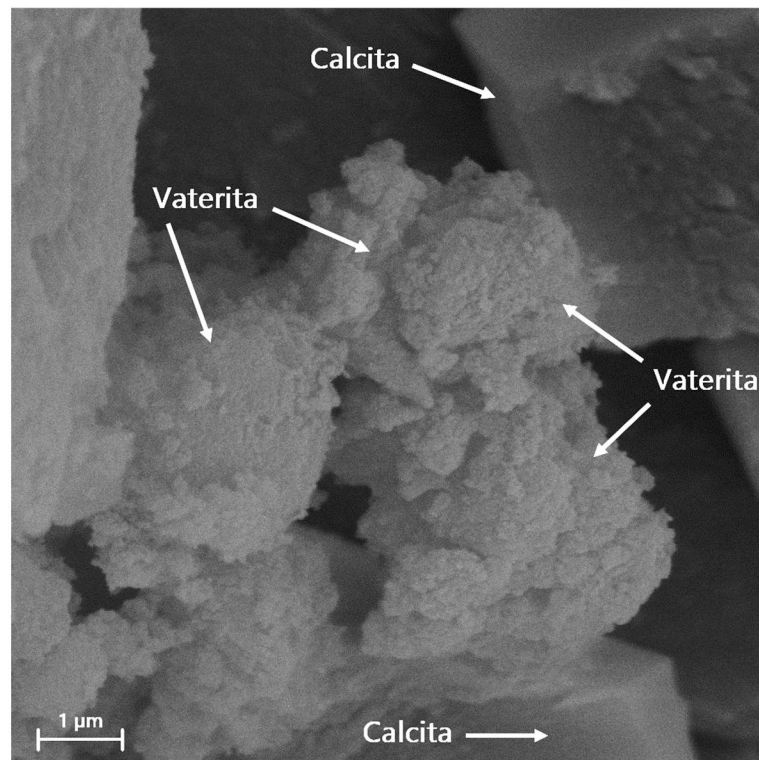
Fonte: O autor (2023).

Entretanto, nota-se que os cristais de calcita formados não apresentaram uma morfologia romboédrica comum ao mineral, o que pode ser explicado pela presença do magnésio proveniente da CH de natureza dolomítica. A presença de magnésio na

formação da calcita pode gerar uma gama muito mais ampla de morfologia dos cristais de calcita (MELDRUM; HYBE, 2001). Além disso, percebe-se que a presença do magnésio não é significativa para a autocicatrização, pois a presença de magnésio nos compostos formados na autocicatrização é insignificante (Figura 46B).

Além disso, também foi identificada a formação de vaterita (CaCO_3) nos compostos formados na autocicatrização em C10 (Figura 47) o que pode estar relacionado à variação da temperatura e do pH da água utilizada no ensaio de autocicatrização.

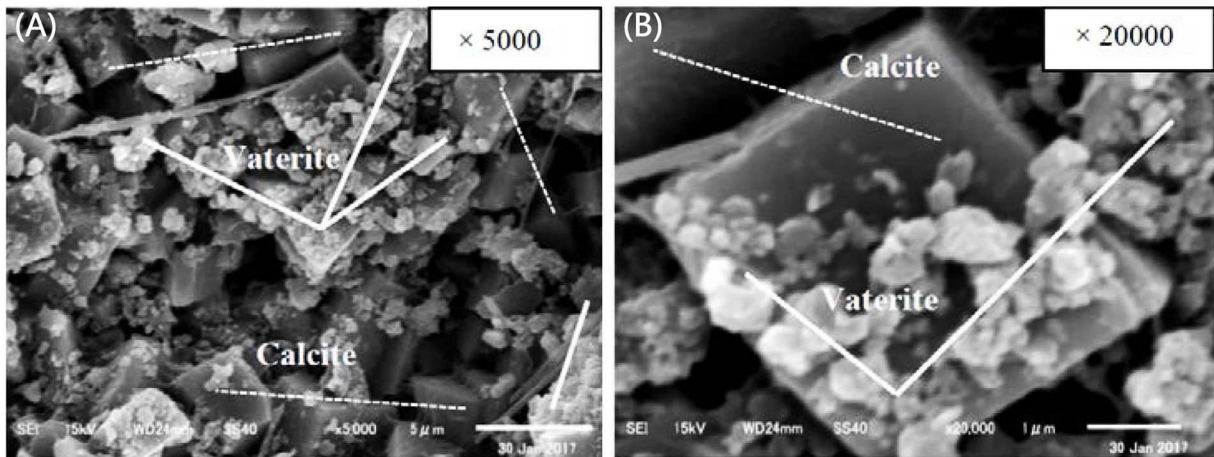
Figura 47 - Micrografia da amostra C10 apresentando formações de calcita e vaterita após 112 dias



Fonte: O autor (2023).

Avaliando os compostos formados na autocicatrização de materiais à base de CP, Choi *et al.* (2017) identificaram que a temperatura e o pH da água na condição de exposição ambiental de imersão influenciam no polimorfismo do CaCO_3 produzido. Além disso, os autores constataram (Figura 48) que a temperatura teve um impacto maior do que o pH na mudança de calcita para vaterita entre os cristais de CaCO_3 . Dessa forma, as condições de exposição ambiental do geopolímero, propiciaram a formação de vaterita (Figura 47), a qual foi identificada através da morfologia do material.

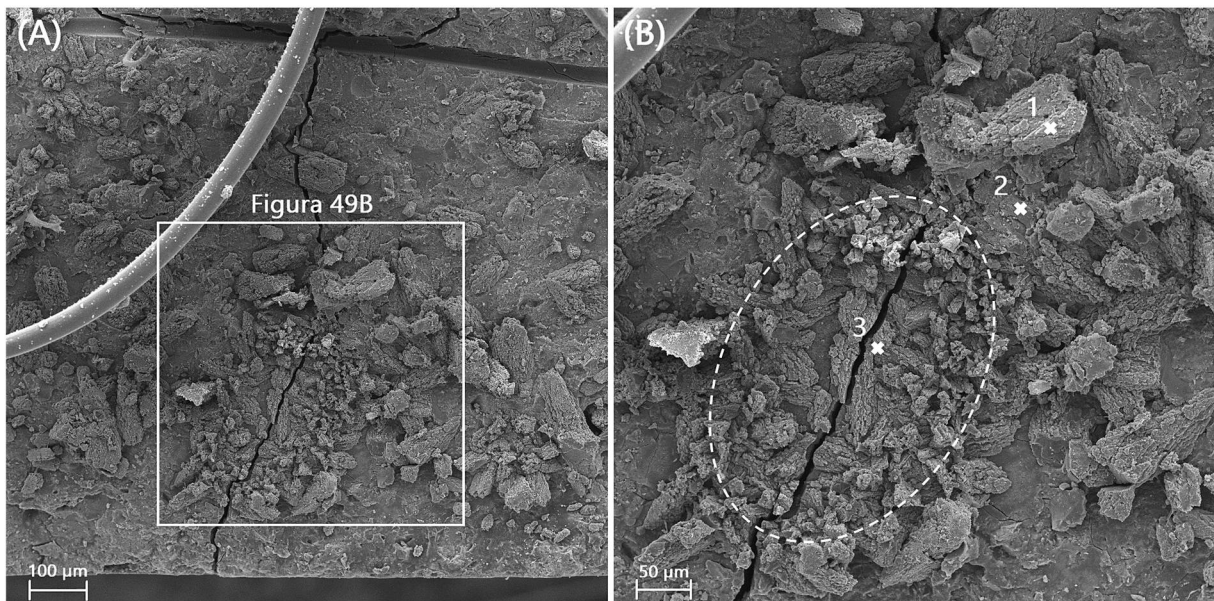
Figura 48 - Micrografia do material formado na autocicatrização em materiais à base de CP: (A) 5.000x; (B) 20.000x



Fonte: Adaptado de Choi *et al.* (2017).

A Figura 49 apresenta os compostos que foram formados em uma das faces na fissura da amostra R10. Nota-se que apesar de ocorrer uma distribuição uniforme de diversas formações de materiais na face da fissura, a quantidade de material produzido na autocicatrização é inferior ao identificado na amostra C10 (Figura 43).

Figura 49 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra R10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 500x



Fonte: O autor (2023).

A partir da Tabela 15, percebe-se que os principais produtos formados na autocicatrização em R10 são calcita (CaCO_3). Isto demonstra que o cálcio é

fundamental para autocicatrização autógena em geopolímeros quando comparada a autocicatrização nas amostras R00, R05 e R10, uma vez que nestas amostras não há adição cristalizante (AC) ou expansiva (AE).

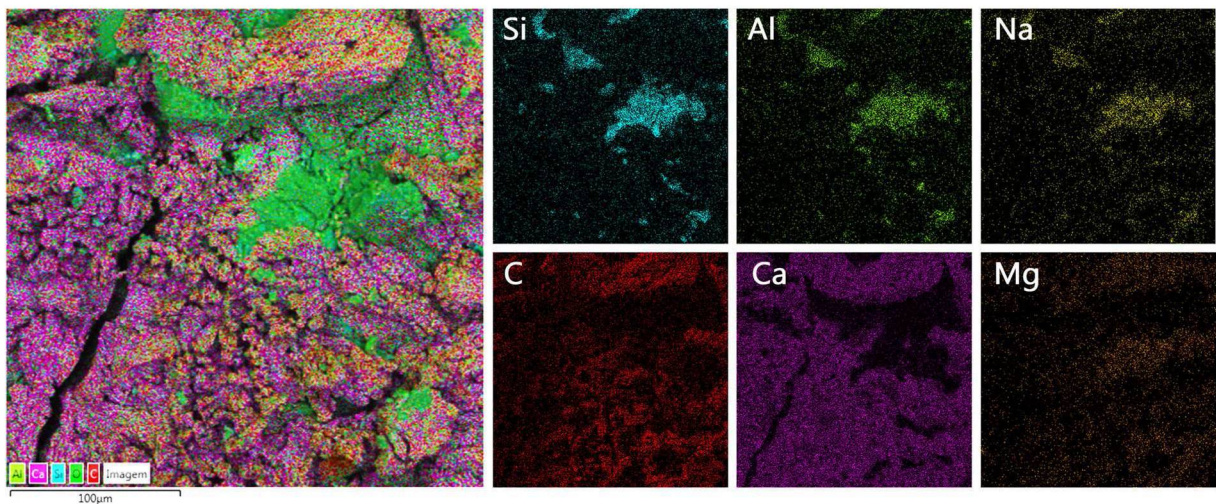
Tabela 15 - Composição química dos compostos identificados na Figura 49B

Ponto	Material identificado	Massa do elemento (%)						
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
1	Calcita	14,6	47,6	0,6	1,1	0,6	1,7	33,7
2	Matriz	7,0	47,6	4,5	1,6	8,3	23,2	6,3
3	Calcita	7,0	35,8	0,5	0,4	0,5	2,0	53,9

Fonte: O autor (2023).

O mapa de EDS da amostra R10 (Figura 50) indica que a região destacada na Figura 49B é uma precipitação de calcita na matriz do geopolímero proveniente da CH. A precipitação de calcita proveniente da CH na matriz do geopolímero também foi identificada nas análises de DRX da matriz do geopolímero das amostras com incorporação de CH (Figura 33).

Figura 50 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em R10 após 112 dias



Fonte: O autor (2023).

Entretanto, observa-se que os materiais formados na autocicatrização sobre a calcita precipitada na matriz do geopolímero possuem uma morfologia diferente dos demais em seu entorno (Figura 49B). Esta diferença de morfologia pode ser explicada

pela formação calcita juntamente com o gel C–A–S–H (Figura 51) como produtos da autocicatrização.

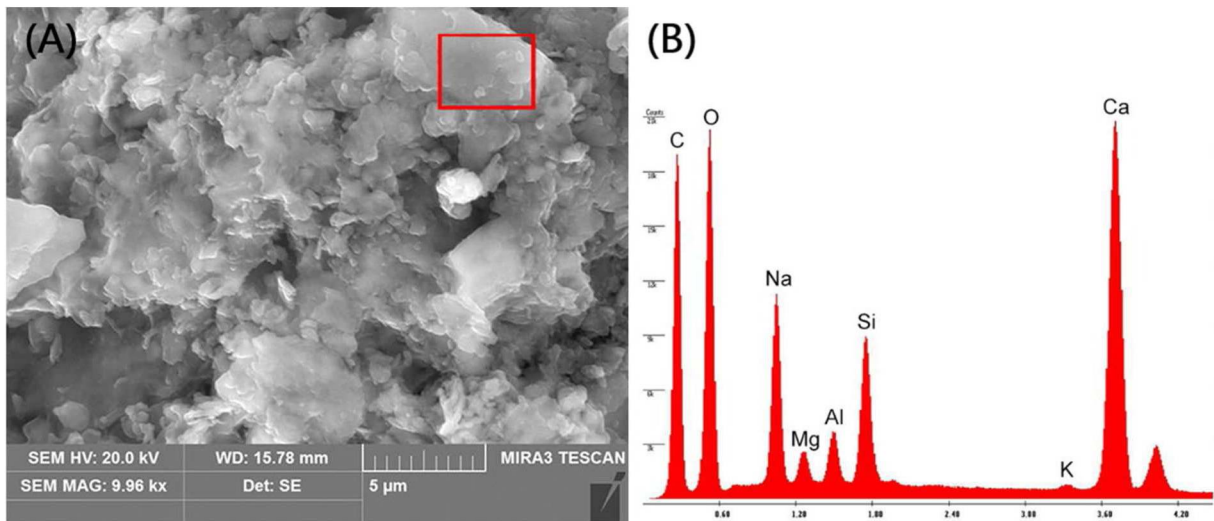
Figura 51 - Micrografia dos compostos formados sobre a região da calcita precipitada da matriz do geopolímero na amostra R10



Fonte: O autor (2023).

De modo similar, Clausi *et al.* (2018) identificaram que grãos de calcita não dissolvidos na matriz do geopolímero favoreceram em determinados locais a coexistência do gel C–A–S–H em conjunto com o gel N–A–S–H (Figura 52). Dessa forma, esse teor de cálcio (Figura 50) disponível na região destacada na Figura 49B, devido à partícula de calcita precipitada, permitiu a formação de C–A–S–H como material de autocicatrização (Figura 51).

Figura 52 - Micrografia em geopolímero: (A) Formação de C–A–S–H em conjunto com o gel N–A–S–H devido à grãos de calcita não dissolvidos na matriz; (B) espectro do EDS realizado na região indicada na Figura 52A

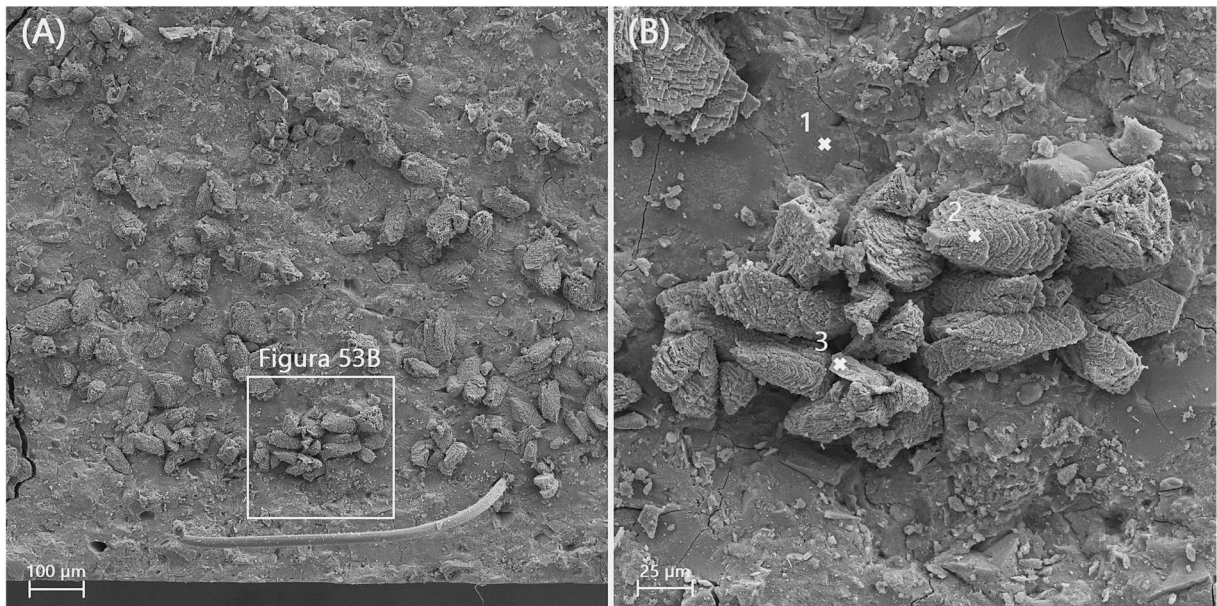


Fonte: Adaptado de Clausi *et al.* (2018).

A Figura 53 apresenta os compostos que foram formados em uma das faces na fissura da amostra E10. Percebe-se que ocorreu a formação de compostos na autocicatrização da fissura. Todavia, a quantidade de material produzido na autocicatrização é inferior ao identificado nas amostras C10 (Figura 29) e R10 (Figura 49). A partir do EDS do Ponto 2 (Figura 53B) e do mapa de EDS (Figura 54) mais uma vez foi identificada a formação de calcita (CaCO_3) como principal produto formado na autocicatrização. Foi detectado que os mecanismos auxiliares da autocicatrização relatados por Huang *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2019), como o aprisionamento ou deposição de partículas da matriz, identificados no EDS do Ponto 3 (Figura 53B) e no mapa de EDS (Figura 54) contribuíram para o selamento parcial da fissura.

Nota-se que a formação de calcita na face da fissura de E10 (Figura 53B) apresentou quantidade inferior ao identificado em C10 e R10. Isto pode ter ocorrido devido a influência do enxofre (SO_3) presente em AE, corroborando com a hipótese de que a incorporação de AE no geopolímero pode estar diminuindo a dissolução de Ca^{2+} ou imobilizando o cálcio do material durante as reações de geopolimerização.

Figura 53 - Micrografia dos compostos formados na face da fissura da amostra R10 após 112 dias do ensaio de autocicatrização: (A) 250x; (B) 1000x



Fonte: O autor (2023).

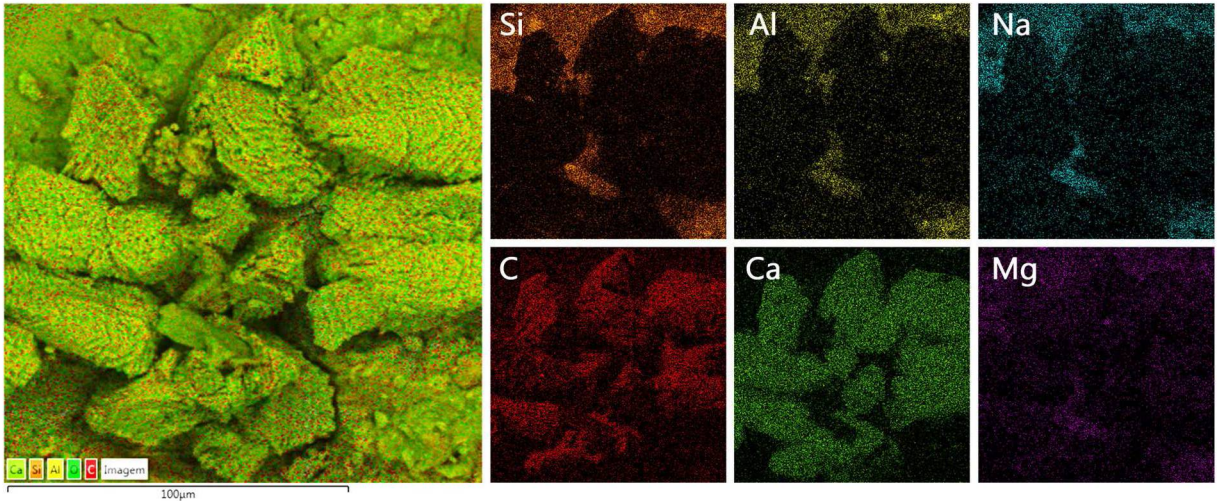
Conseqüentemente, isto pode ter contribuído para uma menor formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização. Esta hipótese é confirmada com a análise da densificação das matrizes dos geopolímeros produzidos (Figura 30) em conjunto com o resultado do ensaio de resistência à compressão aos 112 dias (Figura 29).

Tabela 16 - Composição química dos compostos identificados na Figura 53B

Ponto	Material identificado	Massa do elemento (%)						
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
1	Matriz	6,4	51,3	4,6	1,8	7,8	21,2	4,6
2	Calcita	12,4	44,4	0,8	0,5	0,9	3,0	37,7
3	Partícula da matriz	7,4	55,8	3,4	1,7	6,8	18,3	4,9

Fonte: O autor (2023).

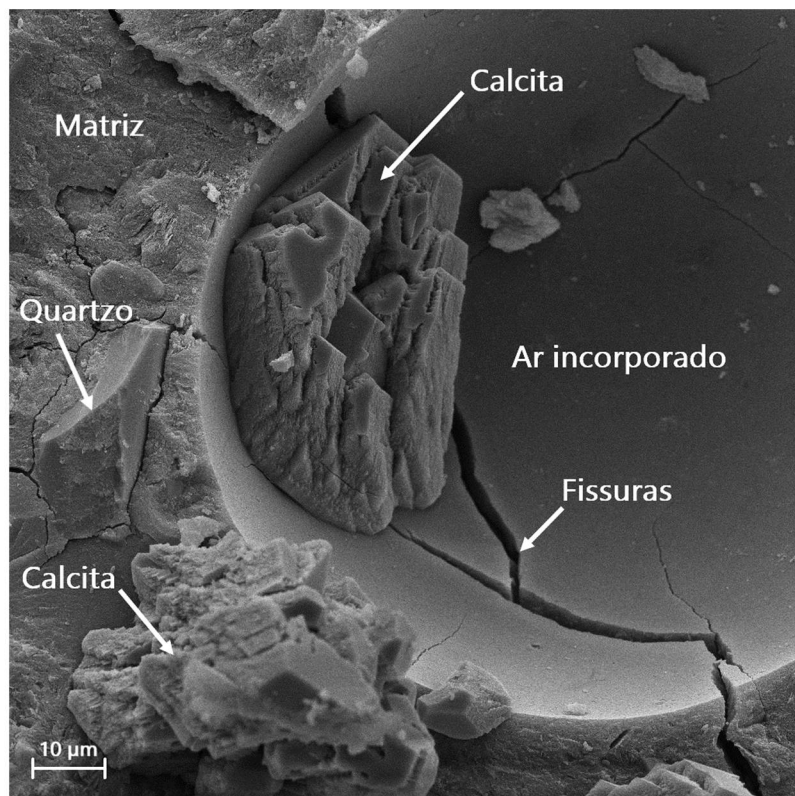
Figura 54 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (MEV/EDS) dos compostos formados na autocicatrização em E10 após 112 dias



Fonte: O autor (2023).

A densificação da matriz, a qual é uma característica do mecanismo de autocicatrização, foi identificada nas amostras em que houve autocicatrização. A Figura 55 demonstra o principal efeito da densificação da matriz, que é a substituição de vazios da matriz por compostos formados na autocicatrização.

Figura 55 - Micrografia apresentando o efeito de densificação da matriz do geopolímero

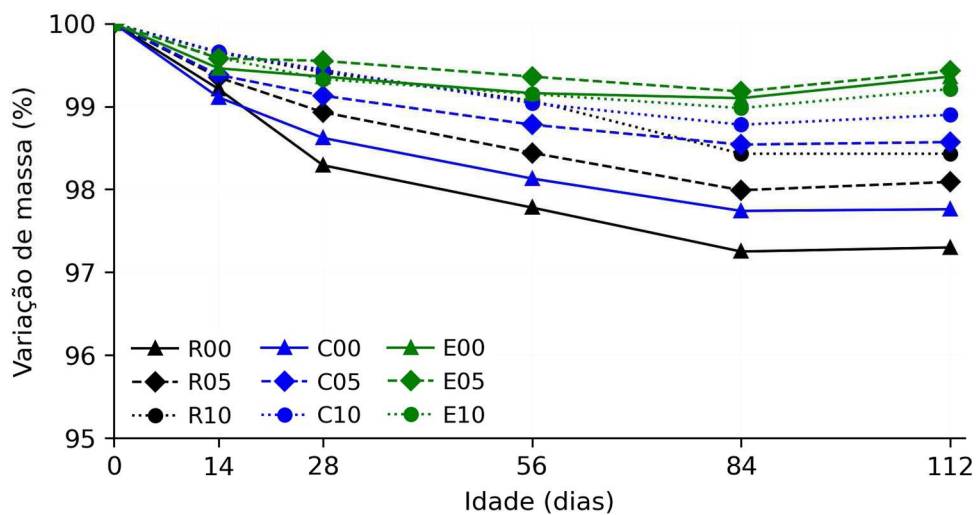


Fonte: O autor (2023).

Dessa forma, com a ocorrência da densificação da matriz, a porosidade do material é reduzida, o que conseqüentemente pode acarretar melhores propriedades mecânicas e maior durabilidade (HUANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019). Isto era esperado, uma vez que há relatos de que a utilização de adições autocicatrizantes provocam uma densificação do material (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021a; OLIVEIRA *et al.*, 2022).

Além disso, o efeito da densificação do material também foi observado no ensaio de variação de massa. Como este ensaio foi realizado com a amostra saturada, a formação de compostos da autocicatrização nos vazios da matriz, que são mais densos do que a água, alterou a variação de massa das amostras em idades avançadas.

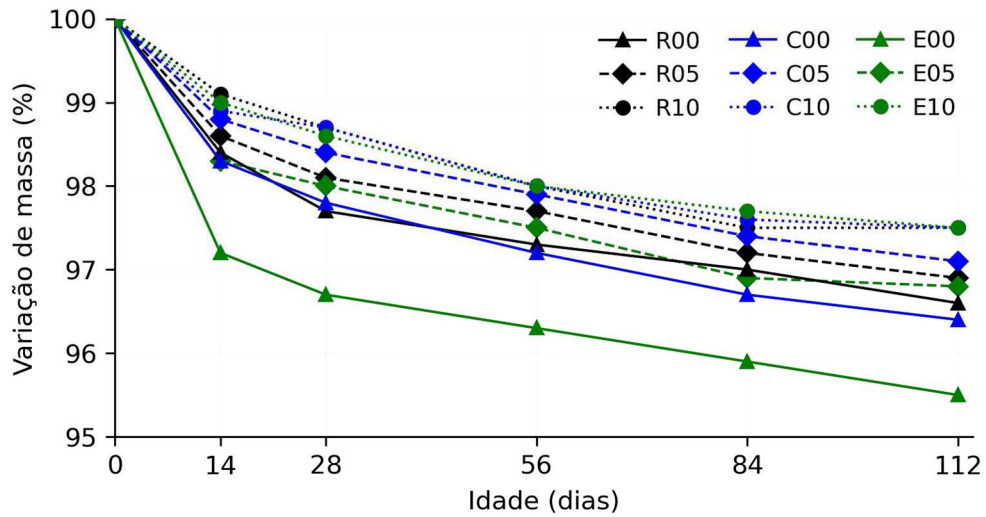
Figura 56 - Variação de massa das amostras submetidas à condição de exposição ambiental de imersão



Fonte: O autor (2023).

O efeito da variação de massa do material foi mais nítido nas amostras com condição de imersão (Figura 56), quando comparadas às amostras na condição de ciclos (Figura 57). Isto converge com a densificação da matriz, a qual foi devido à formação dos produtos da autocicatrização. Como a autocicatrização foi mais eficaz nas amostras sob a condição de imersão, ou seja, houve uma maior formação de compostos na fissura, era esperado que tal efeito fosse mais intenso na variação de massa destas amostras.

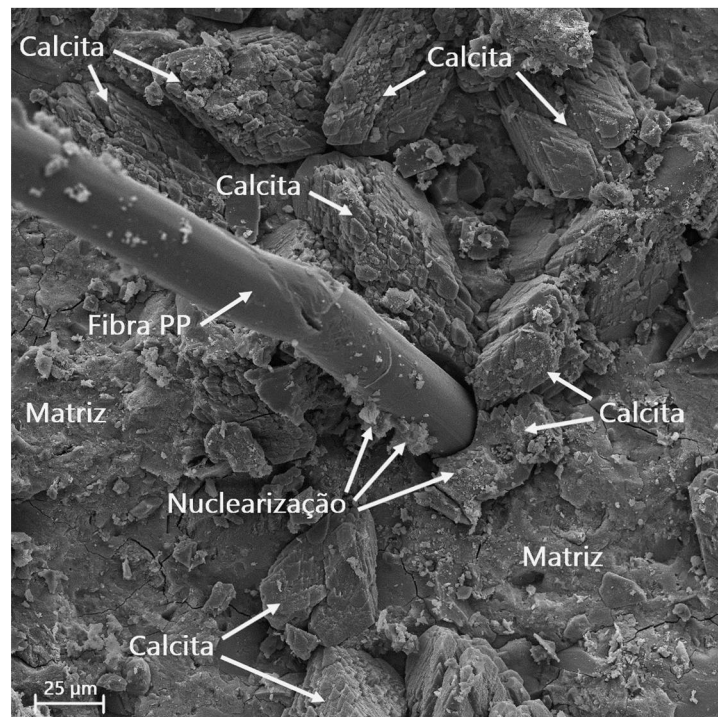
Figura 57 - Variação de massa das amostras submetidas à condição de exposição ambiental de ciclos



Fonte: O autor (2023).

Finalmente, de modo similar ao relatado por Oliveira *et al.* (2022), as fibras de PP incorporadas na matriz do geopolímero contribuíram para a nucleação e precipitação dos compostos formados durante a autocicatrização, conforme exposto na Figura 58. Além disso, a incorporação das fibras de PP foi eficiente na geração da fissura induzida na amostra, uma vez que a incorporação deste material permitiu uma maior ductilidade à matriz do geopolímero.

Figura 58 - Micrografia apresentando a nuclearização de compostos nas fibras de PP



Fonte: O autor (2023).

5 CONCLUSÕES

Esta pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de avaliar a autocicatrização por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas em geopolímeros produzidos com metacaulim e ativadores alcalinos. Por meio da análise dos resultados dos diversos ensaios realizados durante a execução do programa experimental, pode-se concluir que:

- A adição de CH promoveu um efeito significativo na resistência mecânica dos geopolímeros produzidos devido ao Ca(OH)_2 presente neste material. Entretanto, devido à origem dolomítica de CH, nos traços com incorporação de CH, pode ter ocorrido a coexistência de géis C–S–H, C–A–S–H e N–M–A–S–H juntamente com o gel geopolimérico. N–A–S–H.
- O Mg(OH)_2 proveniente na CH de origem dolomítica não teve influência significativa na autocicatrização, uma vez que não foram formados produtos com magnésio no selamento da fissura. Além disso, este material foi parcialmente dissolvido durante as reações de geopolimerização, permanecendo parcialmente na forma de um precipitado com uma zona de transição porosa entre o precipitado e a matriz, o que pode comprometer as propriedades dos geopolímeros produzidos.
- Não ocorreu autocicatrização em R00, C00 e E00 devido ao fato de que, nestes traços o teor de cálcio disponível era insignificante. Além disso, nos demais traços sob a condição de ciclos a autocicatrização foi inexistente, o que está relacionado à menor disponibilidade de água e carbonatos (CO_3^{-2}) para formação de calcita em comparação a condição de imersão contínua.
- A adição de CH permitiu a autocicatrização parcial das fissuras induzidas em R10 e C10 na condição de imersão. A eficácia da autocicatrização foi diretamente proporcional à incorporação de CH. A calcita (CaCO_3) foi o principal composto formado na autocicatrização, entretanto, também foram observadas formações de vaterita (CaCO_3) e C–A–S–H como produtos da autocicatrização.

- Entre os traços com incorporação de 10% de CH, AC apresentou maior autocicatrização quando comparado com o traço de referência R10 (autocicatrização autógena), o que está relacionado com o aumento a dissolução de Ca^{2+} proporcionado por AC, que contribuiu para uma maior formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização. Entretanto, AE apresentou autocicatrização inferior à identificada na autocicatrização autógena. Dessa forma, incorporação de AE no geopolímero pode ter diminuído a dissolução de Ca^{2+} ou consumido o cálcio do material durante as reações de geopolimerização, o que contribui para uma menor formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos nesta pesquisa e nas limitações encontradas durante execução do programa experimental, sugere-se como trabalhos futuros, de modo a promover a continuidade do estudo desenvolvido:

- Avaliar o efeito da autocicatrização em geopolímero à base de cinza volante e/ou escória granulada de alto forno;
- Avaliar o efeito da autocicatrização em geopolímero à base de metacaulim com adição elevadas (acima de 10%) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e/ou carbonato de cálcio com alto grau de pureza;
- Avaliar o efeito da autocicatrização nas propriedades mecânicas dos geopolímeros no longo prazo.

REFERÊNCIAS

- ALBIDAH, A.; ALQARNI, A. S.; ABBAS, H.; ALMUSALLAM, T.; AL-SALLOUM, Y. Behavior of Metakaolin-Based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 317, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125910
- ALSHAAER, M. Synthesis and characterization of self-healing geopolymer composite. **Construction and Building Materials**, v. 245, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118432
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 212.3R**: Report on chemical admixtures for concrete. Farmington Hills: ACI, 2016.
- AMRAN, Y. H. M.; ALYOUSEF, R.; ALABDULJABBAR, H.; EL-ZEADANIC, M. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119679
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7175**: Cal hidratada para argamassas: especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- BELTRAME, N. A. M. **Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos em concreto geopolimérico**. 2021. 127f. Qualificação de tese (Doutorado em Engenharia da Construção Civil) - Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em Engenharia da Construção Civil, Curitiba. 2021.
- BRASIL. Ministério da Justiça e Segurança Pública. Portaria n. 240, de 12 de março de 2019. Estabelece procedimentos para o controle e a fiscalização de produtos químicos e define os produtos químicos sujeitos a controle pela Polícia Federal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 mar. de 2019.
- CAO, Z.; MYERS, R. J.; LUPTON, R. C.; DUAN, H.; SACCHI, R.; ZHOU, N.; REED, T. M.; CULLEN, J. M.; GE, Q.; LIU, G. The sponge effect and carbon emission mitigation potentials of the global cement cycle. **Nature Communications**, v. 11, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-17583-w

CHANG, H.; LI, C.; WANG, J.; ZHANG, H.; GE, Z.; ZUO, Z.; LIU, J.; ZHOU, Y. The features of different mineral admixtures affecting the self-healing capacity of cementitious-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 297, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123822

CHEN, Y.; ZHOU, X.; WAN, S.; ZHENG, R.; TONG, J.; HOU, H.; WANG, T. Synthesis and characterization of geopolymer composites based on gasification coal fly ash and steel slag, **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 646-658, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.292

CHEN, X.; ZHANG, J.; LU, M.; CHEN, B.; GAO, S.; BAI, J.; ZHANG, H.; YANG, Y. Study on the effect of calcium and sulfur content on the properties of fly ash based geopolymer. **Construction and Building Materials**, V. 314, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125650

CHOI, H.; CHOI, H.; INOUE, M.; SENGOKU, R. Control of the polymorphism of calcium carbonate produced by self-healing in the cracked part of cementitious materials. **Applied Sciences**, v. 7, 2017. DOI: 10.3390/app7060546

CLAUSI, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. M.; PALOMO, A.; TARANTINO, S. C.; ZEMA, M. Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of fly ash and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 212-223, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.221

COSTA, L. M.; ALMEIDA, N. G. A.; HOUMARD, M.; CETLIN, P. R.; SILVA, G. J. B.; AGUILAR, M. T. P. Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 215, 2021. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106312

CUENCA, E.; TEJEDOR, A.; FERRARA, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystal-line admixtures under repeated cracking-healing cycles. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 619-632, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.261

DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**. v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, **Alkaline Cements and Concretes**, p. 131-144, 1994.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 5 ed. Saint-Quentin: INSTITUT GÉOPOLYMÈRE, 2008.

DE ROSSI, A.; SIMÃO, L.; RIBEIRO, M. J.; HOTZA, D.; MOREIRA, R.F.P.M. Study of cure conditions effect on the properties of wood biomass fly ash geopolymers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 7518-7528, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.047

- DIAZ, E. E. S.; BARRIOS, V. A. E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 315, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125774
- DOBROVOLSKI, M. E. G.; TRISOTTO, A. V.; SANTOS, N. C. S.; TRENTIN, P. O.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of Crystalline Admixtures in the Mass Transport of Concrete with Polypropylene Microfibers. **International Journal of Civil Engineering**, 2021a. DOI: 10.1007/s40999-021-00646-4
- DOBROVOLSKI, M. E. G.; MUNHOZ, G. S.; PEREIRA, E.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of crystalline admixture and polypropylene microfiber on the internal sulfate attack in Portland cement composites due to pyrite oxidation. **Construction and Building Materials**, v. 308, 2021b. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125018
- DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, p. 47-58, 2005. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060
- DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v.42, p. 2917-2933 2007a. DOI: 10.1007/s10853-006-0637-z
- DUXSON, P.; MALLICOAT, S. W.; LUKEY, G. C.; KRIVEN, W.M.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, p. 8-20, 2007b. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.044
- EKINCI, E.; TÜRKMEN, I.; BIRHANLI, E. Performance of self-healing geopolymer paste produced using *Bacillus subtilis*. **Construction and Building Materials**, v. 325, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126837
- ELICHE-QUESADA, D.; CALERO-RODRÍGUEZ, A.; BONET-MARTÍNEZ, E.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash. **Journal of Building Engineering**, v. 40, 2021. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102761
- FAROOQ, F.; XIN, J.; JAVED, M. F.; AKBAR, A.; SHAH, M. I.; ASLAM, F.; ALYOUSEF, R. Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review. **Construction and Building Materials**, v. 306, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124762
- FERRARA, L.; KRELANI, V.; CARSANA, M. A “fracture testing” based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 68. P. 535-551, 2014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.008

GUPTA, A. Investigation of the strength of ground granulated blast furnace slag based geopolymer composite with silica fume. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 23-28, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.010

JAMIL, N. H.; ABDULLAH, M. M. A. B.; PA, F. C.; MOHAMAD, H.; IBRAHIM, W. M. A. W.; CHAIPRAPA, J. Influences of SiO₂, Al₂O₃, CaO and MgO in phase transformation of sintered kaolin-ground granulated blast furnace slag geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 14922-14932, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.045

JINDAL, B. B.; ALOMAYRI, T.; HASAN, A; KAZE, C. R. Geopolymer concrete with metakaolin for sustainability: a comprehensive review on raw material's properties, synthesis, performance, and potential application. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-17849-w

HATTAF, R.; ABOULAYT, A.; SAMDI, A.; LAHLOU, N.; TOUHAMI, M. O.; GOMINA, M.; MOUSSA, R. Metakaolin and Fly Ash-based Matrices for Geopolymer Materials: Setting Kinetics and Compressive Strength. **Silicon**, 2021. DOI: 10.1007/s12633-021-01447-z

HUANG, H.; YE, G.; QIAN, C.; SCHLANGEN, E. Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. **Materials and Design**, v. 92, p. 499-511, 2016. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.091

JADHAV, U. U.; LAHOTI, M.; CHEN, Z.; QIU, J.; CAO, B.; YANG, E. H. Viability of bacterial spores and crack healing in bacteria-containing geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 716-723, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.039

JIANG, Z.; LI, W.; YUAN, Z. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 116-127, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.014

KAN, L. L.; LV, J. W.; DUAN, B. B.; WU, M. Self-healing of Engineered Geopolymer Composites prepared by fly ash and metakaolin, **Cement and Concrete Research**, v. 125, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105895

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

KATSIKI, A.; HERTEL, T.; TYSMANS, T.; PONTIKES, Y.; RAHIER, H. Metakaolinite Phosphate Cementitious Matrix: Inorganic Polymer Obtained by Acidic Activation. **Materials**, v. 12, n. 3, 2019. DOI: 10.3390/ma12030442

KAZE, C. R.; ADESINA, A.; LECOMTE-NANA, G. L.; ASSAEDI, H.; ALOMAYRI, T.; KAMSEU, E.; MELO, U. C. Physico-mechanical and microstructural properties of geopolymer binders synthesized with metakaolin and meta-halloysite as precursors, **Cleaner Materials**, v. 4, 2022. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100070

KRISHNA, R. S.; MISHRA, J., ZRIBI, M., ADENIYI, F.; SAHA, S.; BAKLOUTI, S., SHAIK, U. A. S.; GÖKÇEG, H. S. A review on developments of environmentally friendly geopolymer technology. **Materialia**, v. 20, 2021. DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101212

KUMAR, S.; KUMAR, R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. **Ceramics International**, v. 37, p. 533-541, 2011. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.038

KURI, J. C. KHAN, M. N. N. SARKER, P. K. Fresh and hardened properties of geopolymer binder using ground high magnesium ferronickel slag with fly ash, **Construction and Building Materials**, v. 272, 121877, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121877

LAHOTI, M.; NARANG, P.; TAN, K. H.; YANG, E. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 43, p. 11433-11441, 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.006

LAUCH, K. S.; DESMETTRE, C.; CHARRON, J. P. Self-healing of concrete containing different admixtures under laboratory and long-term real outdoor expositions based on water permeability test. **Construction and Building Materials**, v. 324, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126700

LE-PING, L.; XUE-MIN, C.; SHU-HENG, Q.; JUN-LI, Y.; LIN, Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 600-603, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2010.10.004

LIVI, C. N.; REPETTE, W. L. Effect of NaOH concentration and curing regime on geopolymer. **IBRACON Structure and Materials Journal**, v. 10, p. 1174-1181, 2017. DOI: 10.1590/S1983-41952017000600003

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; WALKLEY, B.; ECKHARD, D.; ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 48, p. 2212-2229, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.313

MA, B.; LUO, Y.; ZHOU, L.; SHAO, Z.; LIANG, R.; FU, J.; WANG, J.; ZANG, J.; HU, Y.; WANG, L.; The influence of calcium hydroxide on the performance of MK-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 329, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127224

MELDRUM, F. C.; HYDE, S. T. Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite. **Journal of Crystal Growth**, v. 231, p. 544-558, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01519-6

MIJARSH, M. J. A.; MEGAT JOHARI, M. A. M.; AHMAD, Z. A. Compressive strength of treated palm oil fuel ash based geopolymer mortar containing calcium hydroxide, aluminum hydroxide and silica fume as mineral additives. **Cement and Concrete Composites**, v. 60, p. 65-81, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.02.007

MO, B. H.; HE, Z.; CUI, X. M.; HE, Y.; GONG, S. Y. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 144-148, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.06.024

NATALLI, J. F. **Desempenho do Concreto Leve em Seções Mistas**. 2017. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Ouro Preto. 2017.

OLIVEIRA, A. S.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R.; OLIVEIRA, L. F. C.; GOMES, O. F. M. Microstructural characterization of self-healing products in cementitious systems containing crystalline admixture in the short- and long-term. **Cement and Concrete Composites**, v. 126, 2022. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104369

OLIVIA, M.; NIKRAZ, H.; Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. **Materials & Design**, v. 36, p. 191-198, 2012. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.10.036

PALOMO, A.; MONTEIRO, P.; MARTAUZ, P.; BILEK, V.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Hybrid binders: a journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum). **Cement Concrete Research**, v. 124, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105829

PARK, S.; POUR-GHAZ, M. What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 360-370, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073

PELISSER, F.; GUERRINO, E. L.; MENGER, M.; MICHEL, M. D.; LABRINCHA, J. A. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49. P. 547-553, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081

POLAT, B. Y.; UYSAL, M. Bacterial crack healing in metakaolin based geopolymer mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 39, 2021. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102291

PU, S.; ZHU, Z.; SONG, W.; HUO, W.; ZHANG, C. A eco-friendly acid fly ash geopolymer with a higher strength. **Construction and Building Materials**, v. 335, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127450

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemical Materials**, v. 17, p. 3075-3085, 2005. DOI: 10.1021/cm050230i

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2309-2317, 2007. DOI: 10.1016/j.ces.2007.01.027

QURESHI, T. S.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 629-643, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.030

RIAHI, S.; NEMATI, A.; KHODABANDEH, A. R.; BAGHSHAHI, S. The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122223

REDDY, T. C. S.; RAVITHEJA, A. Macro mechanical properties of self-healing concrete with crystalline admixture under different environments. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 10, p. 23-32, 2019. DOI: 10.1016/j.asej.2018.01.005

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; TUTIKIAN, B. F.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; CASCUDO, O.; HELENE, P. **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: Teoria, controle e técnicas de análises e intervenções. 2 ed. Rio de Janeiro: ELSEVIER, 2018.

ROIG-FLORES, M.; PIRRITANO, F.; SERNA, P.; FERRARA, L. Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 447-457, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.196

SCHWAAB, S. **Efeito de cinzas volantes, escória de alto forno e ativadores nas propriedades de cimentos geopoliméricos**. 2019. 191f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville. 2019.

SHEHATA, N.; SAYED, E. T.; ABDELKAREEM, M. A. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. **Science of The Total Environment**, v. 762, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143166

SHEKHAWAT, P. SHARMA, G. SINGH, R. M. Morphology and microstructure of waste material-based geopolymer with fly ash, eggshell powder, and soft soil. **Materials Letters**, v. 334, 133621, 2023. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133621

SIMÃO, L.; FERNANDES, E.; HOTZA, D.; RIBEIRO, M. J.; MONTEDO, O. R. K.; RAUPP-PEREIRA, F. Controlling efflorescence in geopolymers: A new approach. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, 2021. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00740

SINGH, N.B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual**, 2019. Rio de Janeiro: SNIC, 2019.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E.A.B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 566-574, 2012. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.01.005

SULEIMAN, A. R.; NELSON, A. J.; NEHDI, M. L. Visualization and quantification of crack self-healing in cement-based materials incorporating different minerals. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 49-58, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.04.026

TANYILDIZI, H.; ZIADA, M.; UYSAL, M.; GÜNGÖR, N. D.; COŞKUN, A. Comparison of bacteria-based self-healing methods in metakaolin geopolymer mortars. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, 2022. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e00895

TEMUJJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 82-88, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.121

TITTELBOOM, K. V.; BELIE, N. Self-healing in cementitious materials – A review. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2182-2217, 2013. DOI: 10.3390/ma6062182

ULUGÖL, H.; GÜNAL, M. F.; YAMAN, I. O.; YILDIRIM, G.; ŞAHMARAN, M. Effects of self-healing on the microstructure, transport, and electrical properties of 100% construction- and demolition-waste-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 121, 2021. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104081

WANG, X.; FANG, C.; LI, D.; HAN, N.; XING, F. A self-healing cementitious composite with mineral admixtures and built-in carbonate. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 216-229, 2018. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.05.013

WANG, X. F.; YANG, Z. H.; FANG, C.; HAN, N. X.; ZHU, G. M.; TANG, J. N.; XING, F. Evaluation of the mechanical performance recovery of self-healing cementitious materials – its methods and future development: A review. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 400-421, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.117

WANG, H.; WU, H.; XING, Z.; WANG, R.; DAI, S. The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3845, 2021. DOI: 10.3390/ma14143845

WU, B.; MA, X.; DENG, H.; LI, Y.; XIANG, Y.; ZHU, Y. An efficient approach for mitigation of efflorescence in fly ash-based geopolymer mortars under high-low humidity cycles. **Construction and Building Materials**, v. 317, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126159

YANG, J.; TANG, Y.; HE, X.; SU, Y.; ZENG, J.; MA, M.; ZENG, L.; ZHANG, S.; TAN, H.; STRNADEL, B. An efficient approach for sustainable fly ash geopolymer by coupled activation of wet-milling mechanical force and calcium hydroxide, **Journal of Cleaner Production**, v. 372, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133771

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, p. 49-54, 2009. DOI: 10.1016/j.tca.2009.04.002

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1688-1697, 2005. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.042

ZHANG, F.; ZHANG, L.; LIU, M.; MU, C.; LIANG, Y. N.; HU, X. Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, p. 3811-3817, 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.034

ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; MA, X.; REID, A.; WANG, H. Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 165-177, 2018. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010