

UFPA

PPGEC

**Universidade Federal
do Pará**



Mario Henrique Moreira de Moraes

**Estudo de ligante geopolimérico obtido a
partir de metacaulim e escória granulada de
alto forno**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Dissertação orientada pelo Professor Dr. Marcelo de Souza Picanço.
Dissertação coorientada pelo Professor Dr. Alisson Clay Rios da Silva.

Belém – Pará – Brasil
2022

Universidade Federal do Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil



Mario Henrique Moreira de Moraes

**Estudo de ligante geopolimérico obtido a partir de metacaulim e
escória granulada de alto forno**

Dissertação de Mestrado

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço.
Coorientador: Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva.

Belém,
dezembro de 2022.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Mario Henrique Moreira de Moraes.

TÍTULO: Estudo de ligante geopolimérico obtido a partir de metacaulim e escória granulada de alto forno.

GRAU: Mestre. ANO: 2022.

É concedida à Universidade Federal do Pará permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Mario Henrique Moreira de Moraes.

R. Augusto Corrêa, 01, Campus Universitário do Guamá – UFPA.
Laboratório de Engenharia Civil – LEC, Belém, Pará, Brasil.
CEP 66075-110.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

M827e Moraes, Mario Henrique Moreira de.
Estudo de ligante geopolimérico obtido a partir de metacaulim e escória granulada de alto forno / Mario Henrique Moreira de Moraes.
— 2022.
100 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coorientador(a): Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Belém, 2022.

1. Cimento geopolimérico. 2. Resistência mecânica. 3.
Metacaulim. 4. Resíduos industriais. 5. Sustentabilidade. I.
Título.

CDD 624



ESTUDO DE LIGANTE GEOPOLIMÉRICO OBTIDO A PARTIR DE METACAULIM E ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO

AUTOR:

MARIO HENRIQUE MOREIRA DE MORAES

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

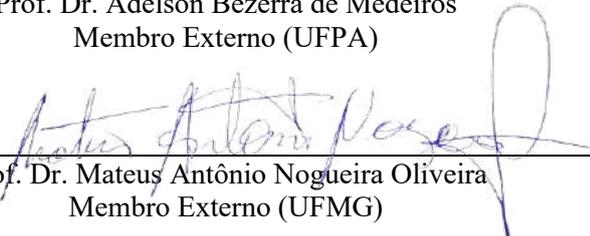
APROVADO EM: 07/12/2022.

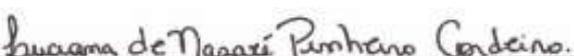
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Orientador (UFPA)


Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva
Coorientador (UFPA)

Prof. Dr. Adelson Bezerra de Medeiros
Membro Externo (UFPA)


Prof. Dr. Mateus Antônio Nogueira Oliveira
Membro Externo (UFMG)


Prof.ª Dr.ª Luciana de Nazaré Pinheiro Cordeiro
Membro Interno (UFPA)

Visto:


Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Marcelo e Roseleide, cujas palavras, ações e intenções jamais falharam em me impulsionar para um futuro próspero.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os segundos de vida, pelos livramentos e por todas as conquistas.

Aos meus avós, Meuze e Maria, por todos os sacrifícios realizados. Por todos os anos cujo afeto, zelo e elucidação me direcionaram com segurança não só para mais esta etapa como para muitas outras ao longo de minha vida.

Aos meus pais, Marcelo e Roseleide, aos meus demais familiares e todas as pessoas que torceram ou me ajudaram de forma direta e indireta.

Aos professores Marcelo Picanço e Alisson Silva por toda as contribuições, esclarecimentos, orientações e sugestões.

Aos professores Deibson Costa e Emerson Rodrigues pela amizade, acolhimento e ajuda na viabilização desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e a todos os laboratórios mencionados ao longo desta pesquisa bem como seus respectivos técnicos, pela viabilização dos ensaios, análises e caracterizações.

Ao doutorando e Eng. Aedjota Matos, por toda a prestatividade, paciência e boa fé. Cujas incontáveis discussões, sugestões e correções desde o início contribuíram de forma crucial para o planejamento, desenvolvimento e estruturação deste trabalho.

Aos discentes Luís Felipe, Diogo Pontes e Lucas Rezende pelos momentos de descontração e parceria durante as disciplinas e procedimentos experimentais. Aos amigos Victor Mafra e Fernanda Penner pelos auxílios e contribuições na etapa de discussão.

Aos amigos de infância Antônio Neto e Lucas Braga, pelos tantos anos de amizade e todo o suporte durante os momentos mais difíceis, por sempre lembrarem que nunca houve outra opção se não a de vencer.

MORAES, M.H. **Estudo de ligante geopolimérico obtido a partir de metacaulim e escória granulada de alto forno**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil, 2022.

RESUMO

Muito se discute sobre a necessidade de materiais cimentícios alternativos ao cimento Portland, que possuam caráter sustentável e propriedades tecnológicas adequadas, que supram a demanda do setor de construção civil e mitiguem as crises ambientais ocasionadas pela indústria, como por exemplo, a alta taxa de emissão de CO₂. Nesse contexto, surgem os ligantes geopoliméricos, materiais que podem ser sintetizados a partir de diferentes precursores sólidos em contato com um ativador alcalino e com emissão de CO₂ próxima a zero, com propriedades mecânicas e de durabilidade compatíveis ou superiores ao do cimento Portland. Dessa forma, o presente estudo se propôs a avaliar o ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim (MK) e escória granulada de alto forno (EAF), com três diferentes concentrações molares de hidróxido de sódio (8, 10 e 12 molar) para o ativador alcalino. Estabeleceu-se três formulações a partir da substituição parcial em massa de MK por EAF, sendo chamadas de G0 (100% MK 0% EAF), G20 (80% MK 20% EAF) e G40 (60% MK 40% EAF). Os precursores sólidos foram caracterizados via DRX, FRX e MEV, as pastas geopoliméricas foram avaliadas no estado fresco quanto a tempo de pega e massa específica, e no estado endurecido a partir de análises físicas, de resistência média à compressão e morfologia da fratura. Os resultados demonstraram que o MK e a EAF utilizados possuem reatividade e composição química adequadas para a síntese geopolimérica, com a presença de cálcio na EAF contribuindo ativamente para a diminuição do tempo de pega e ganho de resistência mecânica das formulações. Teores mais altos de absorção de água demonstraram-se intrinsecamente relacionados a diminuição de resistência mecânica, com a análise da fratura revelando a presença de poros e microporos que favorecem a propagação de trincas. A análise estatística constatou que a interação entre os fatores analisados influenciou de modo significativo nas propriedades dos materiais estudados, com 85,35% ($R^2 = 0,8535$) do modelo obtido sendo apto a explicar a variação de resistência à compressão dos geopolímeros em função dos fatores utilizados na regressão. A formulação G40M12 apresentou o maior valor de resistência à compressão (38,08 MPa), os parâmetros de síntese ideais definidos foram a velocidade de rotação a 150 RPM, a substituição parcial de MK por EAF de 40% e a concentração de NaOH de 12 M. Por fim, a partir da correlação das características avaliadas, verificou-se que os ligantes geopoliméricos desenvolvidos possuem potencial tecnológico como materiais alternativos e de caráter sustentável, com propriedades comparáveis as do cimento Portland.

Palavras-chave: Cimento geopolimérico; Resistência mecânica; Metacaulim; Resíduos Industriais; Sustentabilidade.

MORAES, M.H. **Experimental study of geopolymer binder produced with metakaolin and ground granulated blast furnace slag**. Master's thesis, Master of Science Program in Civil Engineering, Institute of Technology, Federal University of Pará, Belém, Pará, Brazil, 2022.

ABSTRACT

The need for alternative materials to replace Portland cement is a contemporary discussion. Those new and alternative materials must have a sustainable character and good durability to supply the demand of the civil construction sector and mitigate the environmental crises caused by the industry, such as the high emission rate of CO₂. In this context, geopolymeric binders appear as materials produced by different solid precursors in contact with an alkaline activator, with zero CO₂ emission and mechanical properties and durability compatible or superior to that of Portland cement. Thus, this study aimed to evaluate the geopolymeric binder obtained from the combination of metakaolin (MK) and ground granulated blast furnace slag (GGBFS) with three different molar concentrations of sodium hydroxide (8, 10, and 12 M) for the alkaline activator. Dosages were established from the partial mass substitution of MK by GGBFS, coded as G0 (100% MK 0% EAF), G20 (80% MK 20% EAF), and G40 (60% MK 40% EAF). XRD, XRF, and SEM analyses were conducted for solid precursors. Geopolymer pastes properties were evaluated in the fresh state regarding setting time and in the hardened state based on physical tests, average compressive strength, and fracture morphology. Results showed that the MK and the GGBFS have adequate reactivity and chemical composition for the geopolymer synthesis, with the presence of calcium in the GGBFS actively contributing to the reduction of the setting time and gain of mechanical resistance of the dosages. As for the hardened state, higher levels of water absorption are intrinsically related to a decrease in mechanical strength, with fracture analysis revealing the presence of pores and micropores that favor the propagation of cracks. Statistical analysis found that the interaction between the analyzed factors significantly influenced the properties of the materials, with 85.35% ($R^2 = 0.8535$) of the model being able to explain the variation in compressive strength of geopolymers as a function of the factors used in the regression, limited to the chosen range of variables. The G40M12 formulation showed the highest compressive strength value (38.08 MPa) and the ideal synthesis parameters defined were the rotational frequency at 150 RPM, a partial replacement of MK by GGBFS of 40%, and the NaOH concentration of 12 M. Finally, from the correlation of the evaluated characteristics, the developed geopolymeric binders showed technological potential as alternative and sustainable materials, with properties comparable to those of Portland cement.

Keywords: Geopolymer cement; Compressive strength; Metakaolin; Solid Wastes; Sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mecanismo de geopolimerização.....	21
Figura 2 – Razões Si:Al e Estruturas S, PSS e PSDS.....	24
Figura 3 – Estruturas de poli(sialato) e poli(sialato-sixolo) relacionadas.....	25
Figura 4 – Desidroxilação de estrutura de poli(sialato-siloxo) e estrutura tridimensional.....	25
Figura 5 – Fluxograma do mecanismo geral do processo de geopolimerização.....	27
Figura 6 – Mecanismo de ligação para cátions de metais pesados.....	28
Figura 7 – Inter-relações entre estudos, ensaios, características, materiais e propriedades realizados em cimentos e concretos geopoliméricos.....	31
Figura 8 – Difrátogramas para relações silício-alumínio entre 1 e 1,5.....	33
Figura 9 – Diagrama ternário da composição química de precursores sólidos.....	36
Figura 10 – Representação da estrutura do argilomineral caulinita.....	38
Figura 11 – Micrografia obtida para um metacaulim calcinado a 800 °C, ampliação de 5.000x.....	39
Figura 12 – Formação da escória de alto-forno durante a obtenção do ferro gusa.....	41
Figura 13 – Micrografia obtida para a escória de alto forno a partir de uma ampliação de 50.000x.....	42
Figura 14 – Representação do diagrama da fase vítrea da EAF.....	43
Figura 15 – Representação da geopolimerização da EAF com um ativador de NaOH.....	44
Figura 16 – Diagrama tridimensional da evolução da microestrutura da EAF em meio alcalino.....	44
Figura 17 – Microestrutura geopolímeros sintetizados com diferentes ativadores alcalinos.....	46
Figura 18 – Picos exotérmicos para a geopolimerização de metacaulim com NAOH.....	48
Figura 19 – Mecanismo de reação da metacaulinita com o hidróxido de sódio.....	49
Figura 20 – (a) mufla utilizada para calcinação do caulim a 850° C (b) cadinho refratário utilizado.....	51

Figura 21 – Fluxograma do planejamento adotado.....	53
Figura 22 – Gráfico do planejamento estatístico adotado.....	55
Figura 23 – Fluxograma do processo de síntese das pastas geopoliméricas.....	56
Figura 24 – Difratoograma obtido para o caulim e metacaulim utilizado.....	61
Figura 25 – Difratoograma obtido para a escória granulada de alto forno.....	62
Figura 26 – Morfologia das partículas de (a) caulim e (b) metacaulim, com ampliações respectivas de 1500x e 1800x.....	64
Figura 27 – Morfologia das partículas de escória granulada de alto forno com ampliações respectivas de (a) 1500x e (b) 1800x.....	65
Figura 28 – Aspecto de corpos de prova obtidos a partir do metacaulim.....	68
Figura 29 – Resultados de início e fim de pega para os geopolímeros desenvolvidos.....	69
Figura 30 – Resultados de resistência média a compressão para os geopolímeros desenvolvidos.....	74
Figura 31 - Correlação entre a absorção de água e a resistência média à compressão dos geopolímeros em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH.....	75
Figura 32 - Correlação entre o tempo de início de pega e a resistência média à compressão em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH.....	76
Figura 33 - Morfologia da região da fratura da formulação G0M8 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x.....	77
Figura 34 - Morfologia da região da fratura da formulação G40M12 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x.....	78
Figura 35 – Influência da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH na resistência à compressão dos geopolímeros aos 7 dias de cura em temperatura ambiente.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – <i>Timeline</i> de alguns dos principais estudos conduzidos na área de materiais geopoliméricos e álcali-ativados com seus respectivos resultados.....	22
Tabela 2 – Principais parâmetros de influência durante o processo de geopolimerização.....	29
Tabela 3 – Autores que avaliaram diferentes potenciais de aplicação de materiais geopoliméricos na área de construção civil.....	34
Tabela 4 – Relações de resistência à compressão de materiais geopoliméricos com resíduos....	36
Tabela 5 – propriedades e especificações do hidróxido de sódio comercial utilizado.....	53
Tabela 6 – Códigos adotados para cada formulação e molaridade desenvolvida.....	54
Tabela 7 – composição de óxidos e elementos obtida para o caulim comercial e metacaulim (850 °C) por meio da técnica de FRX.....	63
Tabela 8 - Resultados para a massa específica das pastas geopoliméricas.....	71
Tabela 9 - Resultados para os ensaios físicos no estado endurecido.....	72
Tabela 10 – Resultados da análise estatística.....	80

LISTA DE SÍMBOLOS

AA	Absorção de Água
I_v	Índice de Vazios
M_{ep}	Massa Específica da Pasta
M_i	Massa Imersa
M_o	Massa do Molde Vazio
M_s	Massa Seca
M_{sat}	Massa Saturada
ρ_r	Massa Específica Real
v	Volume do Molde
P_1	Parâmetro de Síntese 1
P_2	Parâmetro de Síntese 2
P_3	Parâmetro de Síntese 3
R^2	Coefficiente de Determinação
G0M8 / G0M10 / G0M12	Geopolímeros sem substituição parcial para três diferentes molaridades
G20M8 / G20M10 / G20M12	Geopolímeros com 20% de substituição parcial para três diferentes molaridades
G40M8 / G40M10 / G40M12	Geopolímeros com 40% de substituição parcial para três diferentes molaridades

LISTA DE ABREVIATURAS

MK	Metacaulim
EAF	Escória Granulada de Alto Forno
CCA	Cinza de Casca de Arroz
CV	Cinzas Volantes
RB	Resíduo de Bauxita
RVP	Resíduo de Vidro em Pó
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
FEMAT	Faculdade de Engenharia de Materiais
GPMCOMP	Grupo de Pesquisa em Materiais Compósitos
IGE	Instituto de Geociências
LAMAC	Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos
LAMPS	Laboratório de Materiais Porosos e Sintetizados
LAPTEC	Laboratório de Práticas Tecnológicas
LEQ	Laboratório de Engenharia Química
USIMAT	Usina de Materiais
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UNIFESSPA	Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 JUSTIFICATIVA.....	16
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo geral.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	18
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 MATERIAIS LIGANTES.....	19
2.2 GEOPOLÍMEROS.....	20
2.2.1 Estrutura e principais propriedades.....	23
2.2.2 Geopolimerização e parâmetros de influência.....	26
2.2.3 Cimento Geopolimérico.....	29
2.2.4 Aplicações de materiais geopoliméricos.....	33
2.2.5 Precursores sólidos.....	35
2.2.5.1 Metacaulim.....	38
2.2.5.2 Escória de Granulada de Alto Forno.....	41
2.2.6 Ativador Alcalino.....	45
2.2.6.1 Hidróxido de Sódio.....	47
2.2.6.2 Silicato de Sódio.....	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 MATERIAIS.....	51
3.1.1 Metacaulim.....	51
3.1.2 Escória Granulada de Alto Forno.....	52
3.1.3 Ativador Alcalino.....	52
3.2 MÉTODOS.....	53
3.2.1 Planejamento Experimental.....	53

3.2.2 Síntese dos Geopolímeros.....	55
3.3.3 Caracterizações Mineralógica, Química e Morfológica.....	57
3.3.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	57
3.3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	58
3.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.3.4 Caracterizações Físicas.....	58
3.3.4.1 Tempo de Pega.....	58
3.3.4.2 Massa Específica da pasta.....	59
3.3.4.3 Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica Real.....	59
3.3.5 Resistência à compressão.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES SÓLIDOS.....	61
4.1.1 Caracterização Mineralógica (DRX).....	61
4.1.2 Caracterização Química (FRX).....	63
4.1.3 Morfologia das partículas.....	64
4.2 TESTE DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE.....	66
4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS NO ESTADO FRESCO.....	69
4.3.1 Tempo de pega.....	69
4.3.2 Massa específica da pasta.....	70
4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS NO ESTADO ENDURECIDO.....	72
4.5 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	73
4.5.1 Ensaio de compressão axial.....	73
4.5.2 Análise Morfológica da Fratura.....	77
4.5.3 Análise Estatística.....	80
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira é alvo de críticas há décadas por ambientalistas e diversos membros da comunidade científica, que constantemente alertam sobre o dispêndio energético durante para a produção do cimento Portland, cujo processamento das matérias primas contribui ativamente para a emissão de CO₂ e o agravamento de crises ambientais como o efeito estufa e o aquecimento global (WIDAYANTI *et al.*, 2018; SAMANTASINGHAR e SINGH, 2019; KALOMBE *et al.*, 2020).

Tais crises implicam no estudo de alternativas para o cimento Portland, com a imprescindibilidade de se obter novos produtos com propriedades tecnológicas adequadas no que tange o desenvolvimento de novos materiais utilizados em construção de civil, como é o caso dos cimentos álcali-ativados e geopolímeros (DAWCZYNSKI *et al.*, 2017; CONG e CHANG, 2021).

Os geopolímeros são uma classe de materiais cunhada nos anos de 1980 e amplamente estudada pelo cientista francês Joseph Davidovits, cuja obtenção pode se dar a partir de um precursor sólido utilizado como fonte de aluminossilicatos que reage com um ativador alcalino para configurar uma reação de policondensação (DAVIDOVITS, 2013; DAVIDOVITS, 2020; DOURI *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2018). Tal reação é denominada geopolimerização e gera um material com estrutura de predominância amorfa, com propriedades de resistência mecânica e térmica similares ou superiores ao do concreto convencional de cimento Portland (REDDY *et al.*, 2016; CÂNDIDO *et al.*, 2018).

Apesar da definição e das primeiras patentes sobre geopolímeros serem consolidadas por Davidovits, desde a década de 1950 cientistas como Glukhovsky e Kryvenko investigavam o desenvolvimento de cimentos álcali-ativados, que embora se diferenciem de materiais geopoliméricos por definição, ainda sim estão amplamente relacionados (GLUKHOVSKY, 1967; SOUSA, 2020).

Em relação às matérias primas que podem ser utilizadas para a obtenção dos geopolímeros, uma gama de compostos de origem natural e industrial podem ser utilizados como fonte de aluminossilicatos e cálcio: metacaulim (SOUSA, 2020; PORTO, 2019), cinzas volantes (WIDAYANTI *et al.*, 2018; ZENG e WANG, 2016; KHAN *et al.*, 2016, NGUYEN *et al.*, 2021), escória de alto forno (CÂNDIDO *et al.*, 2018; SITARZ *et al.*, 2020; DAS e SHRIVASTAVA, 2020), cinza de casca de arroz (EMDADI *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2021),

sílica ativa (BLASH e LAKSHMI, 2016; HUEY LI *et al.*, 2021), lodo de estação de tratamento de água (JESUS, 2020) etc. Dentre os precursores sólidos mencionados, o metacaulim pode ser obtido a partir da calcinação do argilomineral caulinita presente no caulim, cuja proeminência de jazidas na Região Amazônica propicia seu beneficiamento (RIBEIRO *et al.*, 2019).

Apesar do metacaulim ser uma das fontes mais utilizadas para obtenção dos geopolímeros, muito ainda é desconhecido sobre o efeito de diferentes parâmetros de síntese sobre as propriedades mecânicas exibidas pelo material e, apesar de ser uma matéria prima de abundante incidência natural, sua quantidade não é suficiente para suprir a cadeia produtiva (ALBIDAH *et al.*, 2021; KIM e LEE, 2020). Dessa forma, a investigação da utilização de outros resíduos industriais como por exemplo a utilização de subprodutos siderúrgicos em diferentes combinações de matérias primas é proeminente na literatura.

Rios *et al.* (2016) e Morsy *et al.* (2022) elucidam em seus estudos que a escória granulada de alto forno, um resíduo gerado durante a fabricação do ferro gusa e extremamente nocivo a saúde humana e ambiental. A viabilidade de utilização da escória granulada de alto forno na síntese geopolimérica é oriunda no fato de sua ativação consistir na formação de um gel hidratado de cálcio e aluminossilicato (C-A-S-H), semelhante ao gel obtido para o cimento Portland tradicional, porém com menor proporção de CaO/SiO_2 (SAFI, 2019; HUMAD *et al.*, 2019).

Destarte, apresenta-se tanto a viabilidade de utilização no que tange o processo de síntese materiais geopoliméricos e diferentes combinações de matérias primas, quanto em relação ao potencial de desenvolvimento sustentável a partir do aproveitamento do resíduo para desenvolvimento de novos materiais.

1.1 JUSTIFICATIVA

Para cada tonelada de clínquer utilizado na fabricação do cimento Portland liberam-se cerca de 579 kg e 390 kg de CO_2 oriundos tanto do processo de calcinação quanto da queima de combustíveis fósseis, apesar da eficiência do processo empregado (MASTALI *et al.*, 2018).

Todos os anos, cerca de 3,4 bilhões de toneladas de cimento são produzidas, com 50 bilhões de toneladas de concreto e outros produtos cimentícios gerados, com a indústria do cimento representando 5% a 10% da emissão mundial antropogênica de dióxido de carbono

contribuinte para o efeito estufa, bem como o consumo de aproximadamente 1,5 bilhão GJ anualmente, representando 14% do uso total de energia global da divisão industrial (NGUYEN *et al.*, 2018; ALSALMAN *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2022).

De acordo com Nedi e Yassine (2020) e com a Organização Meteorológica Mundial (OMM), a temperatura média global aumentou cerca de 0,85 graus Celsius do ano de 1880 a 2012 e pode chegar a um aumento de até 5 graus Celsius até o final do século, resultando em níveis mais altos do mar (24 a 30 cm até 2065) devido ao derretimento do gelo do Ártico, bem como o agravamento de eventos climáticos mais extremos, causando maiores danos e prejuízos a infraestrutura civil e automaticamente a fauna e flora ambiental.

A concentração de CO₂ está no pico mais alto em 650 mil anos, atingindo atualmente 411 ppm, enquanto até o século IX essa concentração atmosférica era de penas cerca de 280 ppm. A emissão de dióxido de carbono aumentou principalmente devido à combustão de combustíveis fósseis durante os diversos processos industriais e setor da construção civil, e em menor escala com a popularização de diferentes meios de transporte, setor da agricultura, dentre outros fatores (NEHDI e YASSINE, 2020).

Tendo os dados anteriores em vista, diversas tentativas foram relatadas para encontrar bons materiais ligantes alternativos ao cimento Portland capazes não somente de alcançar alta resistência mecânica e características de durabilidade, mas ao mesmo tempo reduzir os efeitos negativos da emissão de CO₂ no meio ambiente (CANDIDO *et al.*, 2018).

Como resultado de tais tentativas, os crescentes estudos de cimentos e concretos geopoliméricos tornaram-nos materiais promissores para serem utilizados no setor de construção civil. Além de apresentam propriedades tecnológicas e de versatilidade iguais ou superiores ao cimento Portland, reduzem consideravelmente a emissão de gases nocivos, constituindo um fator crucial para o desenvolvimento de materiais cimentícios alternativos de caráter sustentável (ELYAMANY *et al.*, 2018; SINGH e MIDDENDORF, 2020; RAJAN e KATHIRVEL, 2021).

De forma análoga, o estudo da utilização do metacaulim em conjunto com a escória granulada de alto forno para síntese de geopolímeros justifica-se não somente pelos aspectos de sustentabilidade e mitigação dos impactos ambientais, mas também pelo desenvolvimento e exploração dos potenciais tecnológico e econômico de novos materiais e combinações de matérias-primas, dado o contexto atual de baixa quantidade de materiais alternativos no que tange o abastecimento da cadeia produtiva da construção civil.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim e escória granulada de alto forno.

1.2.2 Objetivos específicos

– Determinar os parâmetros de síntese ideais utilizando metacaulim e substituições parciais de escória granulada de alto forno em formulações em massa de 0%, 20% e 40% e molaridades de ativador de 8, 10 e 12 M.

– Estudar a pasta geopolimérica no estado fresco através das características de tempo de pega e no estado endurecido através de ensaios físicos de absorção de água, índice de vazios e massa específica real.

– Avaliar o comportamento mecânico (resistência à compressão) e microestrutural (análise morfológica da fratura) das pastas geopoliméricas no estado endurecido.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A Seção 1 deste trabalho trata sobre a introdução do assunto estudado, a justificativa da escolha e da relevância do tema, bem como os objetivos propostos. A seção 2 compila e discorre sobre o estado da arte relacionado aos materiais geopoliméricos, demonstrando os principais estudos e contribuições disponíveis na literatura, a fim de criar as bases teóricas necessárias para a comparação e discussão das hipóteses levantadas durante a etapa experimental.

A seção 3 elucida a metodologia no qual os procedimentos experimentais foram planejados e executados, com as principais técnicas, normas e configurações empregadas para cada ensaio, subdividido em materiais e métodos.

A seção 4 apresenta e aprofunda a discussão em cima dos resultados observados e dados levantados, comparando com os estudos presentes na literatura afim de corroborar e/ou justificar o comportamento químico, físico e mecânico dos precursores utilizados e geopolímeros obtidos. Por fim, a seção 5 encerra o trabalho resumizando as principais observações realizadas na etapa anterior de discussão e propõe sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS LIGANTES

As discussões sobre o desenvolvimento sustentável estão cada vez mais pertinentes na sociedade em razão das mudanças de paradigma em relação as diversas questões ambientais. De acordo com Coppola *et al.* (2018), a sustentabilidade na construção civil pode ser alcançada por três caminhos diferentes: a partir da redução no consumo de energia bruta, através da redução das emissões poluentes e através da diminuição do consumo de recursos naturais não renováveis.

Para alcançar tais diminuições diferentes estratégias podem ser utilizadas, desde a utilização de combustíveis e matérias-primas alternativas para reduzir as emissões de CO₂ durante a produção do cimento Portland (NAQI e JEONG, 2019; CHATTERJEE e TONGO, 2019; MEHRPANAHI *et al.*, 2020) ou até a substituição do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares de baixo carbono (ZHAO *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2021).

O desenvolvimento de materiais ligantes alternativos como os cimentos de sulfoaluminato de cálcio (TAN *et al.*, 2020; YOON *et al.*, 2021), os álcali-ativados (SUN *et al.*, 2018; AWOYERA e ADESINA, 2019;) e os geopolímeros (PEREIRA *et al.*, 2018; RAJAN e KATHIRVEL, 2020; RIOS *et al.*, 2022;) apresentam-se, ainda, como possibilidades factíveis ao cimento Portland tradicionalmente utilizado.

No contexto da Engenharia Civil, um material ligante ou aglomerante é tido como agente de ligação que mantém aglutinado outros compostos, de forma a criar uma coesão química e mecânica entre as frações que compõem o material resultante (FEDIUK *et al.*, 2018; KANKARIYA e GANDHE, 2020). Apesar dos avanços tecnológicos na investigação de novos materiais estruturais e alternativos, o concreto ainda desempenha um papel central na indústria da construção, com o protagonismo voltado ao cimento Portland como principal ligante utilizado (BIERNACKI *et al.*, 2017; BAUER, 2019; COSTA e RIBEIRO, 2020).

A expressividade de utilização do cimento Portland é tão notável que o mesmo pode ser considerado como o produto manufaturado pela humanidade mais utilizado no planeta, bem como a substância mais consumida depois da água (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2021).

2.2 GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos tipicamente constituídos de aluminossilicatos que formam redes de longo alcance, predominantemente amorfas e ligadas covalentemente (DAVIDOVITS, 2020; WONG, 2022) e são reconhecidos como um aglomerante de terceira geração depois da cal, do gesso e do cimento Portland convencional (GRUPTA e GAJGHATE, 2022).

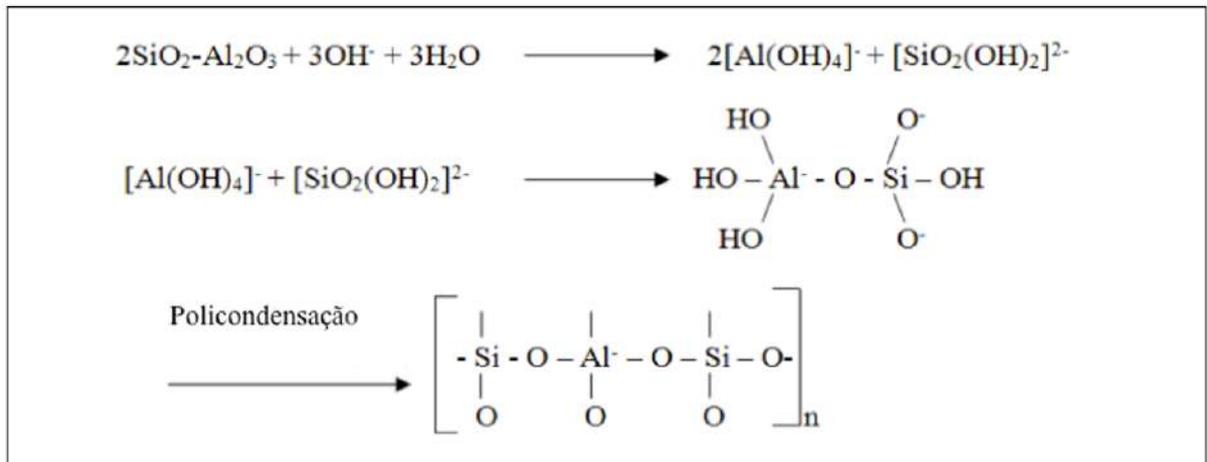
Os polímeros inorgânicos são obtidos via um processo sol-gel, as reações sol-gel têm sido amplamente utilizadas na preparação de materiais inorgânicos, como em materiais vítreos e cerâmicas, sendo uma das rotas mais comuns para a preparação *in situ* de redes híbridas e amorfas, a baixas temperaturas (ADNAN *et al.*, 2018; DENG *et al.*, 2021). Assim, as cadeias poliméricas crescem e se conectam através do processo de gelificação formando uma rede que ocupa todo o volume (BRITO *et al.*, 2018).

Tais materiais podem ser sintetizados, ainda, a partir de aluminossilicatos reativos naturais ou resíduos inorgânicos com um ativador alcalino sob condições altamente alcalinas, geralmente à temperatura ambiente, com emissão de CO₂ cerca de 80% menor do que durante a produção do cimento Portland comum (BALO *et al.*, 2018).

Uma variedade de materiais de resíduos sólidos industriais como as cinzas volantes, escórias metalúrgicas e outros resíduos de mineração e agrícolas também tem sido utilizado na produção de geopolímeros (GUO *et al.*, 2017; ALMUTAIRI, 2021). A reação desses materiais, denominados de precursores sólidos, é dependente de suas propriedades químicas e físicas, como granulometria, composição da fase vítrea e de fases mineralógicas (GANESH e MUTHUKANNAN, 2020).

A Figura 1 exibe três etapas básicas para a chamada reação de geopolimerização, onde a fonte de aluminossilicato ao entrar em contato com um ativador alcalino dá início a formação de uma cadeia geopolimérica a partir de um mecanismo de policondensação.

Figura 1 – Mecanismo de geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Komnitsas (2007) e Aziz *et al.* (2016).

Os ativadores alcalinos convencionais usados em sistemas geopoliméricos são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio (Na₂SiO₃) e silicato de potássio (K₂SiO₃) (ALMUTAIRI, 2021).

Comparado ao NaOH, o KOH exibe maior alcalinidade, no entanto, foi relatado que o NaOH adquire maior eficiência para dissolver monômeros de silicato e aluminato nos precursores de aluminossilicato, resultando em maiores reatividades e favorecendo sua escolha como principal constituinte do ativador alcalino (DUXSON, 2007; RAHIM *et al.*, 2014; SORE *et al.*, 2020; MOUSAVINEJAD e SAMMAK, 2022).

Em relação aos aspectos históricos que envolvem o estudo e desenvolvimento dos materiais geopoliméricos, na década de oitenta Joseph Davidovits apresentou seus primeiros resultados analíticos realizados em pedras piramidais genuínas, afirmou que os antigos egípcios sabiam, de forma empírica, como gerar uma reação geopolimérica na fabricação de blocos de calcário (DAVIDOVITS, 1986; DAVIDOVITS, 2020). O cientista ucraniano Viktor Glukhovsky endossou a pesquisa de Davidovits durante a Primeira Conferência Internacional relacionada a cimentos e concretos alcalinos, realizada em Kiev no início dos anos noventa e, mais tarde, vários cientistas de materiais e engenheiros civis e químicos iniciaram seus próprios estudos arqueológicos, tecnológicos e de aplicabilidade (TÚNYI e EL-HEMALY, 2012; DAVIDOVITS e HUAMAN, 2019).

Embora apenas as contribuições de Victor Glukhovsky e Joseph Davidovits sejam as geralmente destacadas por conta do seu caráter pioneiro, outros pesquisadores contribuíram consideravelmente para o entendimento de diferentes mecanismos de materiais

geopoliméricos e álcali-ativados. A Tabela 1 apresenta as principais contribuições de diversos pesquisadores para o desenvolvimento da ciência das reações de ativação alcalina.

Tabela 1 – *Timeline* de alguns dos principais estudos conduzidos na área de materiais geopoliméricos e álcali-ativados com seus respectivos resultados.

ANO	AUTORES	CONTRIBUIÇÃO DA PESQUISA
1939	FERET	Utilização de escória no cimento
1940	PURDON	Combinação de escória com soluções alcalinas
1959	GLUKHOVSKY	Base teórica e desenvolvimento de soluções alcalinas em cimento
1965	GLUKHOVSKY	Primeiro material chamado de cimento alcalino
1979	DAVIDOVITS	Criação e utilização do termo geopolímero
1983	FORSS	Estudo de cimentos com escória alcalina e aditivos superplastificantes
1985	DAVIDOVITS e SAWYER	Criação da patente de um cimento com composição química similar ao material utilizado na construção das antigas pirâmides do Egito
1986	KRIVENKO	Definição do composto $M_2O-MO-SiO_2-H_2O$
1986	MALOLEPSY e PETRI	Ativação de escórias sintéticas
1986	MALEK <i>et al.</i>	Aplicação de resíduos radioativos em cimentos ativados com escória
1987	DAVIDOVITS	Comparação entre cimentos antigos e modernos
1989	DEJA e MALOLEPSY	Comprovação da resistência a cloretos de materiais álcali-ativados
1989	KAUSHAK <i>et al.</i>	Incorporação de resíduos nucleares em materiais álcali-ativados
1989	MAJUNDAR <i>et al.</i>	Ativação $C_{12}A_7$ de escórias
1989	TALLING e BRANDSTETR	Ativação alcalina de escória
1990	WU <i>et al.</i>	Obtenção de cimento através da ativação alcalina de escória
1991	ROY <i>et al.</i>	Desenvolvimento de cimento alcalino de pega rápida
1992	ROY e SILSBEE	Publicação do artigo de revisão “ <i>alkaline activated cements: an overview</i> ”
1992	PALOMO e GLASSER	Ativação do metacaulim
1995	KRIVENKO	Estudo das propriedades dos cimentos alcalinos
1994	DAVIDOVITS	Definição da estrutura dos geopolímeros através dos polissialatos
1995	WANG e SCRIVENER	Descoberta e estudo da microestrutura de materiais álcali-ativados

1999	PALOMO	Publicação do artigo “ <i>alkaline activation of fly ash: the cement of the future</i> ”
2006	KRIVENDO, ROY e SHI	Publicação do primeiro livro sobre ativações alcalinas
2007	PROVIS e DEVENTER	Definição da cinética da reação de álcali-ativação
2011	HABERT <i>et al.</i>	Avaliação Ambiental e do ciclo de vida de concretos geopoliméricos
2013	AUSTRALIA	Construção de uma ponte com tecnologia patenteada de concreto geopolimérico: “E-Crete”
2016	DAVIDOVITS	Estudo de depósitos e monumentos utilizados por civilizações pré-colombianas na Bolívia e no Peru
2019	DAVIDOVITS	Caraterização de monumentos pré-colombianos em Pumapunk-Tiwanaku na Bolívia

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

Observa-se que, inicialmente, os pesquisadores se preocuparam em caracterizar materiais de construção extraídos de monumentos antigos, como as pirâmides egípcias estudadas por Davidovits e Sawyer (1985), provando que os materiais utilizados nestes importantes monumentos foram obtidos através de processos de ativação alcalina.

Com a progressão das pesquisas da área, estudos de ativação alcalina realizados por Roy *et al.* (1991), Palomo e Glasser (1992) e Krivenko (1994) foram realizados e, apesar de obterem resultados importantes, ainda não conseguiram explicar completamente os mecanismos das reações ativadas por álcalis, até que em 1994, Davidovits apresenta uma análise complexa sobre a microestrutura de geopolímeros através das chamadas redes de polissialatos, dentre outras descobertas futuras, mantendo-se ativo e ainda publicando seus estudos atualmente (MARVILA *et al.*, 2021).

2.2.1 Estrutura e principais propriedades

A estrutura dos geopolímeros consiste em uma estrutura polimérica Si–O–Al onde cadeias de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ com átomos de oxigênio adjacentes formam uma rede tridimensional e, paralelamente, água quimicamente ligada e cátions metálicos de elementos como sódio, potássio, lítio ou cálcio estabilizam a estrutura (KOLEZYNSLKI *et al.*, 2018).

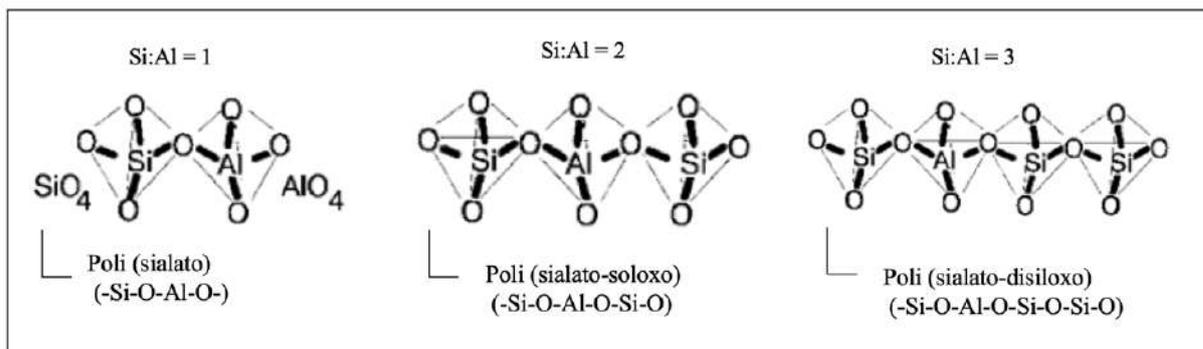
A principal distinção da estrutura geopolimérica é na sua característica amorfa à temperatura ambiente, criando uma separação por exemplo do grupo dos materiais zeolíticos.

Conseqüentemente, a estrutura de um material geopolimérico é muito complexa e densa, com estrutura, composição e morfologia variáveis e de difícil investigação e descrição (KOLEZYNSKI *et al.*, 2018). Nas suas pesquisas, Joseph Davidovits relatou que a estrutura geral e a fórmula empírica da composição do geopolímero estudado por ele poderia ser representada como a relação $Mn[-(SiO_2)_zAlO_2]n \cdot H_2O$ (DAVIDOVITS, 1991), onde M é cátion alcalino tal como Na ou K, n é o grau de polimerização e z é a razão molar de silício para alumínio, essa chamada posteriormente de razão de Davidovits (GUO *et al.*, 2017).

Devido o átomo de alumínio conectado a quatro átomos de oxigênio no sistema, é gerado uma carga negativa na estrutura geopolimérica, cujos demais átomos de metal alcalino no sistema desempenham um papel de carga de equilíbrio (REN *et al.*, 2020). A estrutura macromolecular final contém principalmente ligações iônicas e covalentes, complementadas por forças de Van der Waals para formar uma microestrutura semelhante a um novelo (REN *et al.*, 2020).

De acordo com a razão silício/alumínio do produto da reação, Davidovits divide geopolímeros em: tipo S (-Si-O-Al-), tipo PSS (-Si-O-Al-O-Si-) e tipo PSDS (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-), observados na Figura 2.

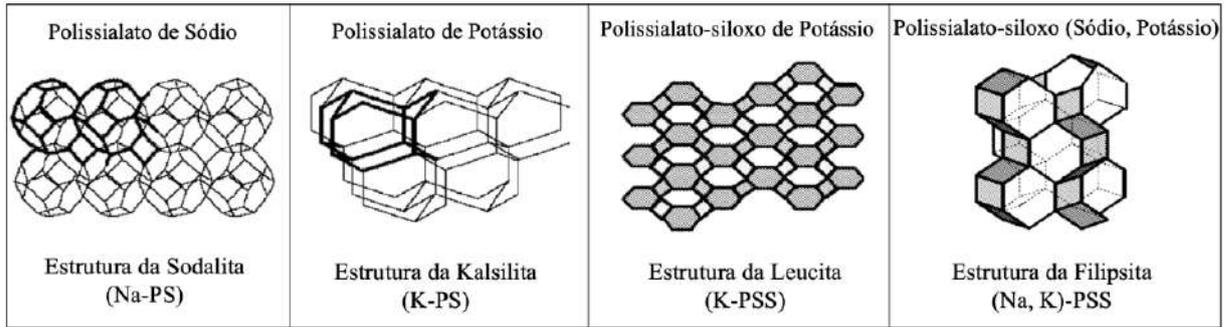
Figura 2 – Razões Si:Al e Estruturas S, PSS e PSDS.



Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

Vários tipos dominantes de estruturas obtidas da reação trarão características e propriedades diferentes aos materiais geopoliméricos sintetizados (LIEW *et al.*, 2016; DAVIDOVITS, 2020). A Figura 3 demonstra outras configurações apresentadas por Davidovits.

Figura 3 – Estruturas de poli(sialato) e poli(sialato-siloxo) relacionadas.

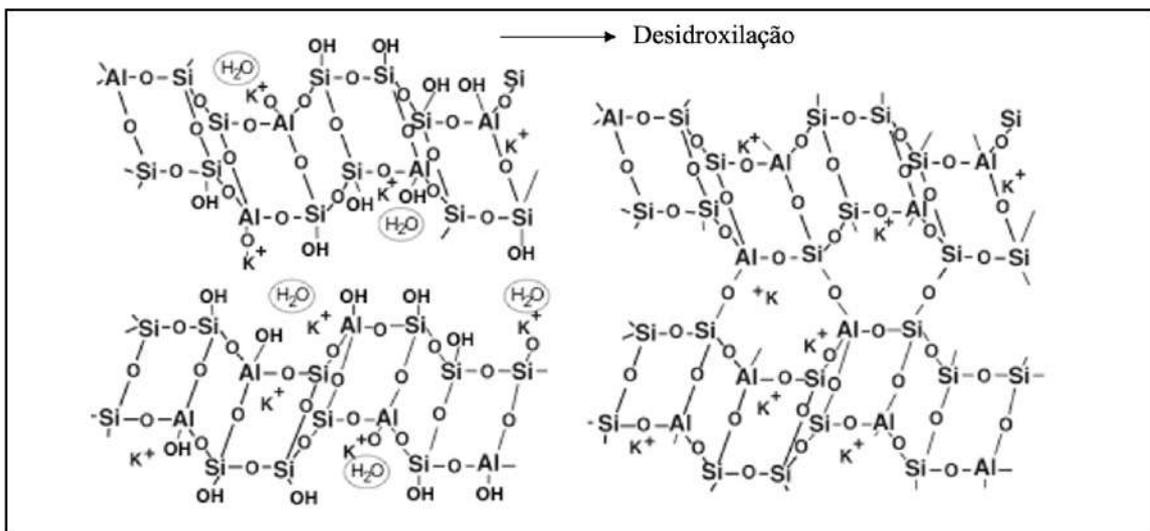


Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

Em 1994, Davidovits apresentou uma estrutura teórica para K-poli(sialato-siloxo) (K)-(Si-O-Al-O-Si-O) que era consistente com os espectros de RMN obtidos. A ausência de água na estrutura é justificada porque ele se concentrou apenas na relação entre os átomos de silício, alumínio, sódio e potássio. A água está presente apenas em temperaturas abaixo de 200 °C, essencialmente na forma de grupos -OH, ressaltando que várias aplicações industriais e comerciais de geopolímeros funcionam em temperaturas entre 200 °C e 1400 °C, ou seja, em temperaturas acima da desidroxilação (DAVIDOVITS, 1994) .

No entanto, os cientistas que trabalham em aplicações de baixa temperatura, como cimentos e gerenciamento de resíduos, tentaram identificar a hidratação dos cátions e as moléculas de água (ROWLES, 2004; ZHANG *et al.*, 2010; KAEWMEE *et al.*, 2021). A Figura 4 mostra um modelo de geopolímero incompletamente reagido que envolve grupos Si-OH livres que mais tarde com o tempo ou com a temperatura policondensam com Al-O-K oposto, em ligações Si-O-Al-O.

Figura 4 – Desidroxilação de estrutura de poli(sialato-siloxo) e estrutura tridimensional.



Fonte: Adaptado de Davidovits (1994).

A água liberada por essa reação pode ser inteiramente removida ou permanecer nos poros associada à estrutura de forma semelhante à água e em estruturas zeolíticas. Após a desidroxilação, geralmente acima de 250 °C, a cadeia geopolimérica torna-se cada vez mais cristalina e, acima de 500-1000 °C, a depender da natureza do cátion alcalino presente, cristalizam e têm difração de Raios-X padrões e estruturas idênticas aos seus análogos geológicos (DAVIDOVITS, 1994).

No que tange as propriedades dos geopolímeros, são fortemente dependentes dos parâmetros de síntese como a razão de aluminossilicatos, tipos e origens, concentração e proporção da solução de ativador alcalino e ainda as condições de cura do material (DAVIDOVITS, 1994). De acordo Jaya *et al.* (2020) esses fatores determinam a capacidade de dissolução, cinética da reação de geopolimerização, a viscosidade da pasta obtida, a compactidade do material final e, posteriormente, diferenças na condutividade térmica e no desempenho mecânico do geopolímero.

Dentre as diferentes propriedades, uma das mais estudadas a respeito de cimentos, concretos e materiais ligantes, é a capacidade de resistência a compressão do produto obtido (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A resistência à compressão é uma indicação da capacidade de resistência de um material de construção, seja uma peça ou superfície, quando submetido a um esforço compressivo (CALLISTER, 2020).

Uma extensa parte dos trabalhos e estudos desenvolvidos sobre geopolímeros consiste na investigação sobre a relação da resistência a compressão, medida em MPa, com parâmetros de síntese como o tempo de mistura, temperatura, composição química, os precursores sólidos e as soluções ativadoras, discussões observadas em trabalhos como os de Nuaklong *et al.* (2020), Tayeh *et al.* (2021), Rios *et al.* (2016; 2022), Shilar *et al.* (2022).

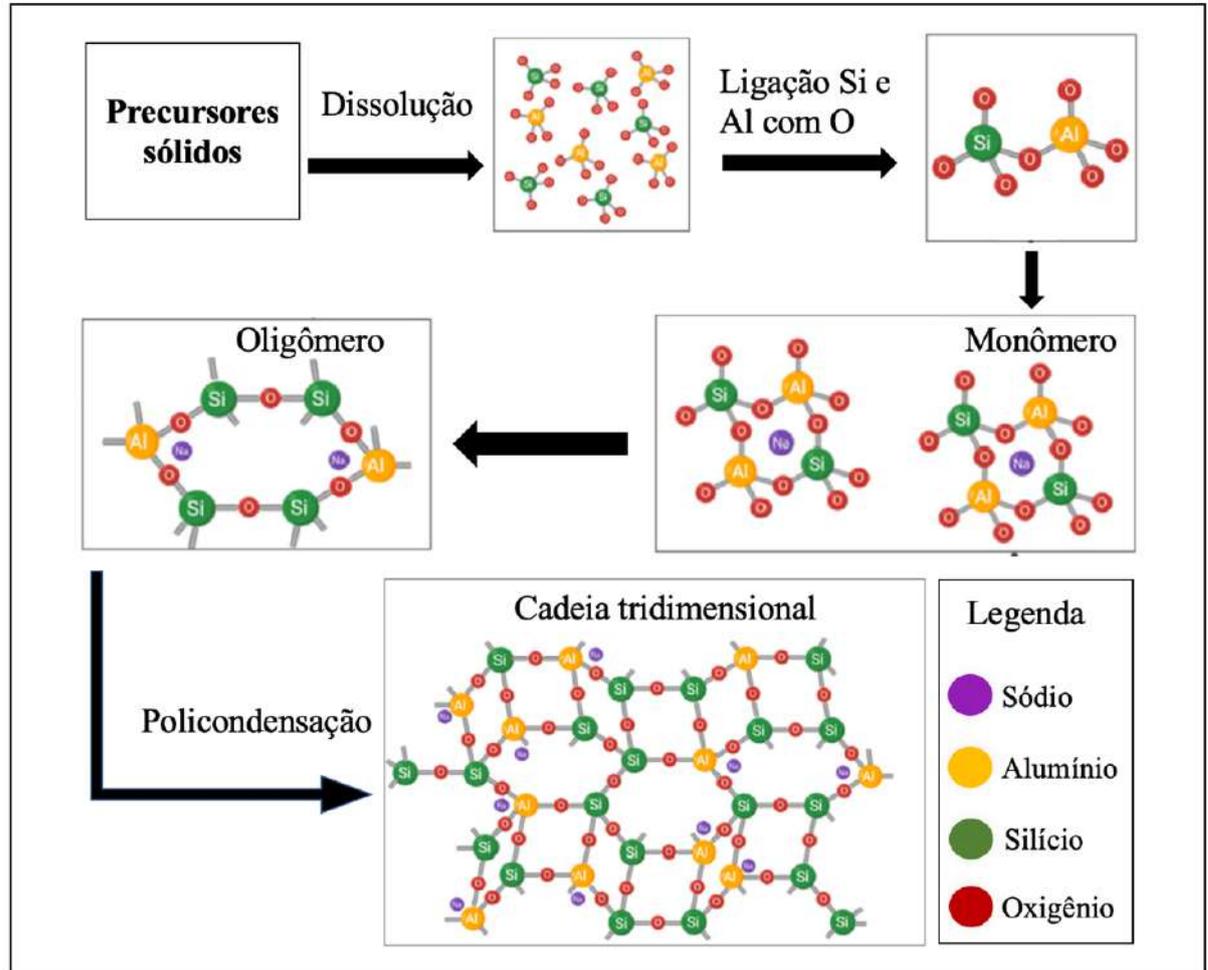
2.2.2 Geopolimerização e parâmetros de influência

A priori, são as matérias-primas que determinam a maior quantidade de fatores durante as reações de polimerização. Davidovits (1991; 1994) estudou o mecanismo de reação dos geopolímeros e apresentou uma teoria baseada na chamada despolimerização/policondensação.

Através de condições de excitação alcalina ou ácida, a ligação silício-oxigênio e ligação alumínio-oxigênio do aluminossilicato é quebrado para formar um tetraedro de alumínio de silício oligomérico. Outro processo de policondensação é o aluminossilicato oligomérico recombinado com água como meio para gerar nova rede Si-O-Al (REN *et al.*, 2020).

O mecanismo geral de geopolimerização pode ser observado no fluxograma contido na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do mecanismo geral do processo de geopolimerização.



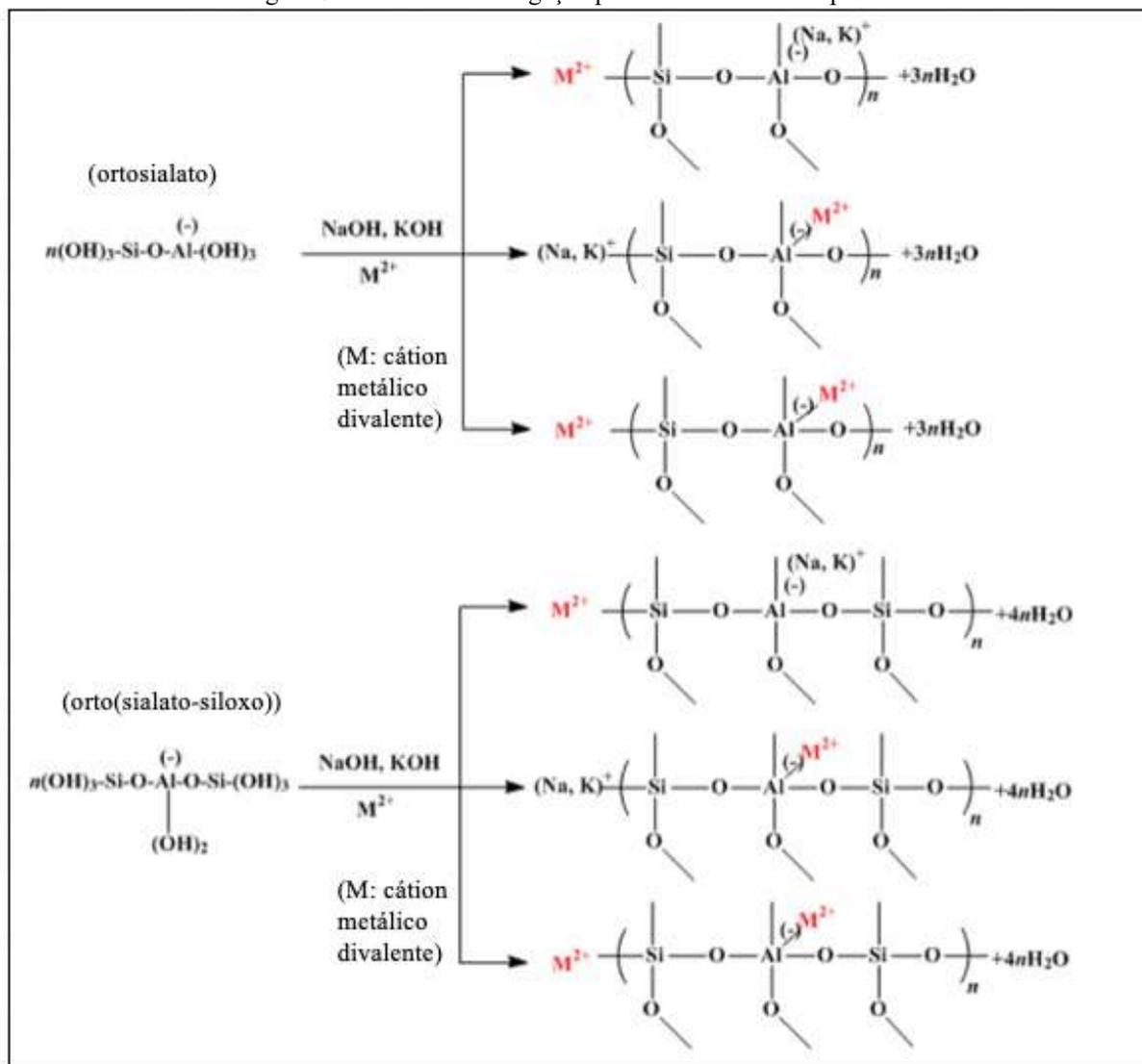
Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2020).

É importante salientar que a geopolimerização ocorre como uma dissolução de partículas sólidas na superfície, levando à liberação de aluminato e silicato para a solução, a solução é rapidamente supersaturada com oligômeros formados, levando à formação de gel (ROCCA *et al.* 2021; MABROUM *et al.*, 2020).

Finalmente, os oligômeros condensam e eliminam a água, desenvolvendo grandes estruturas de rede, produzindo um geopolímero amorfo ou semicristalino, que apresenta um equilíbrio de cargas negativas de íons alumínio e positivas de íons sódio (ROCCA *et al.*, 2021).

A incorporação de íons de metais pesados na cadeia geopolimérica é demonstrado por Ji e Pei (2019) e as complexidades dos mecanismos podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de ligação para cátions de metais pesados.



Fonte: Adaptado de Ji e Pei (2019).

Segundo Ji e Pei (2019), metais pesados como Pb, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sn, Ba e Ni podem ser firmemente imobilizados nos sistemas e contidos na estrutura da cadeia do geopolímero, mesmo em condições ambientais complexas. No entanto, a dosagem precisa de metal pesado é muito variada em diferentes pesquisas, dificultando o estudo, cálculo da lixiviação e avaliação da aplicabilidade desses elementos em materiais geopoliméricos.

Por fim, HU *et al.* (2017) classifica as etapas geopolimerização como: difusão, lixiviação, condensação e endurecimento, onde durante acinética de reação são diversos os fatores de influência, com os principais sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais parâmetros de influência durante o processo de geopolimerização.

RAZÕES	CARACTERÍSTICAS	FATORES	QUANTIDADES
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Tamanho de Partículas	Velocidade de mistura	Água
SiO ₂ /Na ₂ O	Composição dos precursores	Tempo de lixiviação	Suplementação de Cálcio
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Área superficial	Temperatura	Utilização de superplastificantes
Sólido/Líquido	Concentração da solução alcalina	Pressão	Agregados para o caso de concretos

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

Através do exposto é possível observar a criticalidade que cada parâmetro desempenha durante a formação das cadeias geopoliméricas, cujo estudo e entendimento desses parâmetros ajudam a compreender e correlacionar diretamente com as propriedades obtidas pelo geopolímero pós processo de síntese.

2.2.3 Cimento Geopolimérico

No desenvolvimento de novos materiais, o cimento geopolimérico se destaca como forte candidato a substituir o tradicional e altamente poluente cimento Portland por fornecer além de alta resistência e outras propriedades desejáveis, um baixo consumo de energia e baixa emissão de CO₂ para sua obtenção (NOGUEIRA e ALVES, 2018).

De acordo com Davidovits (2013), do ponto de vista terminológico, o cimento geopolimérico é um sistema ligante que endurece à temperatura ambiente tal qual o cimento Portland comum. O autor ressalta que caso um composto geopolimérico requeira ajuste térmico, ele pode não ser chamado de cimento geopolimérico, mas sim aglutinante geopolimérico.

O cimento geopolimérico baseia-se em materiais naturais minimamente processados ou subprodutos industriais para reduzir significativamente sua pegada de carbono, além de ser muito resistente a muitos dos problemas de durabilidade que podem afetar os cimentos e concretos convencionais (DAVIDOVITS, 2013).

Ainda segundo Davidovits (2013), em relação ao tempo de cura, quando comparado aos cimentos à base de Portland, os cimentos geopoliméricos ganham a maior parte de sua força

dentro de 24 horas, possuindo a capacidade de formar uma forte ligação química com todos os tipos de agregados à base de rocha.

Apesar do rápido tempo de cura, endurecem lentamente o suficiente para que possam ser misturados em uma planta de lote e entregues em um misturador de concreto (DAVIDOVITS, 2013).

O Quadro 1 informa diferentes categorias de cimentos geopoliméricos em relação aos materiais precursores com o qual são obtidos.

Quadro 1 – Relação entre categorias de cimento geopoliméricos e características de composição.

CATEGORIA DE CIMENTO GEOPOLIMÉRICO	SUBDIVISÃO	MATERIAIS PRECURSORES	CARACTERÍSTICA DE CURA	RAZÕES SI:AL COMUNS
Baseado em Escória	-	metacaulim, escória de alto forno	cura a temperatura ambiente	=1(em solução sólida), =2, =3
Baseado em Rochas	-	metacaulim, escória de alto forno, tufos vulcânicos (calcinados ou não), rejeitos de mineração	cura a temperatura ambiente	=1(em solução sólida), =3, =3-5
Baseado em Cinzas Volantes	Tipo 1: álcali-ativado	cinzas volantes e solução NaOH	cura térmica entre 60-80 °C	=1-2
	Tipo 2: baseado em escória/cinza	cinzas volantes, escória de alto forno e solução de silicato	cura a temperatura ambiente	=2
Baseado em ferro-sialato	-	elementos geológicos com alto teor de óxido de ferro	não especificado, similar aos baseados em rochas	não especificado, similar aos baseados em rochas

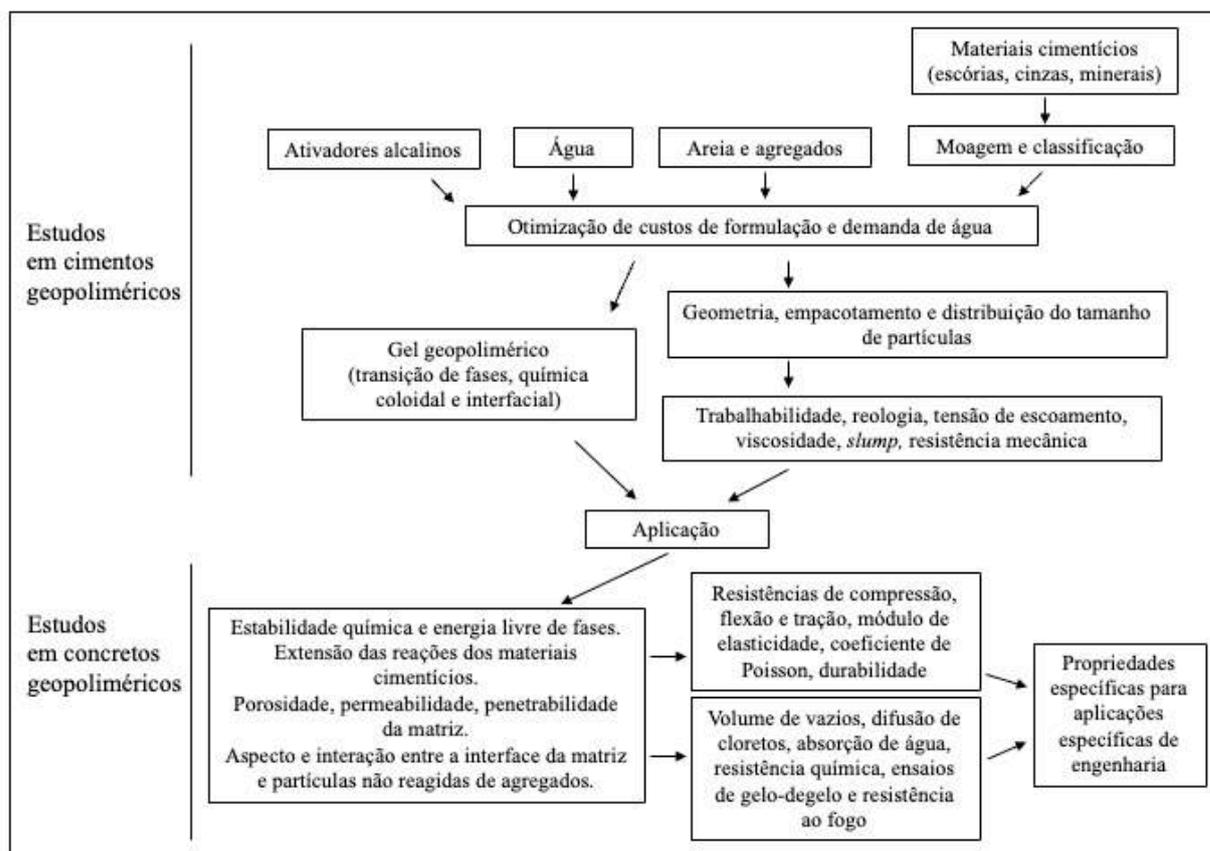
Fonte: Adaptado de Davidovits (2013).

Davidovits (2013) elucida, ainda, que a presença da escória granulada de alto forno nas categorias que a possuem como precursor é o principal fator que possibilita a cura, endurecimento e aumento de resistência mecânica em temperatura ambiente.

Além das principais classificações de cimentos geopoliméricos, estudos investigando diferentes potenciais de aplicações e de características específicas como por exemplo a reologia das pastas se fazem relevantes.

A Figura 7 demonstra um diagrama conceitual mostrando as inter-relações entre a mistura, a química de gel geopolimérico, as caracterizações realizadas na matriz, as propriedades de engenharia desejáveis e a durabilidade dos materiais obtidos a partir de cimento geopolimérico.

Figura 7 – Inter-relações entre estudos, ensaios, características, materiais e propriedades realizados em cimentos e concretos geopoliméricos.



Fonte: Adaptado de Van Deventer (2012).

Os dois segmentos demonstrados por Van Deventer (2012) demonstram as principais investigações realizadas por pesquisadores no que tange os cimentos geopoliméricos e os concretos geopoliméricos.

Em cimentos geopoliméricos, é notório na literatura e condizente com o diagrama apresentado, estudos sobre os precursores e processos de síntese (DUXSON e PROVIS, 2008; LONGOS *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2022), química do gel geopolimérico (NJIMOU *et al.*, 2021),

geometria e tamanho de partículas (ZUO *et al.*, 2018; MOHAMMED *et al.*, 2019), reologia e trabalhabilidade da pasta geopolimérica (BRITO *et al.*, 2018; DUSSEIRE *et al.*, 2020) e resistência mecânica (LIANG e ZHANG, 2020; ROCHA *et al.*, 2021; RAHMAWATI *et al.*, 2021; TAHIR *et al.*, 2022).

Hattaf *et al.* (2021) investigou o potencial de preparo de clínquer cimentício a partir de resíduos de materiais geopoliméricos, de forma a avaliar sua possibilidade de substituição em relação aos materiais naturais frequentemente utilizados para obtenção do clínquer de cimentos comuns.

A partir de composições envolvendo metacaulim e cinzas volantes, os autores concluíram que as fases cristalinas identificadas por DRX após o processo de aquecimento a 1450 °C foram C₃S, C₂S, C₄A, C₄AF, cujo teor de cal livre foi inferior a 1,3% em peso indicando um alto grau de clinquerização e confirmando o potencial de aplicação (HATTAF *et al.*, 2021).

Já no que tange os aspectos reológicos das pastas de cimento geopolimérico, tem sido levantada a hipótese de que a forma esférica das partículas reduz a viscosidade e o limite de escoamento da pasta fresca, porém, o comportamento de pastas frescas é complexo com os efeitos da forma e tamanho das partículas e seus fenômenos mecano-químicos, ainda a serem investigados a fundo (VAN DEVENTER *et al.*, 2012).

Brito *et al.* (2018) avaliaram a reologia de pastas frescas de cimento geopolimérico e identificaram um comportamento reológico ajustável ao modelo de Herschel-Bulkley, com coeficiente de determinação superior a 0,9925 e com resistência superior a resistência de concretos convencionais a base de cimento Portland, apresentando um material geopolimérico alternativo adequado para suprir a demanda na área cimentícia.

Kretzer (2020) estudou a utilização de cimento geopolimérico em substituição parcial ao cimento Portland em argamassas no estado fresco e endurecido, cuja inclusão do cimento geopolimérico não alterou a consistência das argamassas, apresentando resultados compatíveis com os exigidos em normas, desde que se tenha atenção aos parâmetros de influência da incorporação de aditivos e da quantidade de agregado/cimento e água/cimento.

Thirumakal *et al.* (2020) realizaram um estudo experimental e numérico para investigar o comportamento mecânico do cimento geopolimérico e do cimento Portland comum sob diferentes condições de salinidade, verificando que a resistência à falha do geopolímero em água salina é de 3% a 61% maior do que a do cimento Portland comum, indicando que o geopolímero pode ser uma boa alternativa para o cimento de fundo de poços.

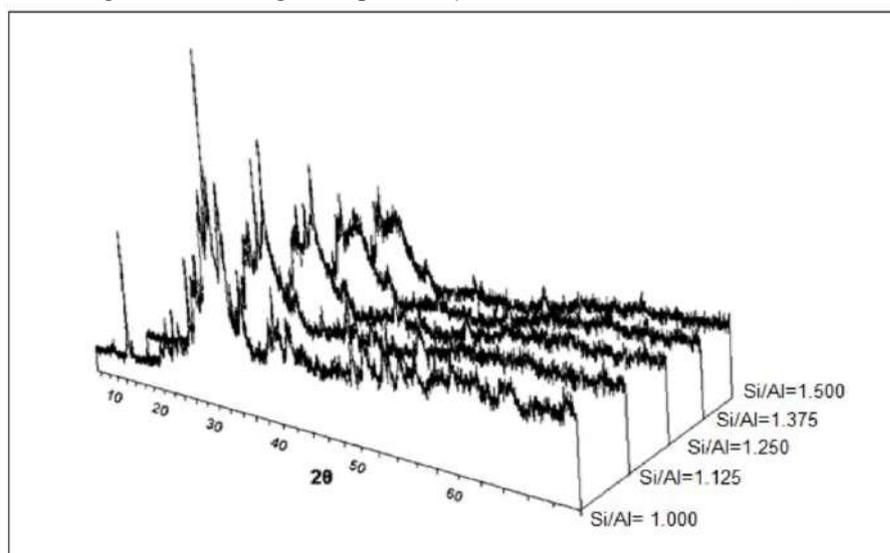
O cimento geopolimérico é, de forma geral, bastante versátil em suas aplicações desde que se tenha compreensão do caráter polimérico do material e da relação Si/Al, bem como das características dos precursores utilizados (NOGUEIRA e ALVES, 2018).

2.2.4 Aplicações de materiais geopoliméricos

Projetos de infraestrutura e materiais de construção civil são os que mais recebem aplicações em larga escala de materiais geopoliméricos, devido suas propriedades aglomerantes, durabilidade e comportamento mecânico notável em comparação aos diversos tipos de cimentos e concretos baseados no cimento Portland.

Alguns ligantes de geopolímero modificados foram comercialmente marcados para projetos de infraestrutura, como o cimento PYRAMENT (DAVIDOVITS, 2011) e o E-Crete, desenvolvido pela empresa Zeobond Pty Ltd. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é crucial no que tange a escolha da aplicação dos geopolímeros (LIU *et al.*, 2022). A Figura 8 demonstra o aspecto de diferentes difratogramas obtidos em função de diferentes razões Si/Al, cujas relações podem fornecer, segundo Santos (2017), diferentes potenciais de aplicações ao material geopolimérico a ser obtido.

Figura 8 – Difratogramas para relações silício-alumínio entre 1 e 1,5.



Fonte: Adaptado de Santos (2017).

Razões de Davidovits próximas a 2 dão origem a materiais utilizados na confecção de cerâmicos com características de resistência ao fogo, já com razões entre 2 e 6, é possível obter

materiais com propriedades de imobilização de metais pesados, equipamentos para fundição e concretos com menor emissão de CO₂ (SANTOS, 2017).

Razões compreendidas entre 6 e 40 dão origem a materiais selantes utilizados em indústrias e, relações exageradas, maiores do que 40, são utilizadas para produção de geopolímeros com altíssima resistência ao fogo (SANTOS, 2017). Além de materiais refratários e de construção civil, materiais para aplicações balísticas, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares, compósitos para carros de Fórmula 1, superfícies impermeáveis para aterros sanitários, dentre outras (CAO *et al.*, 2019; OCTON *et al.*, 2022; SCHERBAN, *et al.* 2022).

A Tabela 3 sumariza alguns temas onde os materiais geopoliméricos tiveram suas aplicações propostas e os respectivos autores que desenvolveram pesquisas para tais viabilidades.

Tabela 3 – Autores que avaliaram diferentes potenciais de aplicação de materiais geopoliméricos na área de construção civil.

APLICAÇÃO	ANO	AUTORES
	2014	YUN e CHOI
Cimento geopolimérico para infraestrutura de rodovias	2013	HAWA <i>et al.</i>
	2020	DAVE e MISRA
	2020	TAYEH e ALYOUSEF
Em argamassas para restauração de prédios históricos	2012	ZEOBOND
	2016	ALLALI <i>et al.</i>
Paredes de Multicamadas, isolamento térmico e resistência ao fogo	2018	CAO <i>et al.</i>
	2019	CAO <i>et al.</i>
	2020	ZOU <i>et al.</i>
	2020	JIANG <i>et al.</i>
Revestimento para proteção de concretos reforçados contra corrosão	2012	SHI <i>et al.</i>
	2017	AGUIRRE-GUERRERO <i>et al.</i>
Revestimentos e outras aplicações dentro de obras marítimas	2008	BINICI <i>et al.</i>
	2009	VERA <i>et al.</i>
	2012	ZHANG <i>et al.</i>
	2013	ISMAIL <i>et al.</i>
	2020	MAHMOOD <i>et al.</i>
Como estabilizadores de solos	2011	CRISTELO <i>et al.</i>
	2013	ZHANG <i>et al.</i>

	2016	PHETCHUAY <i>et al.</i>
	2020	MURMU <i>et al.</i>
Produção de telhas sustentáveis	2020	AZEVEDO <i>et al.</i>
Tijolos geopoliméricos para altas temperaturas	2021	MARVILA <i>et. al</i>
Impressão 3D de concretos geopoliméricos para construção civil	2016	XIA e SANJAYAN
	2017	ZHONG <i>et al.</i>
	2020	REHMAN e SLAGVO
Como preenchimento e isolamento térmico associado a cabos de energia subterrâneos	2020	OCTON <i>et al.</i>
Como concreto em construções agrícolas submetidas a ambientes agressivos específicos	2022	SCHERBAN <i>et al.</i>

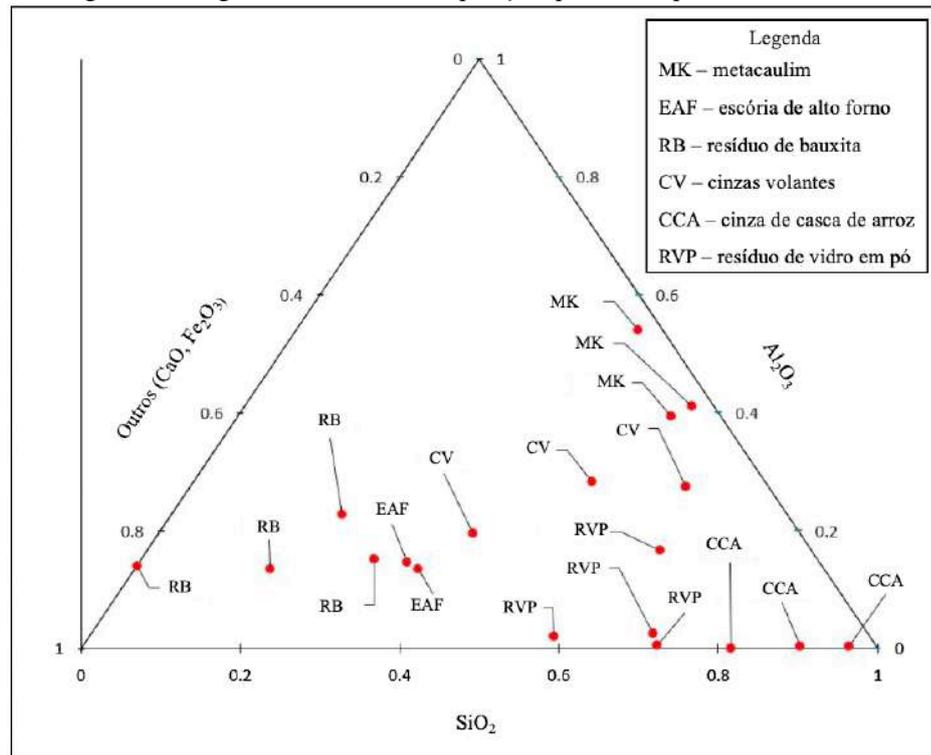
Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.5 Precusores sólidos

Uma gama de materiais cimentícios suplementares, como as cinzas volantes (CV), a escória granulada de alto forno (EAF), o metacaulim (MK), as cinzas de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) e o resíduo de bauxita (RB), resíduos de construção e demolição (RCD) e outros podem ser utilizados para síntese de materiais geopoliméricos (OYEBISI *et al.*, 2020; ALHAWAT *et al.*, 2022).

Como elucidado anteriormente, a relação Si/Al dos precusores sólidos é o fator determinante para as aplicações dos geopolímeros onde, na Figura 9 tem-se um diagrama ternário com um intervalo de composições em relação aos principais materiais e resíduos geralmente utilizados na síntese de geopolímeros.

Figura 9 – Diagrama ternário da composição química de precursores sólidos.



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

A Tabela 4 sumariza estudos de diferentes resíduos utilizados como precursores sólidos na síntese de geopolímeros com suas características físicas e resistência mecânica máxima obtida pelos autores.

Tabela 4 – Relações de resistência à compressão de materiais geopoliméricos com resíduos.

PRE CURSOR SÓLIDO BASE	MATERIAL SUPLEMENTAR E TAMANHO DE PARTICULA (μm)	SUBSTITUIÇÃO (%)	RESISTÊNCIA MÁXIMA A COMPRESSÃO (MPa)	ANO	AUTORES
CV	MK (3,5)	40	51	2010	XU <i>et al.</i>
CV	CCA (16,76)	3	72	2012	KUSBIANTORO <i>et al.</i>
RB	CCA (<150)	50	20,5	2013	HE <i>et al.</i>
CV	RB (1,57)	10	30	2013	KUMAR
MK	RVP (13)	5	35	2014	PASCUAL <i>et al.</i>
CV	RVP (20)	50	35	2014	REDDEN e NEITHALATH
CV	RVP (<74)	10	19,24	2015	BOBIRICA <i>et al.</i>
CV	CCA (10)	35	35,4	2015	HWANG <i>et al.</i>

MK	RPV (<75)	12,5	15,5	2016	NOVAIS <i>et al.</i>
CV	CCA (8,3)	10	28,4	2017	KISHORE e GAYATHRI
EAF	CV (-)	20	58	2017	LASKAR e TALUKDAR
CV	RPV (47,9)	30	28	2018	LU e POON
EAF	CCA (7)	15	69,4	2018	MEHTA
CV	EAF (23)	100	64	2018	SHANG <i>et al.</i>
CV	RVP (30)	20	25,68	2019	LIU <i>et al.</i>
MK	CCA (12,5)	30	57	2019	LIANG <i>et al.</i>
EAF	MK (-)	30	51,16	2019	XIE <i>et al.</i>
EAF	RB (<100)	30	48	2019	CHEN <i>et al.</i>
MK	RVP (7,5)	5	41	2020	SI <i>et al.</i>
EAF	CCA (10,73)	10	25	2020	DAS <i>et al.</i>
EAF	RB (-)	50	52	2021	LIANG

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

Como o precursor durante a reação de geopolimerização deve primeiro se dissolver para aumentar sua superfície de contato para só então reagir efetivamente, quanto menor é a granulometria do precursor se estabelece uma tendência do mesmo ser mais reativo e fornecer um produto relativamente mais ativado e de maior resistência mecânica e de durabilidade (TRAVEN *et al.*, 2019; POMMER *et al.*, 2021).

Além das características físicas dos precursores e do interesse em suas composições, Traven *et al.* (2019) e Pommer *et al.* (2021) destacam o potencial sustentável da utilização de diferentes resíduos em paralelo com a alcançabilidade de bons resultados de resistência a compressão para diferentes aplicabilidades. Isto posto, enfatiza-se dois precursores sólidos no estudo de materiais geopoliméricos: o metacaulim e a escória granulada de alto forno.

O metacaulim é comumente utilizado desde a descoberta e desenvolvimento dos geopolímeros em 1970 por Davidovits. Tornou-se o modelo de referência para a comparação com outras fontes de aluminossilicatos, pois é conhecido por conter importantes quantidades de SiO₂ e Al₂O₃, cruciais para a geopolimerização (MABROUM, 2020).

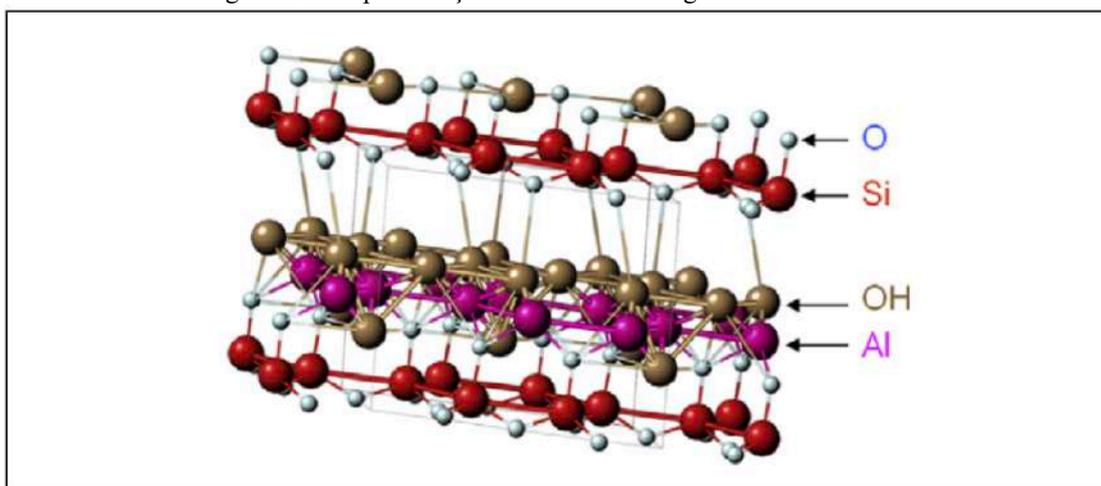
Já a escória granulada de alto forno, devido sua natureza de composição, contém altos teores de cálcio servindo como uma boa fonte de suplementação desse elemento para a cadeia geopolimérica (MUHAMMAD *et al.*, 2017; UGURLU *et al.*, 2021). A composição das fases

de ligação de geopolímeros ou materiais álcali-ativados é profundamente afetada pelo teor de cálcio, onde estruturas de géis N-A-S-H, C-(N)-A-S-H e C-A-S-H podem ser formadas em sistemas de baixo a alto cálcio, respectivamente (MABROUM, 2020).

2.2.5.1 Metacaulim

O caulim é um minério composto principalmente pelo argilomineral caulinita que, estruturalmente, apresenta tetraedros de Si e octaedros de Al alternadamente empilhados na proporção de 1:1 (ZHANG *et al.*, 2015). A Figura 10 apresenta a estrutura tridimensional da caulinita.

Figura 10 – Representação da estrutura do argilomineral caulinita.



Fonte: Cassagnabère *et al.* (2013).

Geralmente, o caulim é sinterizado entre 500 e 800 °C, com o processo de desidroxilação acarretando a formação da estrutura do metacaulim e, caso a temperatura for aumentada ainda mais, o metacaulim é transformado em mulita e cristobalita (KIM e SUJEONG, 2020). A Equação 1 demonstra o mecanismo de obtenção.



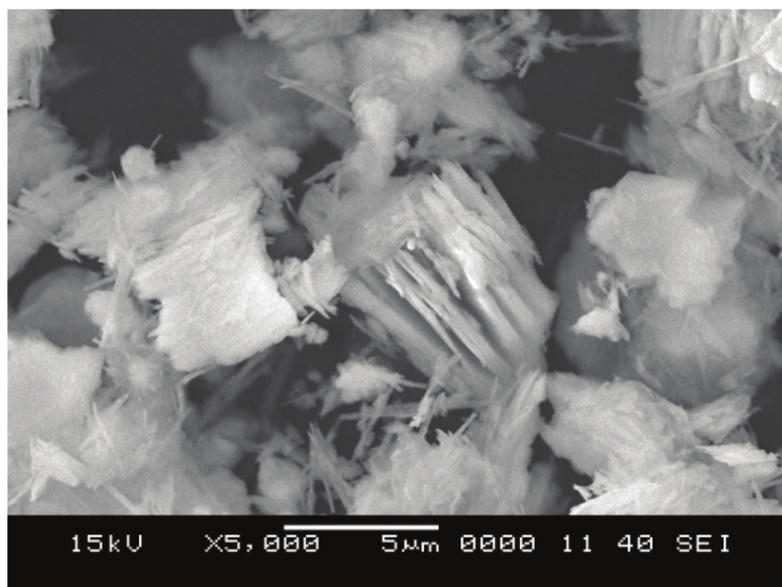
O metacaulim é composto majoritariamente por 44% a 73% de SiO₂ e 15% a 47% de Al₂O₃, com tamanho médio das partículas de 1 a 38 µm e a média da área de superfície específica de cerca de 2,2 a 22 m²/g, bem como apresenta estrutura predominantemente amorfa

quando submetido a análise de difração de Raios-X (RAKHIMOVA *et al.*, 2018; KIM e SUJEONG, 2020;).

Como material de construção, o metacaulim é classificado como uma nova geração de aditivos minerais fazendo parte dos materiais cimentícios suplementares (SCMs), podendo ser utilizado como um substituto parcial do cimento na mistura de concreto (KHATIB *et al.*, 2018).

Para o caso do cimento geopolimérico, é utilizado como precursor sólido base, onde o geopolímero pode ser feito com 100% de metacaulim, com redução de até 80% na emissão de CO₂ durante o processo (DAVIDOVITS, 2020). A morfologia das partículas de um metacaulim obtido através de um processo de calcinação a 800 °C por 2h podem ser observadas na micrografia da Figura 11.

Figura 11 – Micrografia obtida para um metacaulim calcinado a 800 °C, ampliação de 5.000x.



Fonte: Abdullah *et al.* (2018).

No que tange a efetividade da reação de geopolimerização, quantidades adequadas de íons lixiviados de silício e alumínio devem estar presentes na cadeia, com a resistência mecânica do polissialato formado sendo maior dependendo da quantidade de aluminossilicatos na estrutura amorfa do metacaulim, que tende a ter alta disponibilidade desses íons (BRITO, 2018).

Segundo Xupeng *et al.* (2021), a atividade pozolânica do metacaulim é ainda maior do que a sílica ativa de modo que durante o processo de hidratação de cimentos, pode envolver-se em reações secundárias com Ca(OH)₂ para formar uma grande quantidade de C-S-H, cujos

produtos de hidratação podem reduzir a porosidade no caso de concretos e aumentar a capacidade cimentícia dos agregados e da pasta.

Zeng *et al.* (2014) acreditam que o metacaulim pode reduzir a porosidade de argamassas, a partir do refino do diâmetro dos poros. Além disso, elucidam que o metacaulim também pode contribuir para a melhora das propriedades mecânicas do concreto no estágio inicial, atuando como um bom contraponto aos efeitos adversos trazidos pela mistura mineral usual de cinzas volantes e escória de alto forno) no concreto.

Todavia, apesar das propriedades mencionadas, o metacaulim não é comumente utilizado na grande maioria dos projetos de construção devido a área de superfície específica relativamente grande, que pode exigir uma alta relação água/ligante para obter uma trabalhabilidade satisfatória do material, o que pode implicar em maiores custos (ZHANG *et al.*, 2015).

Em relação aos dados de reserva e beneficiamento do caulim, em 2017, a produção mundial total de caulim foi de 36,6 milhões de toneladas (Mt), crescendo 4,3% em relação ao ano anterior, mantendo a liderança dos Estados Unidos, seguido da Alemanha, Índia, República Tcheca, China, Turquia, Ucrânia e Brasil (DNPM, 2018).

No Brasil, as principais reservas situam-se nos estados do Amazonas e do Pará, representando ambos 98,4% do total de reservas nacionais, que até 2017 eram de cerca de 7,2 bilhões de toneladas. O Amazonas, apesar de possuir as maiores reservas de caulim do Brasil, devido a restrições legais de lavra em reservas, não exercem os procedimentos de beneficiamento (DNPM, 2018).

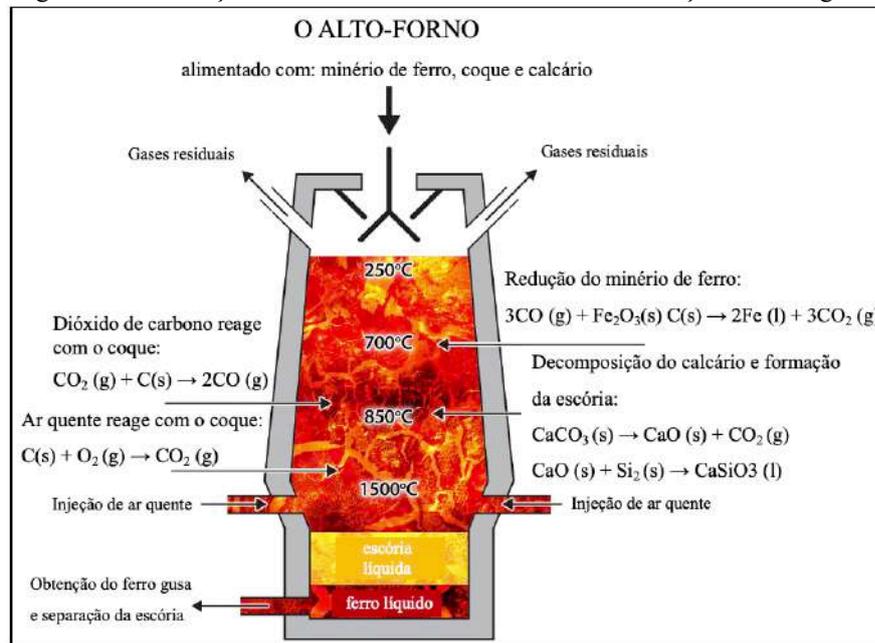
Ainda de acordo com dados obtidos a partir do sumário mineral elaborado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (2018), o estado do Pará beneficiou 90,6% de um total de 1,77 milhões de toneladas de caulim no ano de 2017, movimentando uma grande parcela do total de 772 milhões de reais em produção comercializada do minério. A Imerys Rio Capim Caulim, a Cadam e a Pará Pigmentos, todas com filiais ou matrizes no Pará, juntas produzem cerca de 89% do caulim brasileiro, demonstrando o potencial econômico e produtivo da região Norte (DNPM, 2018).

2.2.5.2 Escória de Granulada de Alto Forno

Durante a fabricação do ferro gusa, a chamada escória de alto forno é gerada como um subproduto e suas características mudam a partir do processo de resfriamento adotado, com maior reatividade advinda do processo de resfriamento rápido devido a maior formação de estrutura amorfa (DHAKAR e JAIN, 2020; AMULYA *et al.* 2020).

A partir da combinação química das impurezas contidas no minério de ferro com o calcário e a dolomita, bem como com as cinzas de carvão mineral, a escória é formada e se transfere para o topo do ferro fundido gerando uma camada de proteção natural que evita que ele se reoxide na atmosfera do alto forno. Enquanto o ferro é vazado em moldes para fabricação do aço, a escória é direcionada em grandes recipientes onde já sofre o processo de resfriamento (PIMENTEL *et al.*, 2019). A Figura 12 demonstra o esquema do alto forno onde o ferro gusa e escória são obtidos, elucidando as principais reações químicas que ocorrem com os materiais utilizados.

Figura 12 – Formação da escória de alto-forno durante a obtenção do ferro gusa.



Fonte: Adaptado de CSAM (2022).

A quantidade da escória gerada varia de acordo com o combustível utilizado podendo ter característica mais ácida ou básica, estima-se que as siderúrgicas que utilizam altos fornos alimentados com carvão de coque são geradas aproximadamente 300 kg de escória a cada tonelada de ferro gusa produzido (NEHRING *et al.*, 2021).

De acordo com a CSAM (2022), a EAF possui módulo de finura inferior a $350 \text{ m}^2/\text{kg}$, peso específico de 2,9 e densidade aparente entre 1000 e 1100 kg/m^3 quando solta e entre 1200 e 1300 kg/m^3 quando vibrada. A EAF se configura como um dos materiais cimentícios suplementares mais empregada em vários países do mundo. No Brasil, os cimentos do tipo CP II correspondem a 70% da produção nacional com o CP II-E sendo caracterizado pela utilização da escória, além também da sua ampla utilização no tipo CP III (NEHRING *et al.*, 2021).

Além da vasta utilização como substituto ao clínquer em cimentos Portland, a escória de alto forno também é um dos precursores mais utilizados na produção de materiais geopoliméricos (DAVIDOVITS, 2020), cujo seu componente primário, o CaO, é relatado como sendo eficaz para o desenvolvimento de alta resistência à compressão em um geopolímero (JAMIL *et al.*, 2021). Na Figura 13 é possível observar o aspecto morfológico de partículas de EAF.

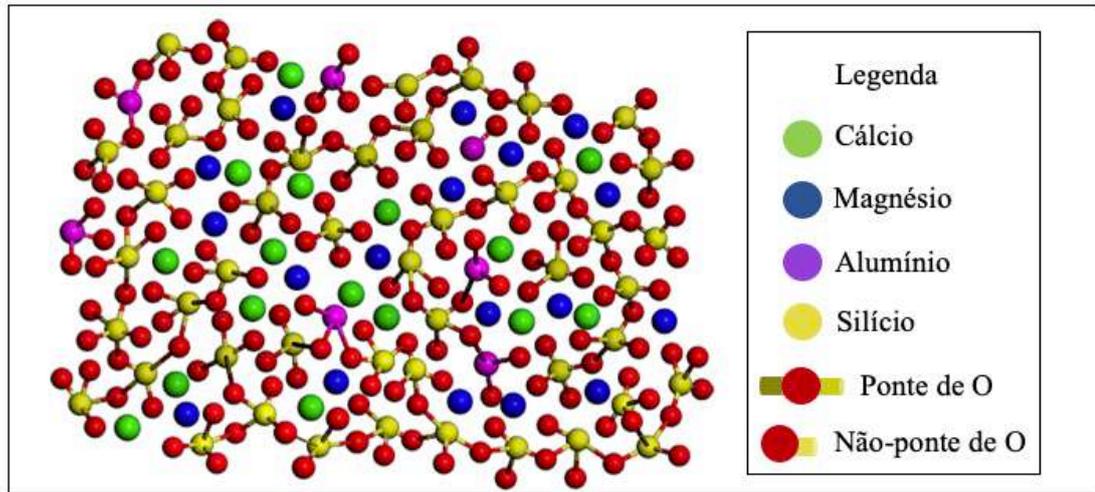
Figura 13 – Micrografia obtida para a escória de alto forno a partir de uma ampliação de 50.000x.



Fonte: Verma e Nirendra (2020).

Conforme Sun *et al.* (2020), a estrutura da rede tridimensional da escória é proposta por Zachariasen (1932) e é dividida em três níveis. No primeiro nível, a escória é considerada como um todo composto de fase vítrea e fase cristalina e, quanto maior o teor de fase vítrea maior é a sua atividade potencial (SUN *et al.*, 2020). No segundo nível, considera-se a estrutura da fase vítrea, caracterizada pela razão de modificação de rede (como CaO, MgO) e formação de rede (SiO_2). No terceiro nível, a estrutura da rede é descrita na fase vítrea, caracterizada pelo grau de polimerização (SUN *et al.*, 2020). A Figura 14 exibe uma representação da escória de alto forno especificamente na fase vítrea.

Figura 14 – Representação do diagrama da fase vítrea da EAF.



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

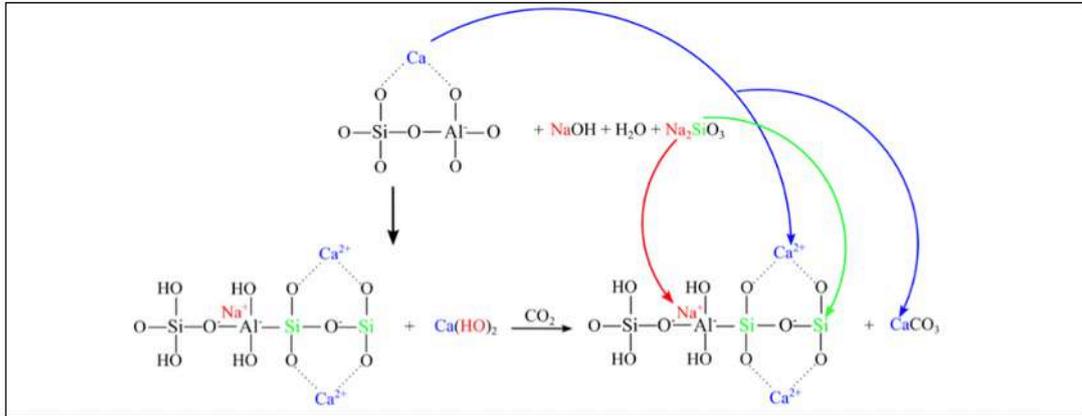
Diversos estudos existentes descobriram que quanto mais escória adicionado à mistura, mais propriedades mecânicas e microestruturais podiam ser melhoradas com a pasta de geopolímero resultante obtido, pois o aumento do acúmulo do gel C-A-S-H como o principal produto da geopolimerização (ZANNERNI *et al.*, 2019).

Em seu estudo, Rafeet *et al.* (2019) testaram o efeito da adição de escória em argamassas geopoliméricas curadas em condição ambiente com o uso de ativador alcalino de hidróxido de sódio e silicato de sódio e relataram que o uso de escória de alto forno, mesmo em pequenas quantidades, provando a não obrigatoriedade da utilização de um processo de cura térmica.

Geralmente, o concreto de escória ativada alcalina pode ser projetado com uma trabalhabilidade e/ou resistência desejadas alterando o teor de óxido de sódio, concentração do ativador e a quantidade de pasta (BONDAR *et al.*, 2018).

Durante a geopolimerização da escória, o íon sílica SiO_4^- se dissolve estimulado pelo ativador alcalino que promove as reações com o Ca_2^+ também liberado. A policondensação desses componentes induz ao processo de formação do gel, um silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com parte do Si_4^+ substituído por Al_3^+ fornecido pela escória, em paralelo a incorporação de íons de Na^+ no sítio de balanceamento de carga, fixando-o na estrutura geopolimérica (HAKEM *et al.*, 2020). A Figura 15 demonstra o mecanismo mencionado.

Figura 15 – Representação da geopolimerização da EAF com um ativador de NaOH.

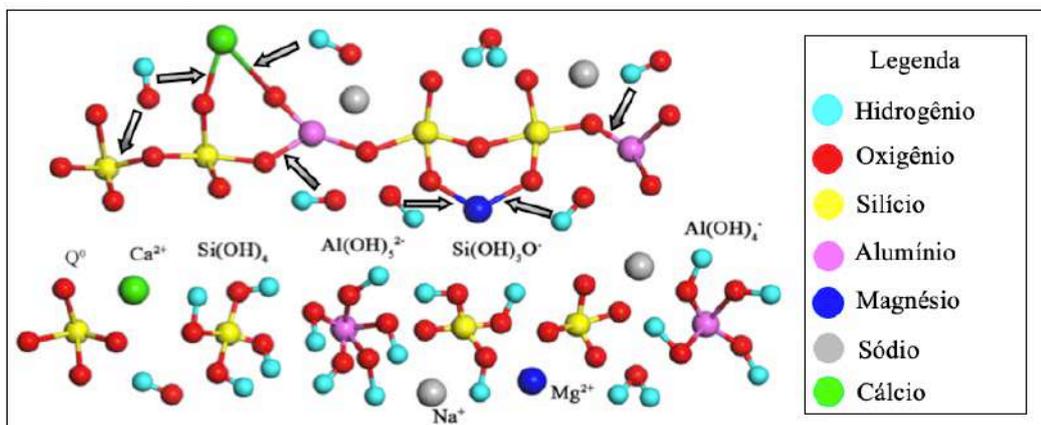


Fonte: Hakem *et al.* (2020).

Um outro esquema tridimensional pode ser usado para explicar um processo de despolimerização e policondensação da escória quando em meio alcalino. A partir de um pH entre 7 e 10, o ânion OH^- afeta primeiramente as ligações do CaO e MgO que liberam cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em sequência, com o aumento da alcalinidade para entre 10 e 12, a ligação do AlO é desfeita para formar monômeros compostos como o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ e $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ e a ligação entre SiO também é desmembrada liberando uma grande quantidade de $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ (SUN *et al.*, 2020).

Com o aumento da concentração de $\text{Si}(\text{OH})_4$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ocorre a reação de policondensação e a estrutura de dímero e polímero de Si-O-Si e Si-O-Al é refeita e o produto da reação, principalmente na forma de C-A-S-H, forma a rede tridimensional, que pode ser observada na Figura 16.

Figura 16 – Diagrama tridimensional da evolução da microestrutura da EAF em meio alcalino.



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

No que diz respeito aos dados de geração do ferro gusa no Brasil, a produção foi de 30.901.510 toneladas em 2019 somados os processos que utilizam coque e que utilizam carvão vegetal, com os Estados Unidos sendo o principal importador com 1.226.991,3 de toneladas (SINDIFIER, 2020).

Até 2019, estimou-se que a produção global de escória de alto forno estava entre 320 e 385 milhões de toneladas anuais, enquanto a produção de escória de aciaria estava entre 190 e 280 milhões de toneladas, com a produção global anual de escória de alto forno em torno de 665 milhões de toneladas (BIRICIK *et al.*, 2021).

Em relação a dados mercadológicos da EAF, os principais produtores internacionais do setor são ArcelorMittal, Nippon Steel, China Baowu Steel e POSCO, com receitas de respectivamente 5,70%, 4,07%, 2,67% e 4,27% em 2019, com o tamanho do mercado global projetado para atingir 9.766,9 milhões de dolares até 2026, partindo de 8.900,6 milhões de dolares em 2020 com uma taxa de crescimento anual composta de cerca de 1,6% entre 2021 e 2026 (MARKET WATCH, 2022).

2.2.6 Ativador Alcalino

Antes de entrar nos conceitos relacionados aos componentes da solução alcalina, é relevante comentar sobre o papel da água no ativador alcalino. Park e Mohammad (2018) elucidam um modelo encontrado na literatura sobre o papel da água na geopolimerização que é organizado em três etapas, onde na primeira ocorre a dissolução e reorganização do aluminossilicato, na segunda ocorre a condensação de oligômeros em géis e na terceira a ligação contínua de aglomerados de gel para criar o esqueleto do polímero. Embora este modelo conceitual tenha contribuído para uma compreensão holística do processo de geopolimerização, o papel exato da água neste modelo não é claro.

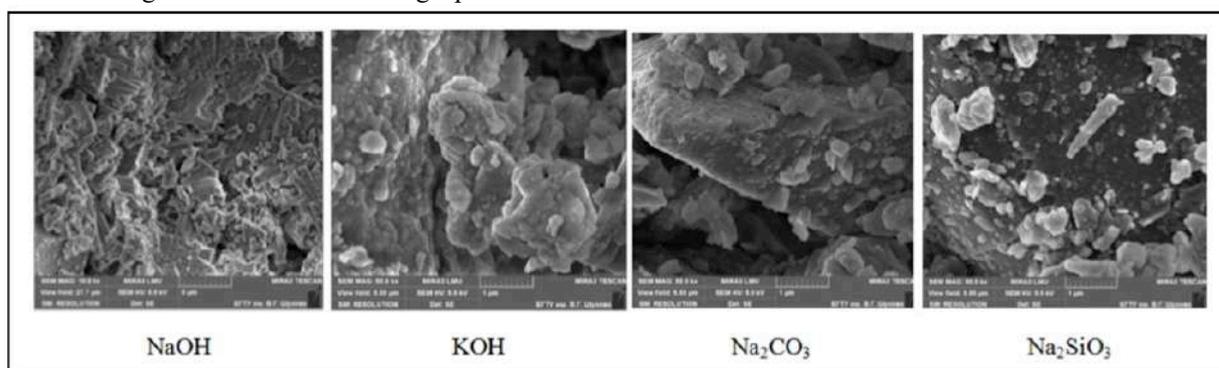
Há autores sugerindo que a água fornece apenas um meio para dissolução e reestruturação da fonte de aluminossilicato, já outros, sugerindo que o gel polimerizado é hidratado e a água faz parte da estrutura hidratada, embora a quantidade de água que participa da formação da estrutura seja baixa, principalmente no caso de geopolímeros com baixo teor de cálcio (PARK e MOHAMMAD, 2018). Por fim, Park e Mohammad (2018) concluem em sua pesquisa que o papel da água depende de fato da composição química dos demais materiais envolvidos, fornecendo principalmente um meio que facilita a reação de geopolimerização.

Dando sequência, o conceito de ativação alcalina consiste em um processo químico que permite transformar estruturas vítreas que podem ser amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis em um compactado material cimentício (BRITO, 2018). O NaOH e KOH são os compostos mais utilizados como ativadores alcalinos (LIVI e REPETTE, 2017)

O processo de ativação envolve a dissolução da estrutura inicial do material precursor por meio de ataque alcalino e rearranjo estrutural, com parâmetros críticos neste processo sendo a reatividade do material precursor no meio alcalino, sendo os materiais álcali-ativados geralmente obtidos apresentando bom desempenho mecânico, aumento da resistência ao ataque ácido, não necessidade de cura térmica e tempo de pega reduzido (YAMCHELOU *et al.*, 2020).

A solução alcalina atua como um catalisador e tem sobretudo dois papéis básicos na mistura formação dos geopolímeros: a dissolução da ligação do Si e O e do Al e O e seu subsequente restabelecimento na rede geopolimérica, bem como o balanceamento de carga da mistura por cátions de metal alcalino (NODEHI e TAGVAEE, 2022). A Figura 17 apresenta quatro micrografias do estudo de Kozhukhova *et al.* (2016) de geopolímeros a base de vidro sódico obtidos com diferentes ativadores alcalinos.

Figura 17 – Microestrutura geopolímeros sintetizados com diferentes ativadores alcalinos.



Fonte: Kozhukhova *et al.* (2016).

Kozhukhova *et al.* (2016) concluem que os ativadores alcalinos mais eficazes para o geopolímero estudado por eles são NaOH e KOH, pois proporcionam uma formação de estrutura monolítica e características de alta resistência, com a alta capacidade reativa associada à compatibilidade de tamanho atômico nos sistemas de ligação, além de apresentarem a intensidade necessária para efetividade do processo de geopolimerização.

2.2.6.1 Hidróxido de Sódio

Junto do hidróxido de potássio, o hidróxido de sódio é o ativador mais comumente utilizados durante o processo de síntese geopoliméricas, usualmente empregado em uma solução alcalina.

O NaOH é um sólido higroscópico e corrosivo que pode reagir com o CO₂ na atmosfera para formar carbonato de sódio, possui comumente grau de pureza mínima de 95% e tem uma produção anual de aproximadamente 70 milhões de toneladas (BIRICIK *et al.*, 2021). Os cátions de sódio presentes no NaOH promovem uma melhor geopolimerização, em comparação com os cátions de potássio fornecido por KOH, devido ao fato de poderem migrar facilmente através da rede na fase gelatinosa sendo menor (NERGIS *et al.*, 2018).

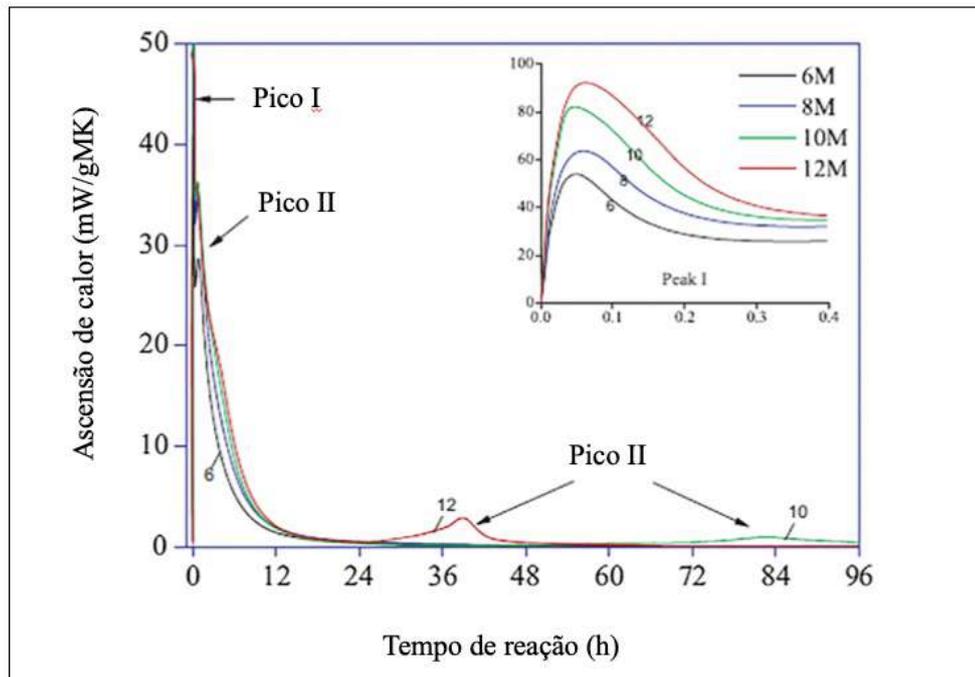
Ainda de acordo com Nergis *et al.* (2018), o valor de resistência dos geopolímeros geralmente aumenta com o aumento da concentração de NaOH nos estágios iniciais. Entretanto, um material envelhecido poderá ser comprometido caso haja excesso de OH pois há uma grande modificação na morfologia do material de uma forma pouco uniforme.

Em 1994, Davidovits afirmou que geopolímeros à base de cinzas volantes e escória obtidos a partir de uma alta concentração de NaOH requerem uma cura em temperaturas elevadas e se enquadram como um método hostil ao usuário, enquanto os geopolímeros obtidos com esses mesmos precursores, mas utilizando NaOH em uma solução de silicato resultava no endurecimento do material à temperatura ambiente e se enquadravam como um método não-hostil de síntese.

Em relação a concentração de NaOH, tem capacidade de afetar o processo de dissolução, bem como a ligação de partículas sólidas na estrutura final da fase aquosa do sistema geopolimérico, logo, o fator de concentração deve ser escolhido investigado com cautela (GORHAN *et al.*, 2014; PRADAN, 2022).

O gráfico contido na Figura 18 exibe uma relação entre a liberação de calor, medida com calorímetro isotérmico, durante uma reação de geopolimérica envolvendo o metacaulim e o NaOH com várias concentrações diferentes.

Figura 18 – Picos exotérmicos para a geopolimerização de metacaulim com NaOH.

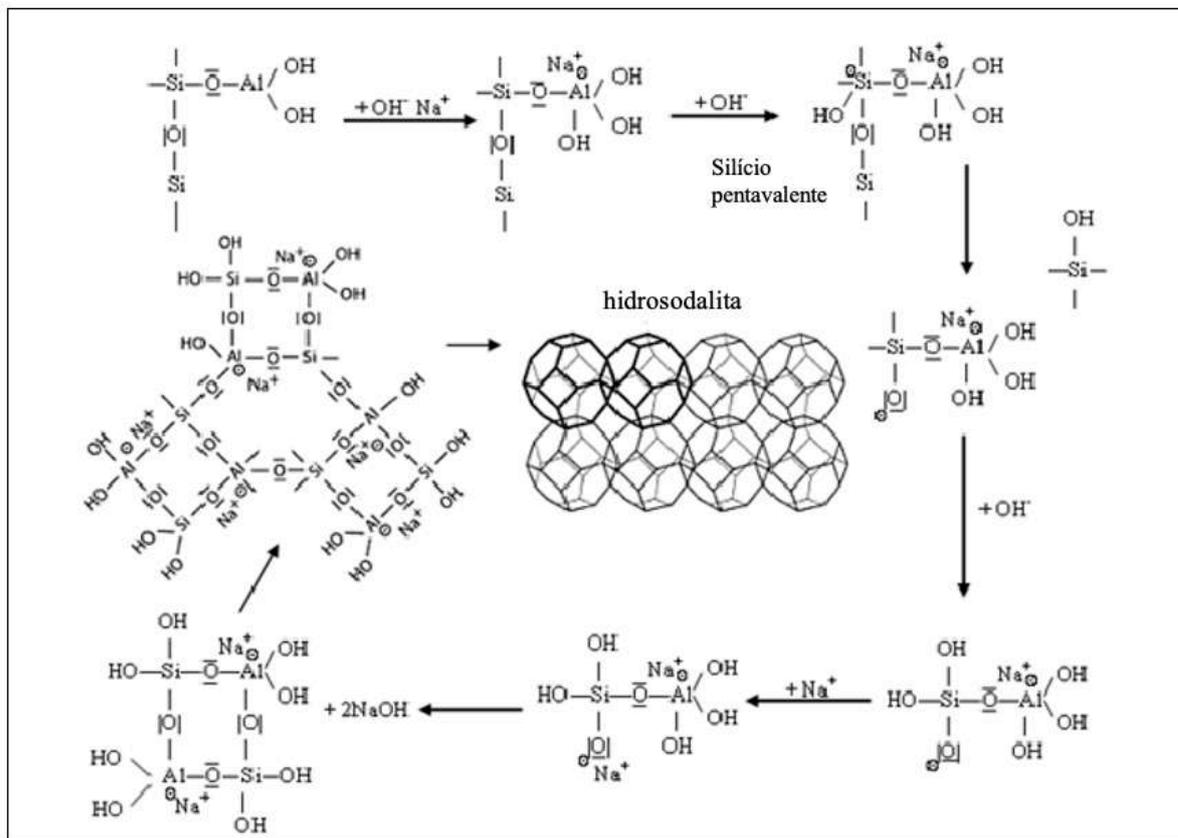


Fonte: Adaptado de Yanguang *et al.* (2019).

Três picos são observados no gráfico, o primeiro pico diz respeito ao calor resultando do processo de dissolução do metacaulim nas soluções alcalinas, o segundo pico é oriundo do caráter exotérmico da polimerização dos monômeros de silicato e aluminato para formar os géis da estrutura geopolimérica (YANGUANG *et al.*, 2019).

Já o terceiro pico de intensidade bem mais baixa, é atribuído à reorganização dos géis, este modelo está em concordância com estudos similares encontrados na literatura (YANGUANG *et al.*, 2019). Davidovits (2018) explica o mecanismo completo de interação entre o NaOH e metacaulinita, observado no fluxograma da Figura 19.

Figura 19 – Mecanismo de reação da metacaulinita com o hidróxido de sódio.



Fonte: Adaptado de Davidovits (2008).

A princípio, ocorre a formação de Al tetravalente no grupo sialato lateral $O_3\text{-Si-O-Al}(\text{OH})^3\text{-Na}^+$, em seguida, a dissolução alcalina começa com a ligação da base OH^- com o átomo de silício, estendendo sua camada de valência para o estado pentavalente. Em um terceiro momento, a clivagem do oxigênio do siloxano ocorre através da transferência do elétron do silício para o oxigênio e forma um composto intermediário Si-OH por um lado e o siloxo básico Si-O^- por outro (DAVIDOVITS, 2008).

O mecanismo segue para o isolamento da molécula ortosialato, a unidade primária da polimerização, seguida da reação do siloxo básico Si-O^- com o cátion sódio (Na^+) e formação da ligação terminal Si-ONa . Em consequência, Si-ONa e OH-Al condensam a partir do NaOH e a estrutura ciclo-disialato são criados. Aqui, o NaOH alcalino é liberado e permitido reagir novamente onde, por fim, o processo de policondensação ocorre na rede da hidrosodalita (DAVIDOVITS, 2008).

Para o caso da escória granulada de alto forno, como um precursor rico em cálcio, distingue-se por ser muito mais reativa em pH moderadamente alcalino, viabilizando sua

utilização não somente de soluções de hidróxidos de sódio e potássio e de silicatos, como soluções de carbonato ou sulfato de metal alcalino, pois reage muito lentamente com a água e a presença de compostos alcalinos apenas acelera a reação de endurecimento do material (MARVILA *et al.*, 2021).

Marvila *et al.* (2021) continua elucidando que os produtos das reações com o hidróxido de sódio e outros ativadores são predominantemente géis de silicato de cálcio hidratados semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento Portland, no entanto, os géis apresentam quantidades menores de Ca e mais quantidades de Al nas localizações tetraédricas o que resulta em maior grau de polimerização e em um grau significativo de reticulação entre as cadeias de gel C-A-S-H formadas.

2.2.6.2 Silicato de Sódio

Os silicatos de sódio são raramente utilizados como ativadores de uso único para obtenção de geopolímeros, sendo quase sempre misturados com NaOH para atingir potencial de ativação suficiente e são utilizados principalmente por conta de poderem fornecer propriedades de alcalinidade e resistência crescentes (NERGIS *et al.*, 2018).

Diversos são os meios de obtenção do silicato de sódio, desde a fusão de misturas de sílica e carbonato de sódio entre 850° e 1088 °C ou de menor incidência a partir do sulfato de sódio, até através da dissolução de matérias-primas silicosas como a areia em solução de hidróxido de sódio a alta temperatura e pressão (BIRICIK *et al.*, 2021).

A comercialização do Na_2SiO_3 pode se configurar como soluções aquosas ou sólidos parcialmente hidratados, cuja concentração máxima de silicato de sódio no caso das soluções é limitada pelo fator da viscosidade justificado pelo fato de não haver limite de saturação, com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ gerando aumento de viscosidade até que a solução se torne sólida (BRITO, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

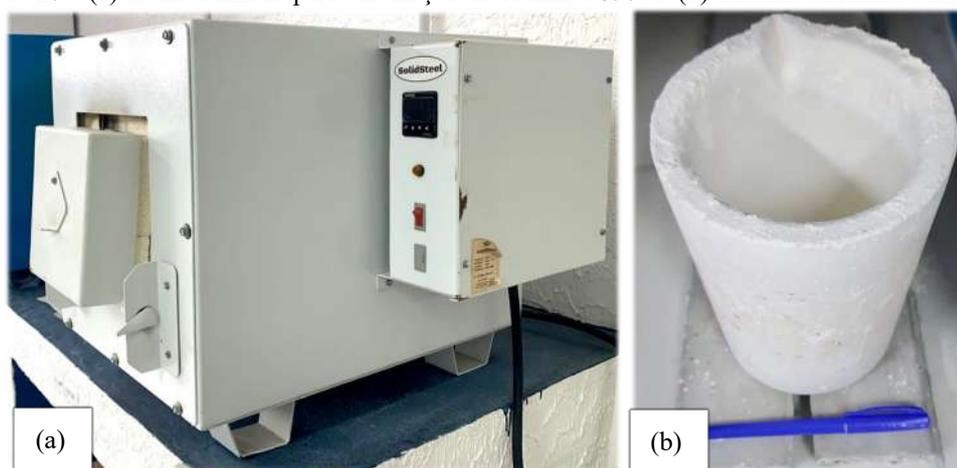
3.1 MATERIAIS

3.1.1 Metacaulim

Utilizou-se caulim comercial, em sacas de 25 kg com granulometria padronizada em 75 μm . Para obtenção do metacaulim, o caulim utilizado foi submetido a um processo de secagem por 24h a 105 °C em estufa para eliminação da água superficial. A temperatura de calcinação foi definida a 850 °C por um patamar de 2 horas, com base na metodologia de Rios (2011), que indicou a efetividade desta faixa de temperatura. O material foi resfriado de forma natural.

O procedimento de calcinação foi realizado no *Campus* de Ananindeua da UFPA, no Laboratório de Práticas Tecnológicas da Faculdade de Engenharia de Materiais (LAPTEC/FEMAT), através de um cadinho refratário para acomodação do material no interior do forno. O equipamento utilizado foi um forno do tipo mufla da marca SolidSteel, com capacidade de 6,7 L e temperatura de trabalho de até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, tanto o equipamento e o cadinho utilizados são exibidos na Figura 20.

Figura 20 – (a) mufla utilizada para calcinação do caulim a 850° C (b) cadinho refratário utilizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da calcinação do caulim, que sofre alteração de sua estrutura com a perda de água estrutural, forma-se um material rico em alumínio e silício denominado metacaulim, cuja

composição e granulometria são apropriadas para síntese dos geopolímeros, não havendo necessidade de mais etapas de beneficiamento.

3.1.2 Escória Granulada de Alto Forno

A EAF foi utilizada como substituição parcial ao metacaulim, oriunda do município de Marabá-PA pela empresa Siderúrgica Norte Brasil coletada de acordo com a norma NBR 10007 (ABNT, 2004). O resíduo foi submetido a um processo de secagem em estufa a 105 °C e moagem em moinho de bolas com volume útil de 21 litros, por um período de trinta minutos, utilizando 1 kg de EAF e esferas de aço inoxidável de 15, 20 e 30 mm de diâmetro, equipamentos presentes na Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA Campus Belém (USIMAT/LEQ/UFPA).

Em seguida, realizou-se o peneiramento manual do resíduo, através de uma peneira de 200 mesh da série Tyler (abertura de 75 µm). Não foram observadas variações no aspecto de coloração do pó de escória ou a presença de resíduos orgânicos no material.

3.1.3 Ativador Alcalino

A concentração da solução alcalina de hidróxido de sódio foi adotada como um dos parâmetros de dosagem durante as sínteses, definiu-se a concentração de NaOH entre 8, 10 e 12 M, determinados experimentalmente com base em diferentes intervalos de molaridades indicados na literatura.

Para o preparo do ativador, silicato de sódio foi utilizado em conjunto ao hidróxido de sódio para fornecer o ativador adequado para o geopolímero, já que o NaOH contribui para a dissolução das matérias-primas. A solução de silicato de sódio alcalino utilizada foi de origem comercial, sendo um líquido viscoso, inodoro e de coloração entre incolor a levemente amarelado, a Tabela 4 indica a ficha técnica do produto informada pelo fabricante.

Tabela 4 – propriedades e especificações do silicato de sódio alcalino comercial utilizado.

CARACTERÍSTICA	PROPRIEDADE / ESPECIFICAÇÕES
Densidade a 25 °C	1,563 – 1,600 g/l
Na ₂ O	14,600 – 15,200%
SiO ₂	32,00 – 34,00%
Viscosidade a 25 °C	900 – 1,350 cP

Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação as principais características do hidróxido de sódio utilizado, também de origem comercial, podem ser observadas na Tabela 5, a partir da ficha técnica cedida pelo fabricante.

Tabela 5 – propriedades e especificações do hidróxido de sódio comercial utilizado.

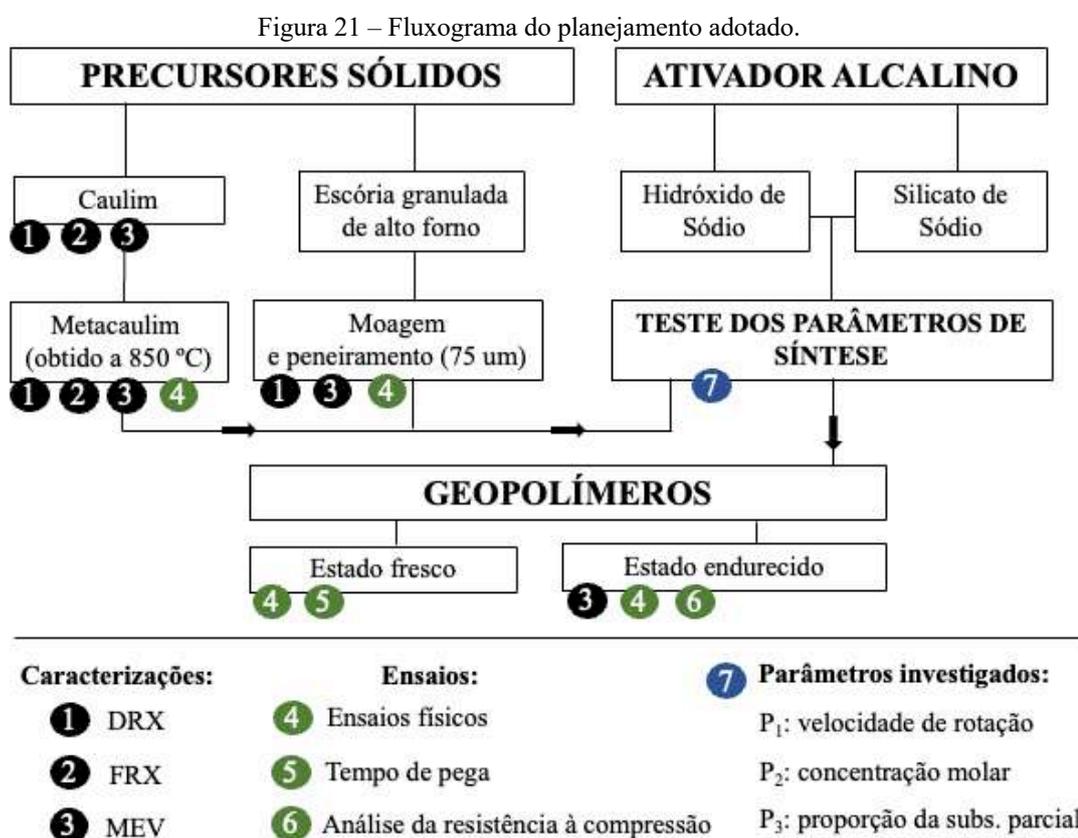
CARACTERÍSTICA	PROPRIEDADE / ESPECIFICAÇÕES
Estado físico	Sólido
Cor	Branca leitosa
Odor	Inodoro
Teor de alcalinidade	96% – 99%
Ponto de ebulição	188 a 198 °C
Ponto de fulgor	Produto não é combustível

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento Experimental

O planejamento dos procedimentos é apresentado no fluxograma da Figura 21, para melhor compreensão dos referentes ensaios e caracterizações propostos.



Fonte: elaborado pelo autor.

No que tange o desenvolvimento dos geopolímeros, a partir da realização de experimentos para verificar a efetividade de diferentes intervalos de concentrações, adotou-se como variáveis de dosagem a molaridade da solução de NaOH para 8, 10 e 12 M, intervalos baseados também a partir de diversas pesquisas (LIVI e REPETTE, 2017; FARHAN *et al.*, 2020; JESUS *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2021; AYENI *et al.*, 2021) que destacam a favorabilidade de tais concentrações dentro da faixa adotada para o processo de síntese geopolimérica.

Definiu-se, ainda, a substituição parcial em massa de escória granulada de alto forno (EAF) em relação a massa total de metacaulim (MK) para formulações de 0%, 20% e 40 % com a finalidade de investigar a influência de tal substituição nas propriedades dos materiais obtidos, realizado de forma complementar a demais estudos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Compósitos da Universidade Federal do Pará (GPMCOMP/UFGA).

De forma a simplificar as nomenclaturas das formulações, a Tabela 6 demonstra os códigos adotados para cada proporção e sua respectiva molaridade.

Tabela 6 – Códigos adotados para cada formulação e molaridade desenvolvida.

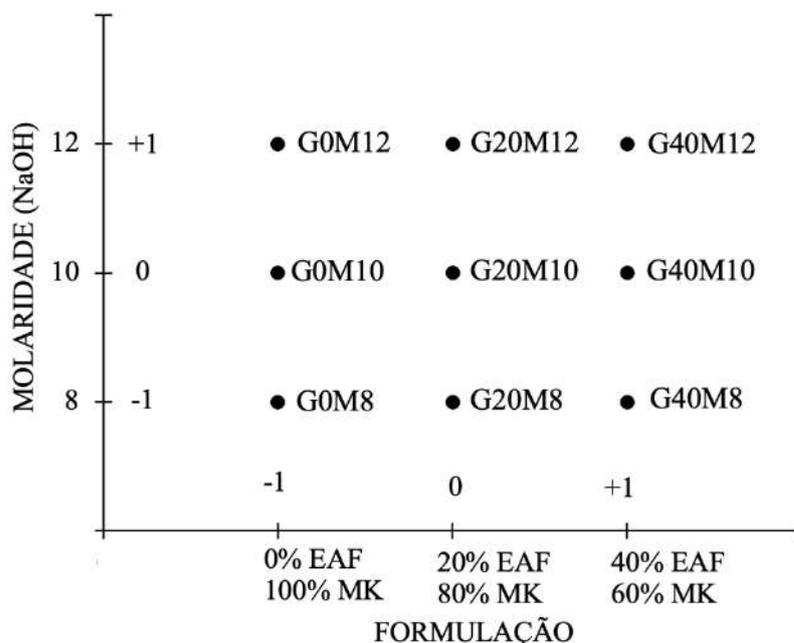
FORMULAÇÃO	MOLARIDADE DE NaOH	CÓDIGO ADOTADO
100% MK 0% EAF	8	G0M8
	10	G0M10
	12	G0M12
80% MK 20% EAF	8	G20M8
	10	G20M10
	12	G20M12
60% MK 40% EAF	8	G40M8
	10	G40M10
	12	G40M12

Fonte: Elaborado pelo autor.

A coluna da formulação indica o teor percentual de substituição parcial em massa do metacaulim (MK) em relação a escória granulada de alto forno (EAF). Adotou-se o termo “G” como código para geopolímeros, procedido dos números 0, 20 ou 40 para indicar o teor percentual de substituição. Por fim, o termo “M” procedido dos valores 8, 10 ou 12 para indicar qual o valor da concentração molar de hidróxido de sódio.

Com tais preceitos esclarecidos, adotou-se um planejamento experimental com duas variáveis no que tange uma relação de sólido e de líquido entre os eixos, conforme demonstrado na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico do planejamento estatístico adotado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, os tratamentos seguiram o esquema fatorial com dois fatores variando em três níveis (3^2), sendo um fator (eixo das abcissas) a substituição parcial de MK (fonte de aluminossilicato) por EAF (fonte de cálcio); sendo o outro fator (eixo das ordenadas) a molaridade de NaOH no intervalo escolhido.

Assim, configurou-se um delineamento composto central com triplicatas para cada tratamento tal, no qual foi utilizado como variável resposta a propriedade de resistência à compressão dos corpos de prova.

3.2.2 Síntese dos Geopolímeros

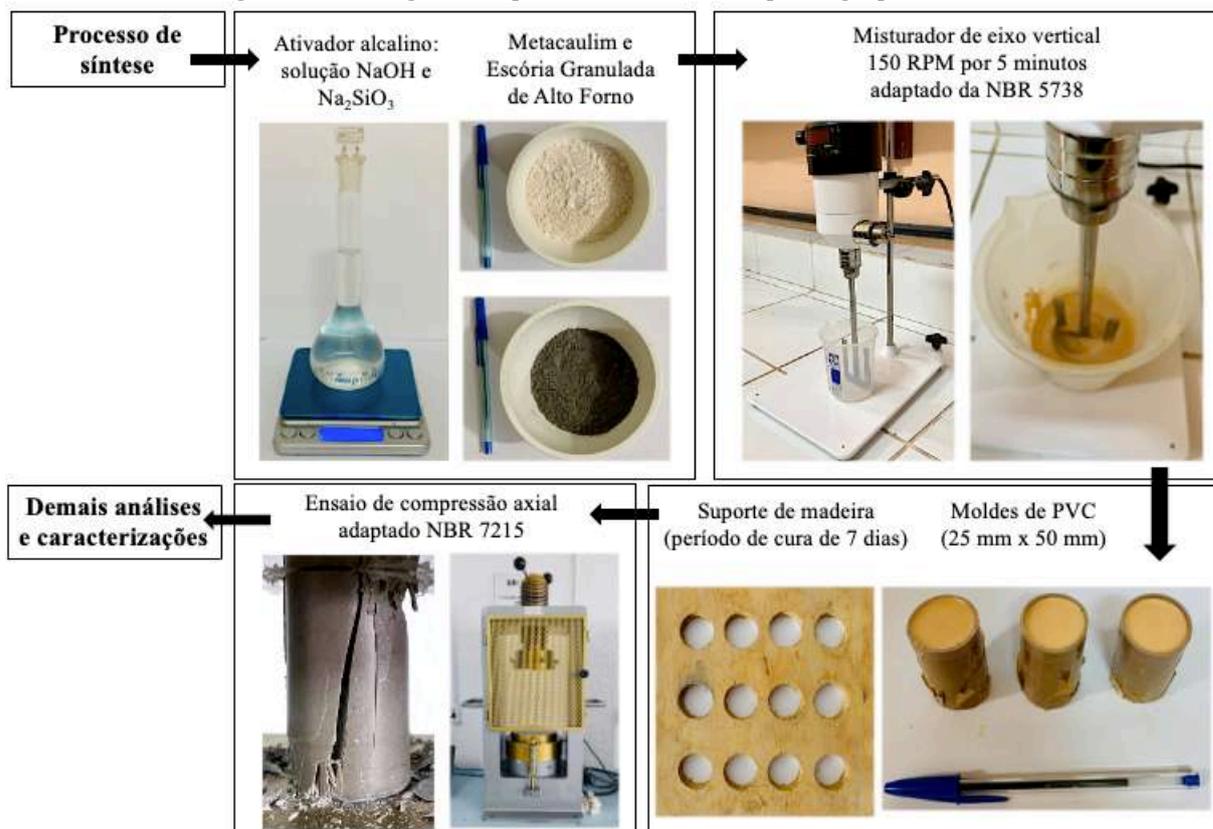
O processo de síntese da pasta geopolimérica para as respectivas variáveis adotadas iniciou-se com a dosagem e preparo dos precursores sólidos e da solução contendo o ativador alcalino, separadamente. Como base para os experimentos e processo de mistura, foram utilizadas as recomendações da norma NBR 5738 (ABNT, 2015), com os procedimentos

realizados no Laboratório de Materiais Porosos e Sintetizados da UFPA *Campus* Belém (LAMPS/LEQ/UFPA).

O metacaulim e a escória granulada de alto forno, em forma de pós, foram homogeneizados previamente em um recipiente de acordo com a proporção pré-estabelecida para cada formulação. Iniciou-se o processo de síntese com a adição do ativador alcalino composto por silicato de sódio de hidróxido de sódio em um béquer de plástico, este foi posicionado em um misturador de eixo vertical com hélice do tipo âncora para facilitar o processo de cisalhamento da mistura.

Em seguida, o pó homogeneizado de MK e EAF foi adicionado na solução alcalina, com uma rotação do eixo do equipamento estabelecida em 150 RPM por um período de cinco minutos para a obtenção da pasta geopolimérica. A Figura 23 exibe um fluxograma das matérias primas e do equipamento utilizado e a realização do processo de síntese.

Figura 23 – Fluxograma do processo de síntese das pastas geopoliméricas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Após o processo de homogeneização realizado pelo misturador, a pasta de geopolímero obtida foi transferida para moldes de PVC (25 mm de diâmetro e 50 mm de altura) em uma única camada e sem a necessidade de desmoldantes. Em sequência, os moldes foram

submetidos a um processo de vibração através de um agitador eletromecânico de peneiras, configurado para frequência de 60 Hz a fim de favorecer o preenchimento de vazios eventualmente ocasionados por conta da técnica utilizada e do formato confeccionado.

As amostras foram retiradas do molde após cura inicial de 24 horas e armazenadas em temperatura e umidade ambientes no próprio laboratório. Os corpos de prova cilíndricos, após processo de cura de 7 dias, foram retificados utilizando-se uma politriz metalográfica e então direcionados para ensaios de resistência à compressão axial adaptado da norma NBR 7215 (ABNT, 2019).

3.3.3 Caracterizações Mineralógica, Química e Morfológica

3.3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise mineralógica, realizada com intuito de identificar as fases cristalinas dos materiais, foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X, cujas amostras do metacaulim e da escória granulada de alto forno foram preparadas mediante processos de quarteamento e homogeneização, para adequação dos tamanhos dos grãos e aumento da relevância das amostras analisadas. As análises foram realizadas no Instituto de Geociências e Engenharias da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará *Campus* Marabá (IGE/UNIFESSPA).

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro de Raios-X de bancada, modelo MiniFlex 600 do fabricante Rigaku Corporation com especificações de gerador de Raios-X de 600 W (20-40 kV e 2-15 mA), tubo de cobre, foco fino de 1 kW, goniômetro de tela 2 teta e fenda sollar incidente e recepção de 2.5 °, fenda DS 1.25 e 0.625 °, fenda DHL de 10 mm, fenda de SS 1.25°, beam stopper e fenda de espalhamento de 8 mm.

O tratamento dos dados foi realizado através do *software* X'Pert HighScore Plus da Panalytical que gerou os picos e auxiliou na comparação de acordo com as fichas PDF disponíveis em bancos de dados do próprio programa para o reconhecimento das principais fases minerais presentes nos materiais. Já o *software* Origin da OriginLab Corporation foi utilizado para criação e formatação do difratograma que identifica os picos.

3.3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química em quantidades de óxidos do caulim e do metacaulim utilizado foram determinadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) por energia dispersiva em um espectrômetro da marca PANalytical e modelo EPSILON 3 XL, com tensão máxima 50 kV, corrente máxima de 3 mA, gás Hélio sob pressão 10 kgf/cm².

As amostras foram preparadas conforme recomendações do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas *Campus* Manaus (LAMAC/UFAM).

3.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise tanto do aspecto morfológico do caulim quanto da região da fratura dos corpos de prova foi realizada utilizando um equipamento de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), da marca HITACHI, modelo TM 3000, presente no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará *Campus* Belém (LEQ/PRODERNA/UFPA).

3.3.4 Caracterizações Físicas

3.3.4.1 Tempo de Pega

Para determinação do tempo de pega da pasta geopolimérica, primeiramente realizou-se a determinação da consistência normal da pasta de forma adaptada através das diretrizes da norma NBR 16606 (ABNT, 2018). Parafusou-se a sonda de consistência e zerou-se o leitor do aparelho Vicat utilizado. O tempo T_1 foi aferido no momento de mistura da pasta e o ajuste da quantidade de água foi realizado até que sonda repousasse a $6 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$.

A partir do resultado de consistência normal atingido, o ensaio de tempo de pega foi realizado a partir da NBR 16607 (ABNT, 2017) onde a pasta foi posicionada e rasada em um recipiente cônico e posicionada no aparelho. Com os marcadores zerados, posicionou-se lentamente a agulha até que encostasse na pasta e, dado a natureza de pega rápida dos geopolímeros, optou-se por repetir-se a descida da agulha em um intervalo de 5 minutos. O chamado T_2 foi anotado a partir do momento que a agulha atingiu $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ da placa de vidro e T_3 aferido após a agulha descer 0,5 mm.

O tempo de início de pega foi dado pela diferença entre T_2 e T_1 e o tempo de fim de pega pela diferença entre T_3 e T_1 , sendo esse o tempo necessário para o processo de início da cura da pasta geopolimérica.

3.3.4.2 Massa Específica da pasta

O ensaio de massa específica dos pós de metacaulim e escória granulada de alto forno foram aferidos através do frasco volumétrico de Le Chatelier e utilizando água destilada, a partir das diretrizes da norma NBR 16605 (ABNT, 2017).

Para a massa específica das pastas geopoliméricas, depositou-se as formulações em uma proveta graduada que foi estabelecida como um molde de volume e massa conhecidos. O cálculo foi realizado conforme a Equação 2.

$$m_{e_p} = \frac{m - m_o}{v} \quad \text{Equação 2}$$

Onde m é a massa do molde com a mistura, m_o é a massa do molde vazio e v é volume interno do molde padrão, por fim m_{e_p} é a massa específica da pasta geopolimérica.

3.3.4.3 Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica Real

Foram utilizados corpos de prova padronizados com as mesmas dimensões do molde de PVC de 25 mm x 50 mm, com tempo de cura de 7 dias, as propriedades físicas foram obtidas de forma adaptada de acordo com as recomendações da norma NBR 9778 (ABNT, 2005), a partir de triplicatas.

O procedimento iniciou-se pela secagem dos corpos de prova em estufa (105 ± 5) °C durante 72 horas e posterior aferição de massa seca através de uma balança analítica. Os corpos de prova foram então submersos por 72 horas com água a temperatura ambiente (23 ± 2) °C e, posteriormente, a temperatura da água foi elevada até o ponto de ebulição e mantida por um período de 5 horas com ajuste constante do volume de água.

A aferição da chamada massa imersa foi realizada após o resfriamento natural da água até a temperatura ambiente utilizando uma balança de precisão posicionada em um aparato, o procedimento é baseado no princípio de Arquimedes. Por fim, a massa saturada foi aferida logo

em seguida após a retirada da amostra do recipiente com água destilada, secando-a superficialmente com um pano úmido.

As Equações 3, 4 e 5 demonstram os cálculos a serem realizados e as propriedades físicas de absorção de água (A_A), índice de vazios (I_V) e massa específica real (ρ_r) que foram obtidas para os corpos de prova no estado endurecido para todas as composições propostas.

$$A_A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$I_V = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad \text{Equação 5}$$

Onde m_s é a massa seca, m_i é a massa imersa e m_{sat} é a massa saturada.

3.3.5 Resistência à compressão

As diretrizes adotadas foram oriundas e adaptadas da norma NBR 7215 (ABNT 2019), no qual foram utilizados corpos de prova cilíndricos previamente identificados, retificados e preparados para um tempo de cura de 7 dias.

As dimensões dos corpos de prova foram aferidas com paquímetro e as amostras foram posicionadas em uma prensa hidráulica da marca Contenco com capacidade de até 100 toneladas, equipamento presente no Laboratório de Práticas Tecnológicas da Faculdade de Engenharia de Materiais da UFPA *Campus Ananindeua* (LAPTEC/FEMAT).

De acordo com o fabricante, o equipamento possibilita a aplicação de carga contínua e conta com 2 válvulas reguladoras para incremento e decréscimo de carga, por padrão o equipamento é predisposto para realizar ensaios em corpos de prova cilíndricos e dispensa a utilização de calços ou tarugos, pois conta um sistema ajustável de altura do prato superior, dispensando assim a necessidade de avanço rápido para aproximação do corpo de prova na fase preparatória do ensaio.

As informações foram são coletadas através do *software* Pavitest e os dados e relatórios podem ser posteriormente exportados para outros *softwares* para tratamento e formatação de gráficos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção trata sobre os resultados obtidos a partir do planejamento experimental apresentado na seção anterior e dizem respeito, respectivamente, a caracterização dos precursores sólidos, ao teste de parâmetros de síntese e a obtenção da formulação mais relevante.

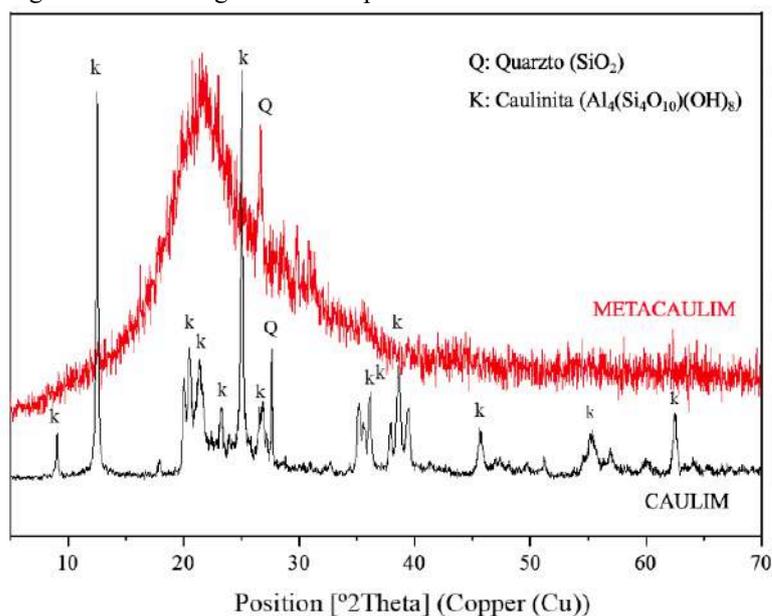
Obtida a formulação das pastas geopoliméricas são apresentados, ainda, sequencialmente, os resultados de ensaios físicos para o estado fresco e endurecido, bem como o ensaio de resistência média a compressão, a análise morfológica da fratura dos corpos de prova e o tratamento estatístico realizado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES SÓLIDOS

4.1.1 Caracterização Mineralógica (DRX)

A Figura apresenta os resultados do ensaio de caracterização mineralógica através da técnica de Difração de Raios-X para a fonte de aluminossilicato utilizada, cujo halo aproximado de $12,5^\circ$ no eixo 2θ caracteriza-se como um dos principais picos do caulim antes do processo de calcinação e não é mais observado para o difratograma do metacaulim obtido, representado pela cor vermelha.

Figura 24 – Difratograma obtido para o caulim e metacaulim utilizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

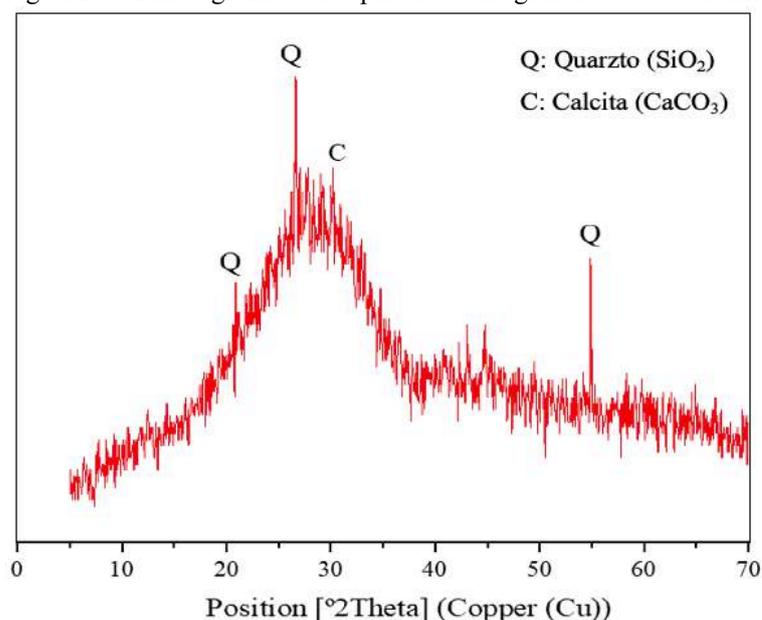
Observa-se, ainda para o caulim, picos de quartzo (Q) associado a presença do elemento silício e picos de caulinita (K), argilomineral proeminente na constituição do mesmo e com resultados condizentes com a literatura (AYENI *et al.*, 2021; BARRETO e COSTA, 2022).

Em relação ao metacaulim, que foi obtido pela calcinação a 850 °C por 2 horas, é possível observar a característica reativa do material na diferença entre os difratogramas, especialmente devido à presença do halo amorfo. O processo de calcinação, sob o tempo e temperatura estipulados, foi eficiente por conta do elevado grau de amorfização da estrutura, onde não é possível notar os picos característicos da caulinita (K) anteriormente observáveis no difratograma do caulim, contendo apenas um pico residual de quartzo (Q) para $2\theta = 26,6^\circ$.

O metacaulim obtido está condizente com resultados encontrados na literatura (ROCHA *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2018; NANA *et al.*, 2020), cujos autores realizaram estudos em temperatura igual ou próxima da utilizada neste estudo. A transformação do caulim em metacaulim é necessária para que o processo de desidroxilação de sua estrutura resulte justamente um material com característica amorfa, elevando dessa forma sua reatividade e potencializando a reação de geopolimerização (GHANI *et al.*, 2021).

Em relação a análise realizada para a amostra de escória granulada de alto forno, a Figura demonstra o difratograma obtido, no qual se nota principalmente a presença de picos residuais de quartzo (Q) em $2\theta = 23,6^\circ$, $26,6^\circ$ e 55° .

Figura 25 – Difratograma obtido para a escória granulada de alto forno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do difratograma indica uma característica amorfa do material que pode ser atribuída ao seu processo de resfriamento rápido por meio de jatos de água sob alta pressão, fator favorável para aumento de sua reatividade e utilização como precursor adequado para o desenvolvimento de geopolímeros (PIMENTEL *et al.*, 2018). Estruturas com alto grau de cristalinidade obtidas através de um resfriamento lento tendem a manter a estabilidade química e não seriam tão vantajosas para a obtenção dos geopolímeros (SUN *et al.*, 2020).

Ressalta-se o pico de calcita (C) em $2\theta = 29,4^\circ$, condizente com os estudos na literatura de referência (PIMENTEL *et al.*, 2018, PORTO, 2019; HUMAD *et al.*, 2019; JAMIL *et al.*, 2021; ANJOS *et al.*, 2021; PAGIO *et al.*, 2022). O cálcio presente na calcita configura-se como elemento de importância para o processo de geopolimerização, sendo eficaz para o desenvolvimento de alta resistência à compressão do material (JAMIL *et al.*, 2021).

4.1.2 Caracterização Química (FRX)

A Tabela 7 apresenta resultados de Fluorescência de Raios-X obtidos para o caulim comercial utilizado e o metacaulim obtido após calcinação a 850°C por um patamar de 2 horas.

Tabela 7 – composição de óxidos e elementos obtida para o caulim comercial e metacaulim (850°C) por meio da técnica de FRX.

Composição	Quantidade (%) (Caulim)	Quantidade (%) (Metacaulim)	Composição	Quantidade (Caulim)	Quantidade (Metacaulim)
Al ₂ O ₃	35,90	37,28	CaO	0,47%	-
SiO ₂	56,35	55,66	Fe ₂ O ₃	1,35%	1,28%
P ₂ O ₅	0,84	0,78	Ag	998,6 ppm	0,10%
K ₂ O	4,76	4,70	Pb	315,2 ppm	326,5 ppm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que tanto o caulim quanto o metacaulim possuem altos percentuais de óxidos de silício e óxido de alumínio, respectivamente com valores de 55,66% e 37,28%. Dessa forma, corrobora-se que a matéria-prima é de fato fonte de Al e Si sendo favorável para a reação geopolimérica. Tais dados, confirmam ainda as composições das fases minerais observadas anteriormente nos difratogramas, adequando-o como o principal precursor sólido utilizado na

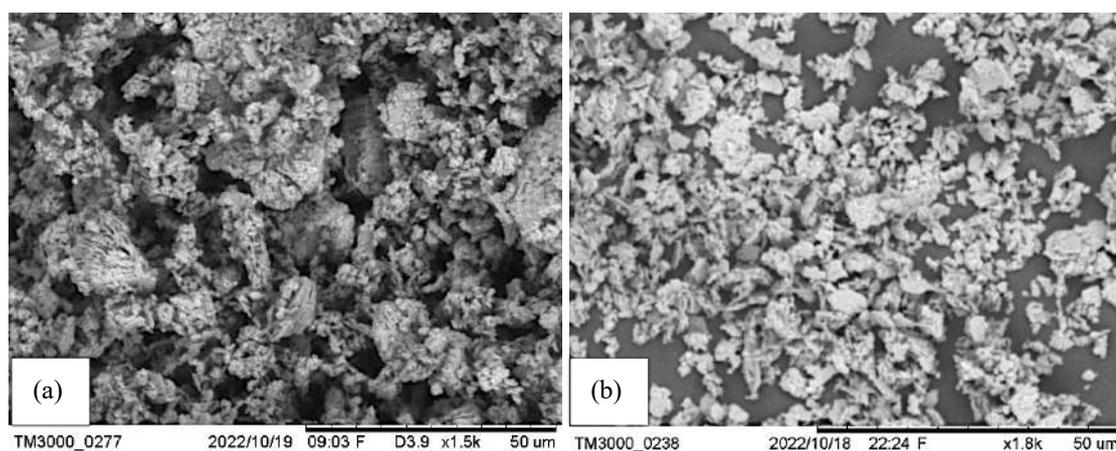
síntese de geopolímeros. A composição também se torna relevante para um eventual cálculo estimado da razão de Davidovits para os materiais sintetizados.

Os resultados da análise de composição química do metacaulim estão congruentes com as composições encontradas na literatura (WAN et. al, 2017, BRITO et al., 2018, KRÓL; ROZEK, 2018; BARRETO; COSTA, 2022).

4.1.3 Morfologia das partículas

A Figura 26 demonstra as micrografias obtidas para o caulim (a) e o metacaulim obtido a 850 °C por 2 h (b), onde é possível observar a morfologia das partículas.

Figura 26 – Morfologia das partículas de (a) caulim e (b) metacaulim, com ampliações respectivas de 1500x e 1800x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

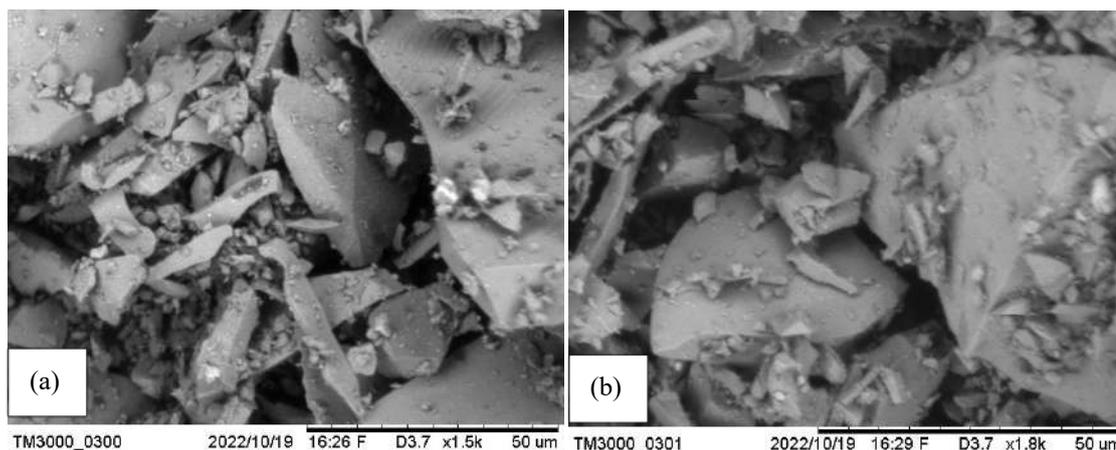
Através da amostra de caulim analisado, observa-se que as partículas apresentaram superfície rugosa e tamanhos irregulares, com partículas menores que 50 μm . De acordo com Sousa (2020), em alguns casos é possível observar uma morfologia bem definida a partir de ampliações maiores, com geometrias pseudo-hexagonal para a caulinita, bem como a característica de empilhamento do tipo *booklets*.

Para o metacaulim, observa-se que apesar de também apresentar aglomerados de partículas irregulares semelhantes ao do caulim, é possível notar uma diminuição das folhas empacotadas, confirmando que o processo de calcinação acarreta alteração da estrutura. A junção entre as fases mineralógicas das amostras via DRX, a composição química via FRX e o aspecto morfológico via MEV corroboram que o precursor utilizado é essencialmente caulínico, com elevado teor de aluminossilicato e reativo, todos fatores favoráveis a reação de

geopolimerização. A morfologia das partículas observadas está de acordo estudos conduzidos por outros autores (ABDULLAH *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2020; AL-JABERI *et al.*, 2021).

A Figura 27 demonstra as micrografias obtidas para a escória granulada de alto forno, onde é possível observar o formato irregular e angular das partículas.

Figura 27 – Morfologia das partículas de escória granulada de alto forno com ampliações respectivas de (a) 1500x e (b) 1800x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabe-se que a EAF é composta principalmente por fases vítreas, que estão em uma estrutura de rede contínua não havendo concentrações de tensão na área interfacial. Entretanto, Wan *et al.* (2004) esclarecem que a partir do processo de beneficiamento através do moinho de bolas, o impacto e fricção entre as esferas de aço podem promover desconexões das ligações entre moléculas e átomos. Assim, quando as partículas de escória são cominuídas, a forma da superfície quebrada não apresenta característica fixa, sendo predominantemente de geometria anômala com bordas e ângulos distintos, observados nitidamente nas micrografias obtidas.

Sun *et al.* (2020) demonstram o efeito na morfologia das partículas da escória quando submetida a condições ácidas ou alcalinas. Sob a condição ácida, a escória se dissolve em finas partículas coloidais e, com o aumento da acidez, o grau de corrosão é mais evidente e as partículas formadas são menores. Sob condições alcalinas, adotadas para este trabalho, a fase vítrea da escória também se dissolve, mas uma estrutura de rede tridimensional pode ser formada. Com o aumento da idade de hidratação, a quantidade de dissolução é maior e a estrutura da rede tridimensional formada tende a ser mais aparente e densa.

A geometria irregular das partículas de EAF está de acordo com demais caracterizações morfológicas encontradas na literatura (RADWAN *et al.*, 2021; VERMA e NIRENDRA, 2020; CHEN *et al.*, 2022).

4.2 TESTE DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE

O primeiro parâmetro de síntese (P₁) definido para os testes foi a velocidade de rotação do misturador, sendo o único parâmetro que não foi encontrado padronizações na literatura ou estudos específicos.

O segundo parâmetro (P₂) foi concentração da solução de hidróxido de sódio e o terceiro parâmetro (P₃) a dosagem através da utilização de metacaulim (MK) e da substituição parcial pela escória granulada de alto forno (EAF), tido como a suplementação de cálcio.

O Quadro 2 demonstra um resumo dos principais experimentos realizados e as respectivas observações para cada teste e parâmetro adotado. Para todos os experimentos, adotou-se um tempo fixo de 5 minutos para o processo de mistura onde ao final as observações foram realizadas.

Quadro 2 – Experimentos de síntese realizados e seus respectivos parâmetros e observações.

Exp.	Teste	Parâmetro	Observação
1	Efetividade da mistura	Velocidades de rotação mais baixas: 50, 75 e 100 RPM.	Dificuldade na homogeneização dos componentes, pois a pasta apresentou-se consistência rígida devida aglomeração de sólidos para o tempo de mistura.
2	Efetividade da mistura	Velocidades de rotação moderadas: 150, 175 e 200 RPM.	Homogeneização dos componentes facilitada, sem aglomerações dos sólidos para o tempo de mistura.
3	Efetividade da mistura	Velocidades de rotação mais altas: 250, 275 e 300 RPM.	Dificuldade na homogeneização dos componentes por conta da aglomeração dos sólidos nas bordas internas do recipiente, sem contato com o ativador, ocasionando em material não reagido na pasta.
4	Solução de NaOH	Concentrações mais baixas: 2, 4 e 6 M.	Componentes não reagiram adequadamente, adotando como critério o não enrijecimento da pasta.
5	Solução de NaOH	Concentrações médias: 8, 10 e 12 M.	Componentes reagiram adequadamente, promovendo a reação de geopolimerização utilizando o enrijecimento a pasta como critério.
6	Solução de NaOH	Concentrações mais altas: 14, 16 e 18 M.	Componentes reagiram adequadamente adotando-se o enrijecimento da pasta como critério, porém com coloração esbranquiçada, características de provável eflorescência e do excesso de hidróxido de sódio.

7	Suplementação de cálcio	Substituição parcial em massa mais baixas de EAF: 5% e 10%.	Componentes não reagiram adequadamente, observou-se material provavelmente não reagido e menor resistência ao ensaio de compressão (23,6 MPa) como critério adotado.
8	Suplementação de cálcio	Substituição parcial em massa mais altas de EAF: 20% e 40%.	Componentes reagiram adequadamente, adotando como critério a maior resistência ao ensaio de compressão (39,3 MPa) em relação as composições de 5% e 10%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos experimentos 1 ao 3, testou-se a velocidade de rotação do equipamento utilizado para a mistura dos precursores sólidos e do ativador alcalino. Tais testes foram realizados utilizando formulações de 0% de escória granulada de alto forno, contendo apenas metacaulim, pois o objetivo era verificar de forma mais simplificada a efetividade do equipamento no que tangia a mistura sólido/líquido para obtenção da pasta geopolimérica em tempo hábil.

Dentre os três, o experimento 2 mostrou-se mais efetivo, com a rotação de 150 RPM se mostrando a mais adequada para o processo realizando a mistura em menor tempo, sem a aglomeração de sólidos nas paredes do béquer utilizado ou na hélice do equipamento.

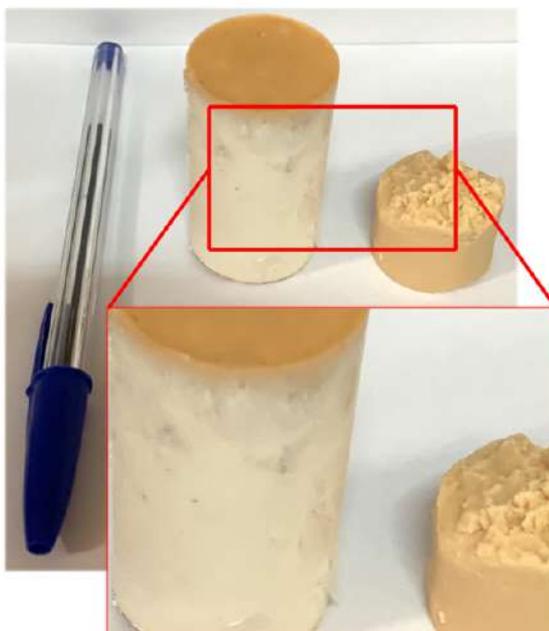
Já os experimentos 4, 5 e 6 foram realizados para observar de forma qualitativa a influência das concentrações de hidróxido de sódio no ativador alcalino. Definiu-se o experimento 5 como de maior sucesso através da observação do enrijecimento da pasta e da menor presença de prováveis eflorescências devido o aspecto esbranquiçado do corpo de prova, proeminente nos outros testes.

Por fim, os experimentos 7 e 8 tiveram como parâmetro a substituição parcial em massa da escória granulada de alto forno em relação ao metacaulim, utilizando os resultados dos experimentos 2 e 5 como base para a velocidade de mistura do equipamento e o intervalo de concentração molar do hidróxido de sódio. Neste sentido, esta pesquisa se desenvolveu em função dos seguintes parâmetros:

- P₁: Velocidade de mistura em 150 RPM.
- P₂: Concentração de NaOH nos intervalos de 8, 10 e 12 M.
- P₃: Formulações em massa de MK com substituição parcial de EAF em 0%, 20% e 40%.

Em relação ao aspecto dos materiais geopoliméricos obtidos durante alguns dos experimentos, a Figura 28 exibe a imagem de dois corpos de provas contendo 100% de metacaulim, já utilizando os parâmetros definidos para a síntese.

Figura 28 – Aspecto de corpos de prova obtidos a partir do metacaulim.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do aspecto dos corpos de prova aos sete dias de cura, observou-se a coloração esbranquiçada ao longo do comprimento do cilindro, provavelmente ocasionado por conta do processo de efloração, este possuindo uma concentração maior de NaOH em 12 M.

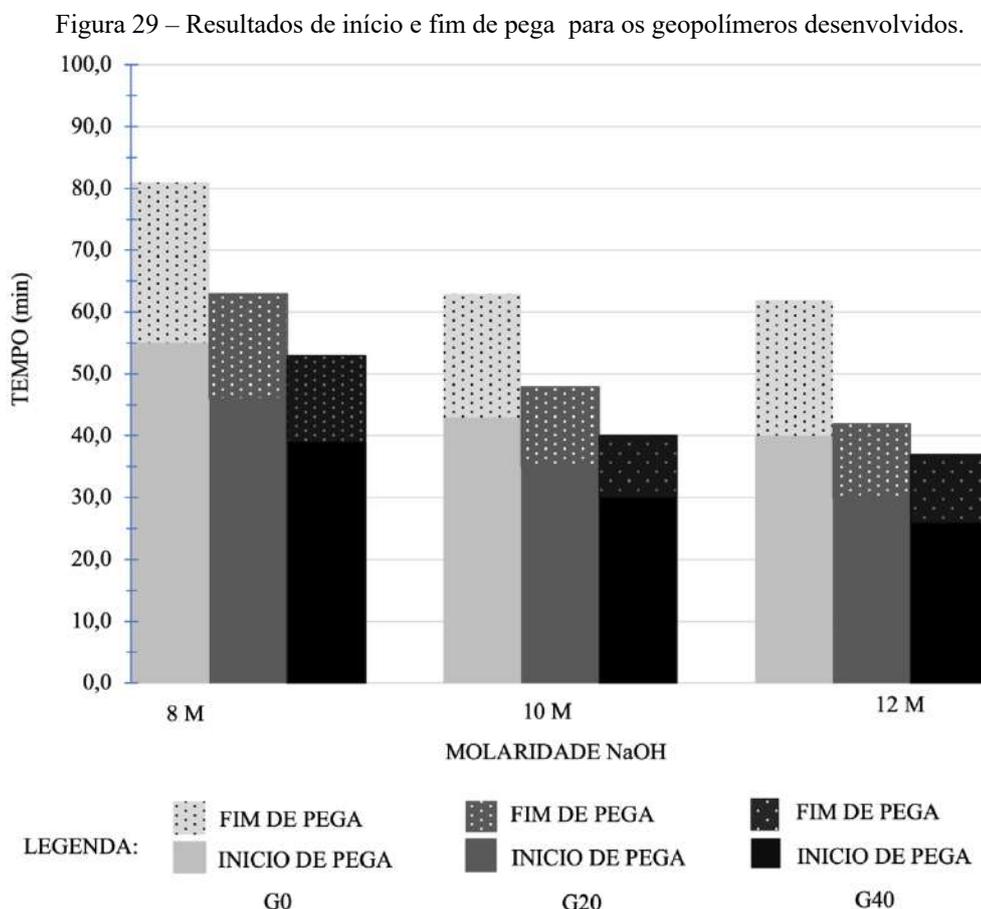
De acordo com Longhi (2019), a formação de efloração em materiais geopoliméricos depende principalmente da relação entre estrutura porosa do material e da estabilidade dos álcalis presentes na sua estrutura, os quais são determinados justamente pelos teores do processo de ativação.

Pode-se observar a direita, também, um corpo de prova que não apresentou aspecto esbranquiçado aos sete dias, possuindo concentração menor de NaOH em 8M, foi rompido em uma prensa hidráulica de bancada de forma manual, de maneira a verificar de forma simples o enrijecimento da pasta e o interior do corpo de prova, no qual pode-se notar o aspecto rugoso característico de materiais com fraturas frágeis.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS NO ESTADO FRESCO

4.3.1 Tempo de pega

Na Figura 29 tem-se o gráfico dos tempos de pegas dos geopolímeros desenvolvidos, no qual se observa que tanto a substituição parcial de MK por EAF quanto a molaridade do ativador alcalino influenciam nos tempos de pega das pastas, cuja formulação G40M12 apresentou menor tempo de início (26 m) e fim de pega (37 m), podendo ser classificado como um material de pega rápida em relação as demais composições que obtiveram característica de pega semi-rápida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto a substituição parcial, nota-se que o teor de cálcio afeta o tempo de pega das pastas geopoliméricas, visto que à medida que se aumentou a substituição parcial da MK por EAF os tempos de início e fim de pega foram gradualmente reduzindo. Segundo Pangdaeng *et al.* (2015), o cálcio fornece sítios de nucleação extras durante a geopolimerização, o que

acarreta a precipitação de espécies dissolvidas e, conseqüentemente, promove o endurecimento mais rápido quando comparado com geopolímeros que possuem menor quantidade de cálcio.

Huseien *et al.* (2018) verificaram que a diminuição do teor de cálcio fornecido pela escória granulada de alto forno e o aumento da proporção de metacaulim impactava no aumento do tempo de pega para argamassas geopoliméricas, estabelecendo que de fato a presença do metacaulim em condições ambientes desacelera o tempo de pega, sendo eficaz caso tal característica seja desejada.

Quanto a molaridade do ativador alcalino, verificou-se que os tempos de pegas diminuíram a partir do aumento das concentrações. Isso decorre, segundo Topark-Ngarm, Chindaprasirt e Sata (2015), porque o aumento da concentração de NaOH acelera a dissolução dos íons de Si^{4+} e Al^{3+} que, no que lhe concerne, otimiza a geopolimerização e, assim, reduz o tempo de pega quando comparado com as composições obtidas a partir de ativadores alcalinos com menores concentrações molares de NaOH.

O mesmo pode ser observado no estudo de Samantasinghar e Singh (2019) que elucidam que o aumento da concentração do ativador alcalino resulta em uma diminuição do tempo de pega, ressaltando também que o maior teor de cálcio na escória favorece uma reação pozolânica para além da reação de geopolimerização. Sendo assim, os produtos de hidratação suplementares, juntamente com os produtos de reação geopoliméricos advindos do contato com o ativador alcalino, acarretam a diminuição dos tempos de pega observados.

Em relação ao valor de molaridade de NaOH, Livi e Repette (2017) demonstraram que para regimes de cura em temperatura ambiente ou até 65 °C, não é indicado ultrapassar a concentração de 12 M, pois evidenciam que seja necessário um aumento da temperatura de cura para promover uma geopolimerização mais efetiva em concentrações maiores, o que conseqüentemente influenciaria também nos tempos de início e fim de pega dos materiais desenvolvidos.

4.3.2 Massa específica da pasta

A composição de maior massa específica obtida foi de 1,899 g/cm³ na formulação G40M12, enquanto a menor foi de 1,738 g/cm³ na formulação G0M8. A massa específica das pastas geopoliméricas para todas as formulações são demonstrados na Tabela 8, bem como o valor obtido para os pós dos precursores sólidos.

Tabela 8 - Resultados para a massa específica das pastas geopoliméricas.

PRECURSOR / FORMULAÇÃO	Massa Específica (g/cm ³)
CAULIM	2,65
MK (850 °C)	2,61
EAF	2,98
G0M8	1,738
G0M10	1,744
G0M12	1,749
G20M8	1,842
G20M10	1,853
G20M12	1,859
G40M8	1,882
G40M10	1,886
G40M12	1,899

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir de uma média indicada para a massa específica da pasta de cimento Portland de cerca de 3,15 g/cm³ (ASTM C138, 2009), observa-se os geopolímeros possuem menor massa específica, tal que a ordem de grandeza nas para as formulações G0M8 e G40M12 correspondem, respectivamente, a 60% e 55% da média da pasta de cimento Portland.

As pastas geopoliméricas permaneceram sem grandes variações quando comparadas entre si, embora notou-se um aumento gradual à medida que a substituição parcial por EAF ocorreu, bem como a partir do aumento da concentração molar. Tal observação tem provável explicação tanto no que tange a maior massa específica de EAF (2,98 g/cm³) em relação a MK (2,61 g/cm³), quanto o maior teor em massa de hidróxido de sódio no ativador alcalino a partir de molaridades mais altas, ocasionando o aumento de densidade da pasta geopolimérica.

Em relação a reologia de pastas geopoliméricas, Favier *et al.* (2013) demonstram que formulações obtidas a partir de metacaulim podem ser vistas como uma suspensão semidiluída de partículas não-brownianas, não coloidais e não deformáveis, em um fluido newtoniano altamente viscoso. Contudo, os autores alertam que a presença de cálcio contido na EAF pode alterar drasticamente o modelo reológico, que pode acarretar uma alteração na configuração das forças entre as partículas e introdução de alguns comportamentos coloidais.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS NO ESTADO ENDURECIDO

Para os geopolímeros no estado endurecido, os resultados de ensaios físicos de absorção de água (AA), índice de vazios (I_v) e massa específica real (ρ_r) são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados para os ensaios físicos no estado endurecido.

FORMULAÇÃO	AA (%)	I_v (%)	ρ_r
G0M8	27,79	35,28	1,83
G0M10	26,24	34,99	1,60
G0M12	24,61	28,23	1,50
G20M8	31,10	40,43	2,23
G20M10	28,45	38,84	2,18
G20M12	28,16	38,17	2,19
G40M8	27,67	39,95	2,40
G40M10	27,61	39,67	2,38
G40M12	25,10	33,63	2,17

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a substituição parcial de metacaulim por escória granulada de alto forno, bem como o aumento do intervalo de concentração molar, ambos contribuíram para o aumento gradativo da chamada massa específica real. Tal fenômeno pode ser explicado primariamente pelo aumento de densidade da formulação à medida que se substituiu MK por EAF, tendo em vista que as massas específicas aferidas para cada precursor foram, respectivamente, 2,61 g/cm³ e 2,98 g/cm³.

Houve também uma tendência de aumento gradativo do índice de vazios, o que pode explicar o elevado percentual de absorção de água dos corpos de prova, dado uma significativa porosidade das amostras. Em relação a substituição parcial de MK por EAF, bem como a partir do aumento da concentração molar, observou-se uma tendência de diminuição da absorção de água.

De acordo com Luna-Galiano *et al.* (2016), para uma dada composição e temperatura de cura, materiais geopoliméricos que são produzidos com ativadores a base de sódio (NaOH) são mais porosos e apresentam diâmetros médios de poros maiores, quando comparado com aqueles obtidos a partir de ativadores a base de potássio (KOH). Sobre a presença do

metacaulim no sistema, segundo Al-Husseinawi *et al.* (2022), o MK possui propriedades comparáveis a da argila, que se expande e se contrai uma vez exposto ao contato com a água. Por conta disso, os espécimes contendo maior percentual em massa de metacaulim apresentaram poros mais abertos e com menor densidade de massa específica real.

Constata-se que a adição de EAF também exerce uma influência na porosidade. Provis *et al.* (2012) verificaram que o uso de escória de alto forno em vez de, por exemplo, cinzas volantes em geopolímeros promove uma diminuição da porosidade, possivelmente devido à natureza química dos precursores. Puligilla e Mondal (2013) propuseram que a formação simultânea do gel geopolimérico e do gel hidrato de silicato de cálcio e alumínio formado na presença de cálcio pode ajudar a preencher as lacunas entre as diferentes fases hidratadas e as partículas não reagidas, resultando em uma matriz mais homogênea. No entanto, não há conclusões completas sobre a contribuição dos diferentes géis, portanto, outros parâmetros provavelmente devem ser levados em consideração.

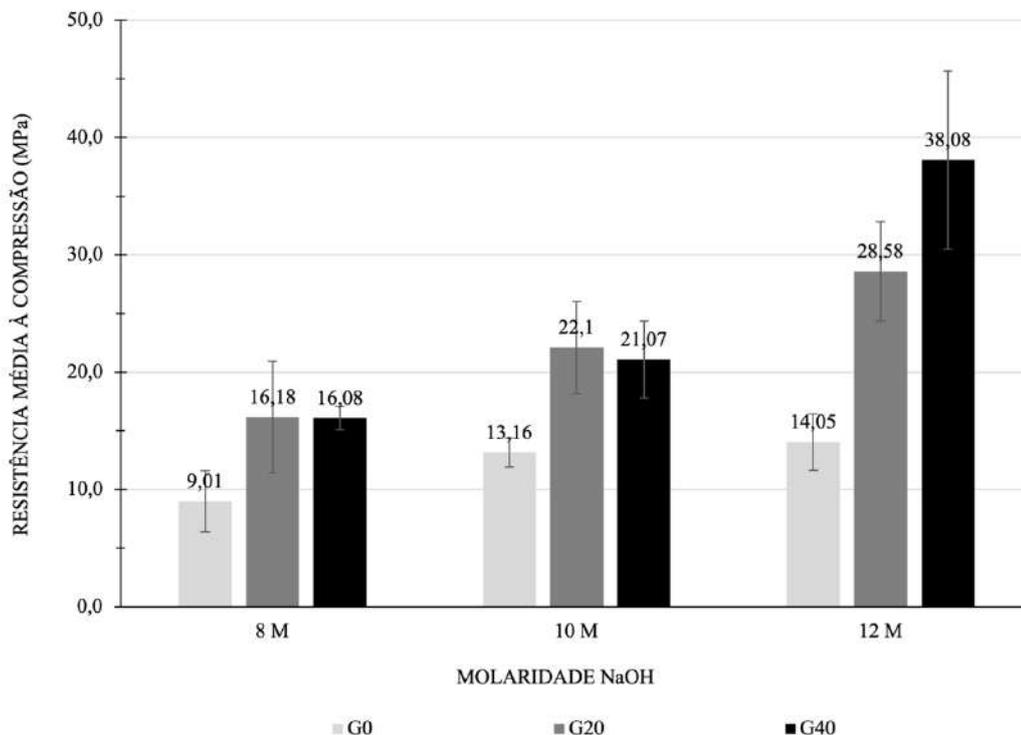
A questão da porosidade do geopolímero é amplamente afetada, ainda, pela ativação térmica durante a cura. Em geral, os geopolímeros curados a 60 °C apresentam tamanhos médios de poros menores e volumes totais de poros maiores do que aqueles curados à temperatura ambiente, que geralmente podem ser dominados por poros no intervalo de 0,1-1 µm. Uma das possibilidades para tal fenômeno é a chamada sinérese, que provoca a expulsão da água aprisionada durante a contração do gel geopolimérico e acarreta a posterior geração de poros (LUNA-GALIANO *et al.*, 2016).

4.5 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

4.5.1 Ensaio de compressão axial

A Figura 30 demonstra o gráfico para os resultados de testes de resistência à compressão aos sete dias, realizado para composições de 0%, 20% e 40% de substituição parcial em massa de MK por EAF em três diferentes molaridades de 8, 10 e 12 M, conforme os parâmetros de síntese definidos experimentalmente.

Figura 30 – Resultados de resistência média a compressão para os geopolímeros desenvolvidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que as maiores resistências à compressão ocorreram nas formulações obtidas com ativador alcalino a 12 molar, tal que se obteve 38,08 MPa para a formulação G40M12 dentre as composições envolvendo a escória, e 14,05 MPa para a formulação GM0M8 entre as composições sem a adição de escória.

Além disso, nota-se o aumento da resistência ao realizar qualquer percentual de substituição de MK por EAF, tal que substituir MK por 20% de EAF (G20) aumentou a resistência à compressão dos geopolímeros em mais de 30% e ao substituir MK por 40% de EAF (G40) aumentou a resistência à compressão em mais de 50%. Os resultados estão de acordo com as evidências presentes na literatura de que escória participa ativamente durante a reação de geopolimerização e do aumento de resistência mecânica do material (JAMIL *et al.*, 2021; HAKEM *et al.*, 2020;).

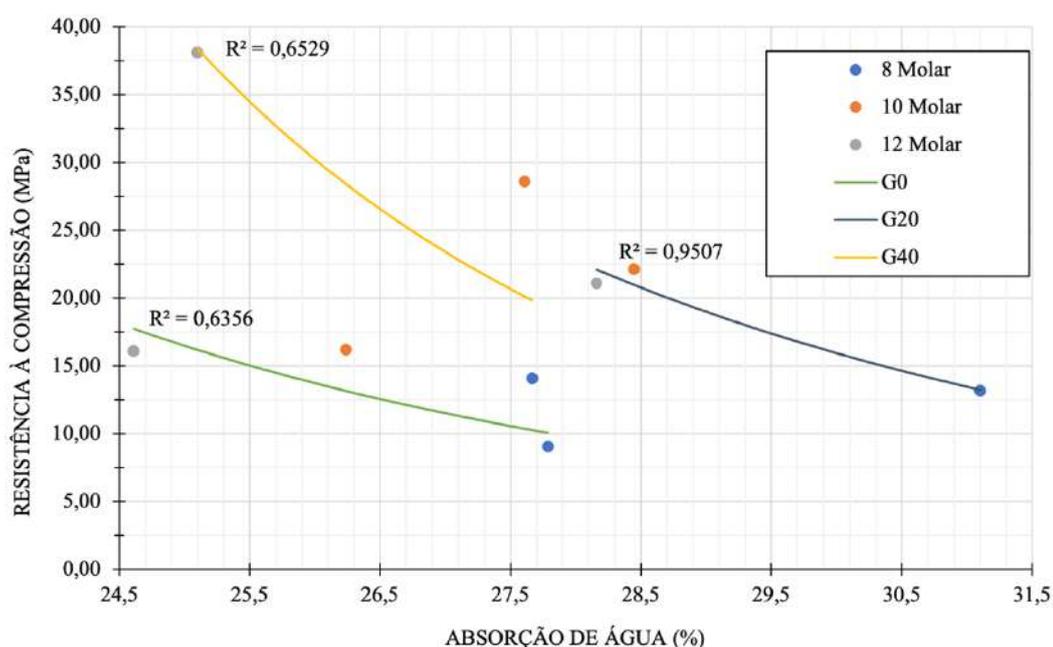
Tal fenômeno pode ser explicado pelo teor de cálcio presente na composição do resíduo, cuja fase mineral calcita pôde ser observada no difratograma apresentado anteriormente durante a etapa de caracterização mineralógica. Segundo Sauffi *et al.* (2019), a presença de calcita tende a levar a uma reação geopolimérica mais efetiva devido a um simples efeito microagregado, que sugere que ainda que haja pouca quantidade de dissolução de minerais carbonáticos, já é

suficiente para liberar Ca^{2+} ou Mg^{2+} para ter-se um resultado notável na estrutura do gel geopolimérico.

Ao correlacionar a propriedade física de absorção de água com a resistência à compressão dos geopolímeros, constata-se que a concentração molar do ativador alcalino influencia em ambas as propriedades, tal que para uma mesma formulação em termos de substituição parcial de MK por EAF, independente da molaridade do ativador alcalino, pelo menos 54,10% ($R^2 = 54,10$) da variação de resistência à compressão é explicada pela absorção de água, conforme visto na Figura 31.

Portanto, o desempenho mecânico dos geopolímeros de resistência à compressão pode ser associado à absorção de água e a molaridade do ativador alcalino a base de NaOH, sendo inevitável que propriedades de resistência mecânica sofram alterações.

Figura 31 - Correlação entre a absorção de água e a resistência média à compressão dos geopolímeros em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Quiatchon *et al.* (2021), a resistência à compressão dos geopolímeros altera-se a partir de qualquer variação no produto da reação, partículas residuais e na estrutura dos poros do material. A estrutura dos poros está significativamente relacionada com as propriedades mecânicas, especialmente em idades de cura precoces.

Neste sentido, a molaridade do ativador alcalino influencia em ambas as propriedades analisadas, tal que quanto menor a sua molaridade, maior a tendência de se forma poros nos

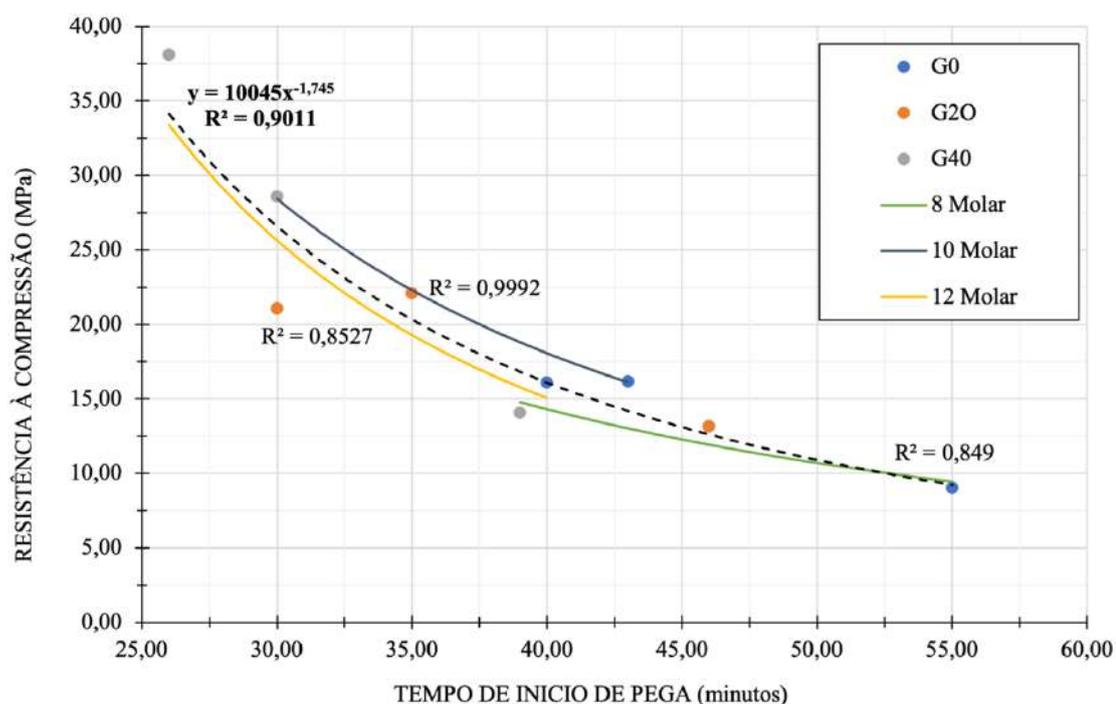
geopolímeros e, conseqüentemente, isso influencia na maior absorção de água pelos geopolímeros e menor resistência à compressão.

É relatado, também, por XU *et al.* (2021) e Nikoloutsopoulos *et al.* (2018) que a relação sólido-líquido afeta significativamente a porosidade dos geopolímeros nas zonas de transição interfacial, pois o aumento da água cria pontos de vulnerabilidade na matriz cimentícia do geopolímero, o que promove a redução da resistência à compressão. Neste caso, tal conceito pode justificar os resultados observados para as composições com menor concentração molar e maior percentual em massa de MK, já que apresentaram também maior percentual de absorção de água.

Quando se correlaciona os resultados de resistência à compressão com os respectivos tempos de início de pega das formulações desenvolvidas, observa-se que as formulações com maior substituição parcial de MK por EAF e maior concentração molar apresentam menores tempos de início, bem como maior resistência à compressão, conforme mostra a Figura 32.

Logo, independente da molaridade do ativador alcalino e da substituição parcial de MK por EAF, estima-se que 91,32% ($R^2 = 0,9132$) da variação de resistência à compressão dos geopolímeros é explicado pelo tempo de início de pega.

Figura 32 - Correlação entre o tempo de início de pega e a resistência média à compressão em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

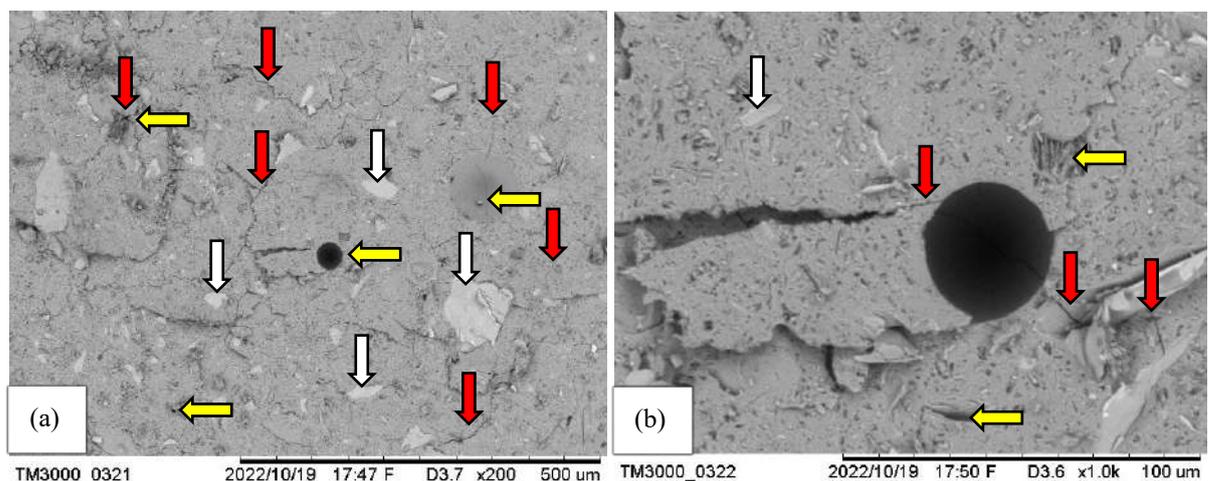
Outro aspecto observado é quanto a maior substituição parcial de MK por EAF menor é o tempo de pega e maior a resistência à compressão dos geopolímeros. Isso se deve devido a aumento da quantidade de cálcio nas formulações, que promove um enrijecimento mais rápido nos geopolímeros e consequentemente maior resistência, estando em conforme com o relatado pela literatura (HADI *et al.*, 2019; MABROUM, 2020; JAMIL *et al.*, 2021; CASTILLO *et al.* 2021).

Tal fenômeno pode ser atribuído aos sítios de nucleação extras durante a geopolimerização que ocorrem a partir da presença do cálcio, o que promove a precipitação de espécies dissolvidas e, consequentemente, favorece o endurecimento das pastas geopoliméricas (PANGDAENG *et al.*, 2015).

4.5.2 Análise Morfológica da Fratura

As micrografias da Figura 33 demonstram a região da fratura para a formulação G0M8 de menor resistência mecânica obtida durante o ensaio de compressão axial (9,01 MPa), onde é possível observar a propagação de trincas (setas vermelhas), bem como poros, vazios e descontinuidades (setas amarelas), além de prováveis partículas não reagidas (setas brancas).

Figura 33 - Morfologia da região da fratura da formulação G0M8 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

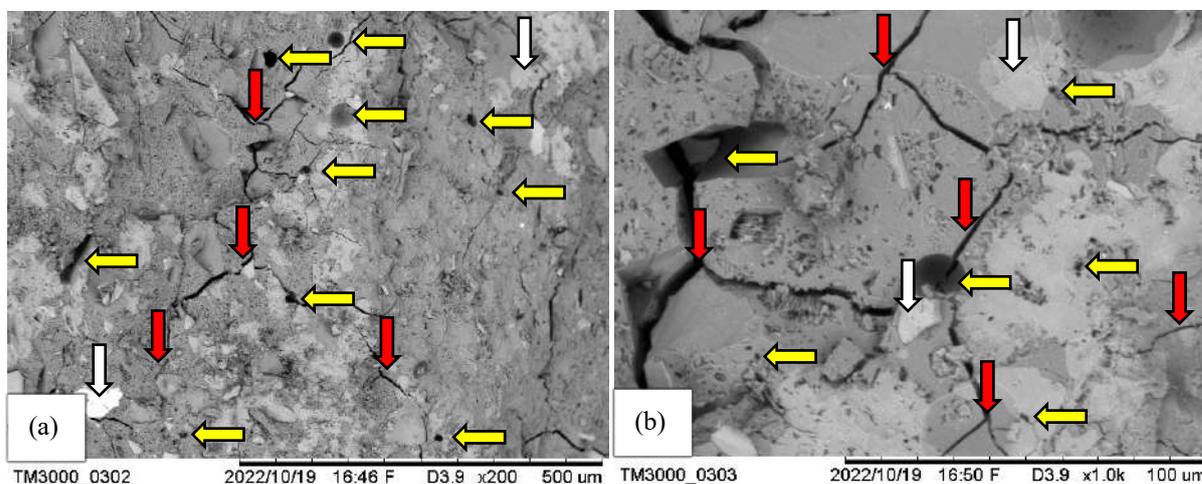
É possível observar na micrografia (a) uma propagação bem definida de trincas, bem como a presença de poros. Al-Jaberi *et al.* (2021) relatam que os ligantes geopoliméricos são suscetíveis a rachaduras causadas pela presença de microporos atribuídos a presença de quartzo na matriz, que dificulta o processo geopolimerização por causar separação interfacial e

formação de microfissuras após o processo de cura. Além disso, de acordo com Dudek e Sitarz (2020) geopolímeros que apresentam menor resistência mecânica à temperatura ambiente podem conter mais partículas não reagidas de precursores sólidos.

Em relação a micrografia (b) da Figura, a região circular de coloração mais escurecida pode ser atribuída a um poro, Rezanezhad *et al.* (2020) ressaltam que o crescimento e a propagação de trincas dependem das localizações relativas dos poros. Devido à natureza de fratura frágil de tais materiais, uma solicitação mecânica externa gera várias trincas com características descontínuas ao longo de direções preferenciais em relação ao eixo de carga e a partir da coalescência de trincas e microfissuras, pode levar-se aos planos de clivagem que, por fim, resultam no colapso do material.

As micrografias da Figura 34 demonstram a região da fratura para a formulação G40M12 de maior resistência mecânica obtida durante o ensaio de compressão axial (38,08 MPa), onde é possível observar a característica da propagação de trincas (setas vermelhas), poros e vazios (setas amarelas) e partículas de metacaulim provavelmente não reagidas (setas brancas).

Figura 34 - Morfologia da região da fratura da formulação G40M12 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As explicações apresentadas para a região da fratura envolvendo a EAF seguem os mesmos princípios da composição utilizando apenas MK, entretanto, as microfissuras observadas podem ser o resultado de um acúmulo de tensões ocorrido entre as partículas dos precursores sólidos no que tange o desenvolvimento microestrutural do processo de geopolimerização, conceito demonstrado também por estudos de Yip *et al.* (2012) e Bouaissi *et al.* (2019).

Do ponto de vista microestrutural, Marvilla *et al.* (2021), elucidam que o aumento da resistência mecânica se baseia nos produtos das reações com o hidróxido de sódio, sendo predominantemente géis de silicato de cálcio hidratados, semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento Portland.

No entanto, tais géis apresentam quantidades menores de Ca e mais quantidades de Al nas localizações tetraédricas o que resulta em maior grau de polimerização e reticulação entre as cadeias de gel C-A-S-H obtidas. Prevê-se que vazios e poros dentro de ligantes geopoliméricos sejam preenchidos com o gel, o que colabora com o preenchimento das lacunas entre as diferentes fases hidratadas e partículas não reagidas.

Yip *et al.* (2012) argumentam que formação do gel C-S-H dentro de um ligante geopolimérico a base de MK e EAF pode funcionar como um “microagregado” e, assim, a resistência à compressão dos ligantes poderá aumentar. Contudo, os autores ressaltam que à medida que a concentração de cálcio aumenta, a formação do gel geopolimérico e do gel C-S-H podem interferir entre si.

Tendo em vista tal fenômeno, há a possibilidade de em vez de ter-se apenas uma fase atuando como um “microagregado” no preenchimento de vazios e poros da matriz geopolimérica, e as duas reações acabarem por disputar pelos silicatos solúveis e pelo espaço disponível para o crescimento das cadeias. Conseqüentemente, o geopolimero obtido poderá ser desordenado apresentando duas fases de tamanho semelhante e mais poros residuais poderão ser produzidos, culminando em uma redução de resistência mecânica.

Quando comparadas as micrografias obtidas para as ambas as formulações, pode-se notar uma presença maior de partículas esbranquiçadas na matriz geopolimérica da amostra de G40M12 em relação a G0M8, o que talvez seja um indicativo da formação de duas fases de tamanhos semelhantes e da referida disputa entre os géis geopoliméricos e géis de C-S-H acarretados pela presença do cálcio na composição da EAF.

Porém, a correlação entre os resultados dos ensaios físicos e de resistência à compressão aferidos anteriormente podem indicar que, apesar do fenômeno descrito da possibilidade de interferência entre os géis, o processo de ativação alcalina e a suplementação de cálcio foram satisfatórios para o aumento da resistência mecânica dos ligantes desenvolvidos.

Tal afirmação é baseada no aumento de cerca de 322% da resistência à compressão da formulação G40M12 comparada a formulação G0M8, bem como os menores percentuais de

AA (25,10%) e I_v (33,63%) para G40M12 em relação aos valores de AA (25,10%) e I_v (33,63%) obtidos para a formulação G0M8.

Para além das características químicas e microestruturais, o processo de moldagem do corpo de prova também tem papel fundamental durante a solitação mecânica, com eventuais desníveis ocasionados pelos moldes utilizados e pelo processo manual de retificação podendo ter influenciado na distribuição das cargas e nas variações dos dados de resistência coletados durante o ensaio de compressão axial.

4.5.3 Análise Estatística

A Tabela 10 apresenta o resultado da ANOVA do modelo de regressão linear múltipla dos dados analisados de resistência à compressão dos geopolímeros desenvolvidos neste estudo, no qual se nota que todos os coeficientes do modelo foram significativos, pois os p-valores são menores que 5% (0,05).

Tabela 10 – Resultados da análise estatística.

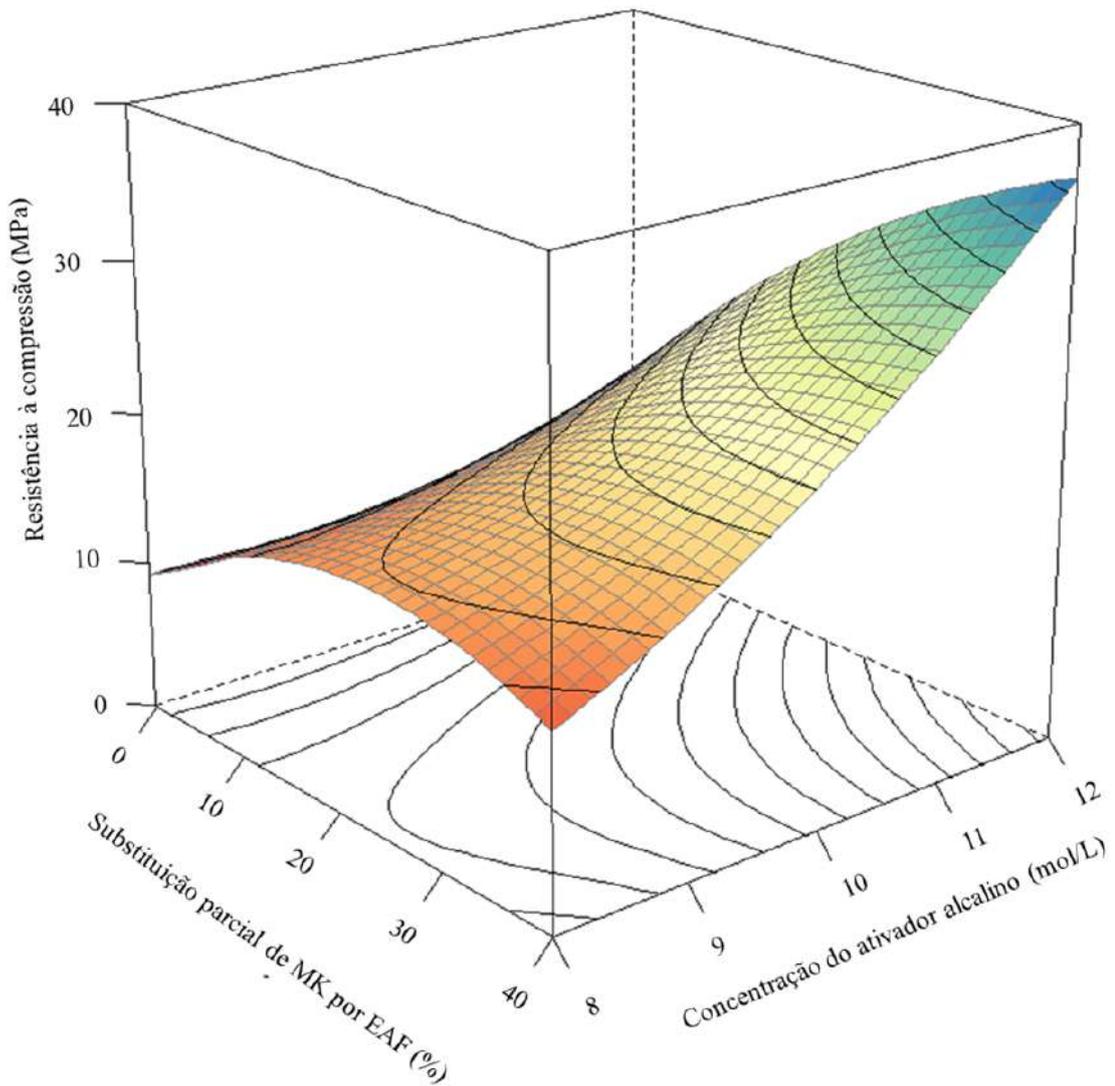
Fonte da variação	gl	SQ	QM	F-valor	P-valor
Substituição parcial	2	851,17	425,58	27,6992	6,360.10 ⁻⁶
Molaridade de NaOH	2	889,47	444,74	28,9458	4,833.10 ⁻⁶
Interação	4	380,78	95,10	6,958	0,003289
Dentro	16	245,83	15,36		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Constata-se que ambos os fatores substituição parcial de MK por EAF e molaridade do ativador alcalino, bem como a interação entre eles, influenciam de modo significativo na propriedade de resistência à compressão dos geopolímeros.

A Figura 35 exibe um gráfico representativo do modelo obtido, no qual se observa que molaridade do ativador alcalino à base de NaOH e a substituição parcial de MK por EAF influenciam na resistência à compressão das pastas geopoliméricas estudadas.

Figura 35 – Influência da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH na resistência à compressão dos geopolímeros aos 7 dias de cura em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O coeficiente de determinação deste modelo foi próximo de 1 ($R^2 = 0,8535$). Logo, 85,35% do modelo obtido consegue explicar a variação de resistência à compressão dos geopolímeros em função dos fatores utilizados na regressão.

Ressalta-se que essa solução se limita a faixa utilizada de cada fator, isto é, substituição parcial de MK por EAF de 0%, 20% e 40% e molaridade do ativador alcalino à base de NaOH de 8, 10 e 12 mol/L.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi avaliado o ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim e escória granulada de alto forno. Para tanto, foram realizadas caracterizações tanto dos precursores quanto dos geopolímeros desenvolvidos. A partir das análises e correlações feitas, é possível concluir que:

- A Difractometria de Raios-X evidenciou que o metacaulim e a escória de alto forno possuem halo amorfo e fases minerais de quartzo, caulinita e calcita, o que torna esses materiais adequados para síntese de geopolímeros, tendo em vista que são reativos;
- A Fluorescência de Raios-X evidenciou que a composição rica em óxidos de silício e alumínio do metacaulim é apropriada para desenvolvimento de geopolímeros. A ausência de óxido de cálcio no metacaulim permite utilizar a EAF como fonte de cálcio suplementar, favorecendo seu uso como um dos precursores;
- Os parâmetros de síntese do geopolímeros, como a velocidade de mistura, a concentração molar do ativador alcalino a base de NaOH e a proporção da substituição parcial de MK por EAF influenciam diretamente nas propriedades do produto;
- O tempo de pega dos geopolímeros é influenciado inversamente pela molaridade do ativador alcalino a base de NaOH e pela substituição parcial de MK por EAF, visto que à medida que se aumentam esses parâmetros de síntese, ocorre uma redução do tempo de pega dos geopolímeros;
- A massa específica dos geopolímeros é influenciado diretamente pela molaridade do ativador alcalino a base de NaOH e pela substituição parcial de MK por EAF, uma vez que, mesmo que sensível, à medida que se aumentam esses parâmetros de síntese, ocorre aumento da massa específica dos geopolímeros;
- Os índices físicos dos geopolímeros desenvolvidos, como absorção de água, índice de vazios e massa específica real, são influenciados pela variação da molaridade do ativador alcalino e da substituição parcial de MK por EAF, tal que, por exemplo, o aumento da molaridade do ativador alcalino causa redução nos valores desses índices físicos;
- A propriedade de resistência à compressão dos materiais estudados foi diretamente influenciada, principalmente, pela molaridade do ativador alcalino, com a formulação

G40M12 apresentando maior resistência aos sete dias (38,08 MPa). Tal observação pode ser justificada pela presença de cálcio na estrutura geopolimérica, com 85,35% do modelo estatístico obtido sendo apto a explicar a variação de resistência à compressão em função dos fatores utilizados na regressão;

- Constatou-se, ainda, que as propriedades de tempo de pega e absorção de água dos geopolímeros estão intrinsecamente correlacionadas no que tange as alterações de resistência mecânica.
- A análise da região da fratura demonstrou que os geopolímeros possuem característica de fratura frágil, com rachaduras e propagação de trincas associadas a presença de poros e microporos, estes com origem tanto da natureza mineralógica do material como provavelmente do processo de síntese e fabricação dos corpos de prova.
- Os parâmetros de síntese ideais definidos foram os utilizados na formulação G40M12, com rotação do misturador a 150 RPM, a proporção de substituição parcial de MK por EAF em 40% e, por fim, a concentração de NaOH utilizada no ativador alcalino de 12 molar.

Para além das propriedades tecnológicas adequadas, o potencial dos materiais geopoliméricos são de extrema valia quando observado os aspectos de sustentabilidade, pois aceitam tanto materiais de origem natural quanto uma gama de resíduos industriais em sua composição. Em paralelo, a não emissão de CO₂ durante sua síntese contribui diretamente para a mitigação dos diversos impactos ambientais comumente associados a produção do cimento Portland e fornece alternativas para o abastecimento da cadeia produtiva do setor de construção civil.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo sobre ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim e escória granulada de alto forno ainda possuem lacunas. Nessa conjunção, sugere-se que trabalhos futuros pesquisem:

- A influência de outros precursores sólidos além da escória granulada de alto forno em combinação com o metacaulim. Bem como outros parâmetros de síntese de pastas geopoliméricas, como a cura térmica.

- Analisem questões de durabilidade dos ligantes geopoliméricos desenvolvidos, a partir de ensaios como ataque químico e exposição a ambientes agressivos.
- Formulações baseadas a partir do cálculo dos percentuais de óxidos de silício e alumínio, estabelecendo formulações que utilizem variações na chamada razão de Davidovits, para melhor correlacionar a influência da razão Si/Al nas propriedades do material.

Uma vez consolidados tais sugestões, ainda se faz necessário, em estudos futuros de longo prazo, avaliar a aplicação dos geopolímeros na construção civil. Especialmente para o desenvolvimento de argamassas e concretos, de forma a solidificar uma proposta de aplicação aos materiais desenvolvidos. Estima-se que argamassas e concretos geopoliméricos podem apresentar propriedades compatíveis ou superiores aos produtos obtidos a partir do cimento Portland, o que tornaria os geopolímeros potencialmente versáteis e adequados para aplicação como um material de construção.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland—Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto- Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

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 16607**: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894**: Metacaulim para o uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ABDULLAH, M. *et al.* Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. **Cement Based Materials**, v.239, 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74438>.

ADNAN, M. *et al.* In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 1129, 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym10101129>.

ALBIDAH, A. *et al.* Characteristics of metakaolin-based geopolymer concrete for different mix design parameters. **Journal Of Materials Research and Technology**, v. 10, p. 84-98, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.104>.

ALHAWAT, M. *et al.* Properties of geopolymers sourced from construction and demolition waste: a review. **Journal of Building Engineering**, v. 50, p. 104104, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104104>.

AL-HUSSEINAWI, F. *et al.* The Impact of Molar Proportion of Sodium Hydroxide and Water Amount on the Compressive Strength of Slag/Metakaolin (Waste Materials) Geopolymer Mortar. **Advances In Civil Engineering**, v. 2022, p. 1-14, 2022. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2022/5910701>

ALMUTAIRI, A. *et al.* Potential applications of geopolymer concrete in construction: a review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 00733, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00733>.

ALSALMAN, A. *et al.* Energy and CO₂ emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: a comparative analysis of different grades of concrete. **Cleaner Environmental Systems**, v. 3, p. 100047, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100047>.

AL-JABERI, L. *et al.* Scanning Electron Microscopy of Metakaolin Based Geopolymer Concrete. **Journal Of Physics: Conference Series**, v. 2114, n. 1, p. 012061, 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012061>.

AMULYA, S. *et al.* Stabilization of lithomargic clay using alkali activated fly ash and ground granulated blast furnace slag. **Int. J. Pavement Eng.**, 21, 1114–1121, 2020.

ANJOS, J. *et al.* Production and characterization of non-structural mortars from waste from the steel process of iron gusa (slope of alto forno) of the state of Pará. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 28768-28780, 2021. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n3-543>.

AYENI, O. *et al.* Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121938, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121938>.

AWOYERA, P. e ADESINA, A. A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. **Case Studies in Construction Materials**, 11, p. 1-13, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00268>

AZIZ, I. *et al.* Manufacturing of Fire Resistance Geopolymer: a review. **Matec Web of Conferences**, v. 78, p. 01023, 2016. <http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/20167801023>.

BARRETO, I. e COSTA, M. Synthesis of geopolymer with KOH by two kaolinitic clays from the Amazon: influence of different synthesis parameters on the compressive strength. **Materials Chemistry and Physics**, v. 287, p. 126330, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126330>.

BAUER, L.A.F.; **Materiais de Construção**. Volume 1, 6ª ed. p. 568, editora ITC.

BOUAISSI *et al.* Mechanical properties and microstructure analysis of FA-GGBS-HMNS based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 210:198-209, 2019. doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.03.202

BIERNACKI, J.J. *et al.* Cements in the 21st century: challenges, perspectives, and opportunities **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 100, pp. 2746–2773, 2017.

BIRICIK, H. *et al.* Activation of slag through a combination of NaOH/NaS alkali for transforming it into geopolymer slag binder mortar – assessment the effects of two different Blaine fines and three different curing conditions. **Journal of Materials Research and Technology**, 2021. doi:10.1016/j.jmrt.2021.07.014

BRITO, W. S. *et al.* Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23, n. 3, p. 12-8, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0508>.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais - uma introdução**. 10 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

CÂNDIDO, V. *et al.* Mechanical and microstructural characterization of geopolymeric concrete subjected to fatigue. **Journal Of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 4, p. 566-570, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.011>.

CASTILLO, H. *et al.* Factors Affecting the Compressive Strength of Geopolymers: a review. **Minerals**, v. 11, n. 12, p. 1317, 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min11121317>.

CASSAGNABÈRE, F. *et al.* Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. **Cement and Concrete Composites**, 37, 95–107, 2013. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.12.001>

CEMENTITIOUS SLAG MAKERS ASSOCIATION - CSMA. Mineral Products Association **What is GGBS?** 2022. Londres, disponível em: <https://ukcsma.co.uk/what-is-ggbs/>. Acesso em: 24 abr. 2022.

CONG, P. e CHENG, Y. Advances in geopolymer materials: a comprehensive review. **Journal of Traffic and Transportation Engineering**, v. 8, n. 3, p. 283-314, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtte.2021.03.004>.

CHATTERJEE, A. e SUI, T. Alternative fuels – Effects on clinker process and properties. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105777, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105777>.

CHEN, K.; *et al.* Effect of NaOH concentration on properties and microstructure of a novel reactive ultra-fine fly ash geopolymer. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 8, p. 2929-2939, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2021.06.008>

CHEN, Y. *et al.* The Study on the Properties and TCLP of GGBFS-Based Heavy-Metal-Contaminated Soil Geopolymer. *Crystals* 2022, 12, 900. <https://doi.org/10.3390/cryst12070900>

COLLIVIGNARELLI, M. *et al.* A review on alternative binders, admixtures, and water for the production of sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, p. 126408, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126408>.

COPPOLA, L. *et al.* Binders alternative to Portland cement and waste management for sustainable construction - part 1. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 16, n. 3, p. 186-202, 2018. <http://dx.doi.org/10.1177/2280800018782845>.

COSTA, F. e RIBEIRO, D. Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW). **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 123302, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123302>.

DAS, S. e SHRIVASTAVA, S. Siliceous fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete under ambient temperature curing condition. **Structural Concrete**, v. 22, p. 341-351, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/suco.201900201>.

DAVIDOVITS, J. X-Rays Analysis and X-Rays Diffraction of Casing Stones from the Pyramids of Egypt, and the Limestone of the Associated Quarries; pp. 511–20 in **Science in Egyptology Symposia**, Manchester University Press, 1986.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement, a review. **Intitut Géopolymère**, n. 0, p. 1–11, 2013.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement, **J. Materials Education**, 16 (2&3), 91–139, 1994.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **J. Therm. Anali.** 37, 1633–1656, 1991. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

DAVIDOVITS, J. *et al.* Tiahuanaco monuments (Tiwanaku/Pumapunku) in Bolivia are made of geopolymer artificial stones created 1400 years ago, **Archaeological Paper, Geopolymer Institute Library**, 2019. <tps://doi.org/10.13140/RG.2.2.31223.16800>.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**, 5 ed, 2020, 9782954453118.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement a review, **Geopolymer Science and Technics, Technical Paper 21, geopolymer Institute Library**, 2013.

DAWCZYŃSKI, S. *et al.* **Geopolymer concrete** - applications in civil engineering, 2017.

DELLA ROCCA, D. *et al.* Adding value to aluminosilicate solid wastes to produce adsorbents, catalysts and filtration membranes for water and wastewater treatment. **Journal of Materials Science**, 56(2), 1039–1063, 2021. doi:10.1007/s10853-020-05276-0

DENG, T. *et al.* In situ formation of polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable polymeric solid-state lithium-metal batteries. **Chem**, v. 7, n. 11, p. 3052-3068, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2021.06.019>.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM (2018), **Sumário Mineral**.

DHAKAR, S. e JAIN, S. Stabilization of Soil: a review. **J. Xidian Univ.**, 14, 545–549, 2020.

DOURI, H. *et al.* Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 40–44, 2017.

DUXSON, P. e PROVIS, J., Designing Precursors for Geopolymer Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, 91: 3864-3869, 2008. <https://doi-org.ez3.periodicos.capes.gov.br/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>

DUSSERRE, G. *et al.* Rheology evolution of a geopolymer precursor aqueous suspension during aging. **Int J Appl Ceram Technol**. v. 17, p. 1802– 1810, 2020. <https://doi-org.ez3.periodicos.capes.gov.br/10.1111/ijac.13508>

DUDEK, M.; SITARZ, M. Analysis of Changes in the Microstructure of Geopolymer Mortar after Exposure to High Temperatures. **Materials (Basel)**. 13(19), 4263, 2020 doi: 10.3390/ma13194263.

ELYAMANY, H. *et al.* Setting time and 7-day strength of geopolymer mortar with various binders. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 974-983, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.025>.

EMDADI, Z. *et al.* Development of Green Geopolymer Using Agricultural and Industrial Waste Materials with High Water Absorbency. **Applied Sciences**, v. 7, n. 5, p. 514, 2017. <http://dx.doi.org/10.3390/app7050514>.

FAVIER, A. *et al.* Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. **Soft Matter**, 10(8), 1134, 2014. doi:10.1039/c3sm51889b

FARHAN, K. *et al.* Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: a review. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120276, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120276>.

FEDIUK, R.; MOCHALOV, A.; TIMOKHIN, R. Review of methods for activation of binder and concrete mixes. **Aims Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 916-931, 2018. <http://dx.doi.org/10.3934/matsci.2018.5.916>.

GANESH, A. e MUTHUKANNAN, M. Development of high performance sustainable optimized fiber reinforced geopolymer concrete and prediction of compressive strength.

Journal of Cleaner Production, 124543, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124543>

GHANI, U. *et al.* Role of calcination on geopolymerization of lateritic clay by alkali treatment. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 101198, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101198>.

GLUCHOVSKIJ, V. "Gruntosilikaty", **Patent USSR 245 627** (1967), **Patent USSR 449894** (Patent appl. 1958, granted 1974), Kiev, 1959.

GÖKHAN, G. e GÖKHAN, K. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. **Composites Part B: Engineering**, 58, 371–377, 2014. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.082>

GUO, X. *et al.* Pore properties, inner chemical environment, and microstructure of nano-modified CFA-WBP (class C fly ash- waste brick powder) based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 53-61, 2017.

GUPTA, P; e GAJGHATE,V. Curing Applicability in Geo-Polymer Concrete, **International Journal of Engineering Research & Technology**. V. 11, V.2, 2022.

HABERT, G. *et al.* An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal Of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229-1238, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>.

HADI, M. *et al.* Design of geopolymer concrete with GGBFS at ambient curing condition using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, 140, 424–431, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.131>

HADI, M. *et al.* Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability. **Journal of Building Engineering**, 2019. doi:10.1016/j.job.2019.02.006

HATTAF, R. *et al.* Preparation of Cement Clinker from Geopolymer-Based Wastes. **Materials**, 6534, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14216534>.

HAKEM, A. *et al.* The Incorporation of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration and CaO-Si Components on Ground Granulated Blast Furnace Slag Geopolymers. **Materials Science and Engineering**, 864, 012005, 2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/864/1/012005>

HUSEIEN, G. *et al.* Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 9, n. 4, p. 1557-1566, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2016.11.011>.

HUMAD, A. *et al.* The Effect of Blast Furnace Slag/Fly Ash Ratio on Setting, Strength, and Shrinkage of Alkali-Activated Pastes and Concretes. **Frontiers In Materials**, v. 6, n. 9, p. 01-10, 2019. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00009>.

- JAMIL, N. *et al.* Phase Transformation of Kaolin-Ground Granulated Blast Furnace Slag from Geopolymerization to Sintering Process. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 3, p. 32-26, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry7030032>.
- JAYA, N. *et al.* Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer, 2020. **Construction and Building Materials**, 247, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118641>
- JI, Z. e PEI, Y., Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. **J. Environ. Manage.** 231, 256–267, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.041>
- JESUS, A.M *et al.* Use of sludge from water treatment station to produce geopolymer cement. **Braz. Ap. Sci. Rev**, Curitiba, v. 4, n. 6, p. 3367-3378, 2020. <https://doi.org/10.34115/basrv4n6-006>
- KAEWMEE, P. *et al.* Adsorptive reduction of water hardness by a highly porous and regenerative geopolymer fabricated from coal fly ash waste with low-temperature calcination. **Environ Sci Pollut Res** 28, 54594–54607, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14478-1>
- KALOMBE, R *et al.* Fly Ash Based Geopolymer Building Materials for Green and Development. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5699, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13245699>.
- KANKARIYA, K. e GANDHE, V. Evolution and review of binding materials from ancient to modern era. **International Journal of Civil, Structural, Environmental and Infrastructure Engineering Research and Development**. Vo. 10, Issue 3, 2020.
- KHAN, M. *et al.* Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. **Construction And Building Materials**, v. 125, p. 809-820, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.097>.
- KHATIB, J. *et al.* Metakaolin. In: **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. Woodhead Publishing, 2018. p. 493-511.
- KIM, B. *et al.* Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 57, n. 4, p. 368-377, 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/s43207-020-00043-y>.
- KRÓL, M. e PIOTR, R.; The effect of calcination temperature on metakaolin structure for the synthesis of zeolites. **Clay Minerals**, 53 (4): 657–663, 2018. <https://doi.org.ez3.periodicos.capes.gov.br/10.1180/clm.2018.49>
- KRETZER, M. B. **Argamassas com cimento geopolimérico à base de metacaulim, cinza volante e escória granulada de alto forno ativado por solução alcalina de silicato**, Dissertacao de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2020.
- KOLEŻYŃSKI, M. e KRÓL, M. The structure of geopolymers – Theoretical studies, **Journal of Molecular Structure**, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.033>.

KOMNITSAS, K. e ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1261-1277, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.

KOZHUKHOVA, N. e STROKOVA, V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of Alkali activating agent. 8, 15338-15348, 2016.

LEE, J. *et al.* Sustainability and performance assessment of binary blended low-carbon concrete using supplementary cementitious materials. **Journal Of Cleaner Production**, v. 280, p. 124373, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124373>.

LI, O. *et al.* Evaluation of the Effect of Silica Fume on Amorphous Fly Ash Geopolymers Exposed to Elevated Temperature. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 1, p. 9, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry7010009>.

LIEW, Y *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Prog. Mater. Sci.** 83, 595–629, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>

LIMA, J. S *et al.* Use of rice husk ash to produce alternative sodium silicate for geopolymerization reactions. **Cerâmica** v. 67, n. 381, p. 58-64, 2021. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132021673812891>.

LIU, J. *et al.* Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: a current state of the art review. **Construction And Building Materials**, v. 329, p. 127134, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127134>.

LIVI, C. *et al.* Effect of NaOH concentration and curing regime on geopolymer. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 10, p. 1174-1181, 2017.

LIANG, W. e ZHANG, G. Effect of reduced graphene oxide on the early-age mechanical properties of geopolymer cement, **Materials Letters**, v.276, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128223>.

LONGOS, A. *et al.* Mechanical and Thermal Activation of Nickel-laterite Mine Waste as a Precursor for Geopolymer Synthesis. **Results in Engineering** 7, 100148, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100148>

LUNA-GALIANO, Y. *et al.* Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength. **Mater. Construcc.** 66 [324], e098, 2016 <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.10215>.

MABROUM *et al.* Mine wastes based geopolymers: a critical review. **Cleaner Engineering and Technology**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100014>.

MARKET WATCH. Ground Granulated Blast-Furnace Slag (GGBFS) market size in 2022 by Fastest Growing Companies: ArcelorMittal, Nippon Steel, China Baowu Steel Group with top countries data. Relatório elaborado por **360 Reports**, 2022. Disponível em: <https://www.marketwatch.com/press-release/ground-granulated-blast-furnace-slag-ggbfs-market-size-in-2022-by-fastest-growing-companies-arcelormittal-nippon-steel-china-baowu->

steel-group-with-top-countries-data-new-report-spreads-in-133-pages-2022-02-23. Acesso em: 22 abr. 2022.

MARVILA, M. *et al.* Reaction mechanisms of alkali-activated materials. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 14, n. 3, p. 1, 2021. <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952021000300009>.

MASTALI, M. *et al.* Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction And Building Materials**, v. 190, p. 533-550, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125>.

MEHRPANAHI, A. *et al.* Comparative Energy and Exergy Analysis for the Utilization of Alternative Fuels in the Cement Kiln. **Environmental Energy and Economic Research**, v. 4, n. 1, p. 15-26, 2020. <http://dx.doi.org/10.22097/eeer.2020.200433.1110>.

MELO, L. *et al.* Physicochemical Characterization of Pulverized Phyllite Rock for Geopolymer Resin Synthesis. **Materials Research**. v. 20. pp. 236-243, 2022. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0968>

MEHTA, P. e MONTEIRO, P. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**, 2ª ed., p.751. São Paulo: Ibracon, 2014.

MOHMED, B *et al.* Properties of Geopolymer Concrete Produced by Silica Fume and Ground-Granulated Blast-Furnace Slag. **International Journal of Science and Research** v. 5, n. 10, p. 319-323, 2016.

MOHAMMED, B. *et al.* Mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymer cement made with granular activator. v. 5, i. 9, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02255>.

MORSY A. *et al.* Mechanical Characteristics of GGBFS/FA-Based Geopolymer Concrete and Its Environmental Impact. **Pract. Period. Struct. Des. Constr.** 27, 04022017, 2022.

MOUSAVINEJAD, S. e SAMMAK, M. An assessment of the effect of Na₂SiO₃/NaOH ratio, NaOH solution concentration, and aging on the fracture properties of ultra-high-performance geopolymer concrete: the application of the work of fracture and size effect methods. **Structures**, v. 39, p. 434-443, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.istruc.2022.03.045>.

NANA, A. *et al.* Mechanical Properties and Microstructure of a Metakaolin-Based Inorganic Polymer Mortar Reinforced with Quartz Sand. **Silicon**, v. 14, n. 1, p. 263-274, 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-020-00816-4>.

NAQI, A. e JANG, J. Recent Progress in Green Cement Technology Utilizing Low-Carbon Emission Fuels and Raw Materials: a review. **Sustainability**, v. 11, n. 2, p. 537, 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/su11020537>.

NEHDI, M. e YASSINE, A. Mitigating Portland Cement CO₂ Emissions Using Alkali-Activated Materials: system dynamics model. **Materials**, v. 13, n. 20, p. 4685, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13204685>.

NERGIS, B. *et al.* Geopolymer and their uses: review. **Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.** 374, 012019, 2018.

NOGUEIRA, A e ALVES, L. O uso de geopolímeros como alternativa sustentável na construção civil. **Projectus**. Rio de Janeiro v.3 n4. P.18-29, 2018.

NGUYEN, H. e DANG, P. Fly Ash-Based Geopolymer: green material in carbon-constrained society. **Solid State Phenomena**, v. 321, n. 1, p. 65-71, 2021.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.321.65>.

NGUYEN, L. *et al.* Effects of composition and transportation logistics on environmental, energy and cost metrics for the production of alternative cementitious binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 628-645, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.247>.

NJIMOU, J. *et al.* Removal of lead ions from aqueous solution using phosphate-based geopolymer cement composite. **J Chem Technol Biotechnology**, 96: 1358-1369, 2021.
<https://doi-org.ez3.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jctb.6657>

NIKOLOUTSOPOULOS, N. *et al.* The effect of Solid/Liquid ratio on setting time, workability and compressive strength of fly ash based geopolymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 14, p. 27441-27445, 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.062>.

NODEHI, M. e TAGHVAAEE, V. Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy. **Circ.Econ.Sust.** 2, 165–196, 2022. <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00029-w>

NUAKLONG, P. *et al.* Influence of rice husk ash on mechanical properties and fire resistance of recycled aggregate high-calcium fly ash geopolymer concrete. **Journal Of Cleaner Production**, v. 252, p. 119797, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119797>.

OCŁOŃ, P. *et al.* Analysis of an application possibility of geopolymer materials as thermal backfill for underground power cable system. **Clean Techn. Environ. Policy** 23, 869–878, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01942-8>

OYEBISI, S. *et al.* Geopolymer concrete incorporating agro-industrial wastes: Effects on mechanical properties, microstructural behaviour and mineralogical phases. **Construction and Building Materials**, 256, 119390, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119390>

PANGDAENG, S. *et al.* Apatite formation on calcined kaolin–white Portland cement geopolymer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 51, p. 1-6, 2015.

PAGIO, M. *et al.* Caracterização de resíduos siderúrgicos visando à aplicação em matrizes cimentícias. **Ambiente Construído**, v. 22, n. 2, pp. 167-186, 2022.
<https://doi.org/10.1590/s1678-86212022000200599>.

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

PEREIRA, D. *et al.* Comparative analysis between properties and microstructures of geopolymeric concrete and portland concrete. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 4, p. 606-611, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.008>.

PIMENTEL, M. *et al.* Caracterização da escória de alto forno proveniente de resíduos industriais visando seu uso na construção civil. **Brazilian Applied Science Review** 3, 895-907, 2019.

PODOLSKY, Z. *et al.* State of the art on the application of waste materials in geopolymer concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 00637, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00637>.

POMMER, V. *et al.* Alkali-activated waste ceramics: Importance of precursor particle size distribution. **Ceramics International**, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.037>

PORTO, A. **Estudo do concreto geopolimérico a partir de metacaulim da região norte com adição de escória de alto forno**. 2019. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019.

PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. **Cem. Concr. Res.** 43, 70–80, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.004>

PRADHAN, K. e PRADHAN, B. Study on Effect of GGBS, Molarity of NaOH Solution and Curing Regime on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash-GGBS Based Geopolymer Concrete. **R.J. Proceedings of SECON'21. SECON 2021**. vol 171., 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80312-4_51

PROVIS, J. *et al.* X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cem. Concr. Res.** 42, 855–864, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.004>

QUIATCHON, P. *et al.* Investigation on the Compressive Strength and Time of Setting of Low-Calcium Fly Ash Geopolymer Paste Using Response Surface Methodology. **Polymers**, v. 13, n. 20, p. 3461, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13203461>.

RAFEET, A. *et al.* Effects of slag substitution on physical and mechanical properties of fly ash-based alkali activated binders (AABs), **Cement and Concrete Research**, vol. 122, pp. 118-135, 2019.

RAHIM, R *et al.* Comparison of Using NaOH and KOH Activated Fly Ash-Based Geopolymer on the Mechanical Properties. **Materials Science Forum**, v. 803, p. 179-184, 2014. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.803.179>.

RAJAN, H. Sustainable development of geopolymer binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste. **Journal Of Cleaner Production**, v. 286, p. 124959, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124959>

RAHMAWATI, C. *et al.* The Effects of Nanosilica on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Geopolymer Cement. **Polymers**, 2178, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13132178>.

RAKHIMOVA, N *et al.* Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials – a review. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.006>

RADWAN, M. *et al.* Sustainable ternary cement blends with high-volume ground granulated blast furnace slag–fly ash. *Environment, Development and Sustainability*, 2021. doi:10.1007/s10668-021-01633-4

REZANEZHAD, M. *et al.* Effects of pore(s)-crack locations and arrangements on crack growth modeling in porous media. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, 107, 102529, 2020. doi:10.1016/j.tafmec.2020.102529

REHMAN, A. e SGLAVO, V. 3D printing of geopolymer-based concrete for building applications, **Rapid Prototyping Journal**, Vol. 26 No. 10, pp. 1783-1788, 2020.

REDDY, M. *et al.* A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 12-23, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.005>.

REN, B. *et al.* Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review, **Chemosphere**, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128900>.

RIBEIRO, R. *et al.* Amazonian metakaolin reactivity for geopolymer synthesis. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2019, p.1-7, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/8950764>

RIOS, A. *et al.* Estudo da Dosagem Experimental de Concreto Geopolimérico, **Revista SODEBRAS**, vol. 11, n. 132, 2016.

RIOS, A. *et al.* Fatigue behavior of steel fiber reinforced geopolymer concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. 829, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00829>.

ROCHA, F. *et al.* Effect of Microcrystalline Cellulose on Geopolymer and Portland Cement Pastes Mechanical Performance. **Construction & Building Materials**, 288, 123053, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123053>.

ROCHA, J. *et al.* Sustainable alternatives to CO₂ reduction in the cement industry: a short review. **Materials Today: Proceedings**, p. 1-2, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.565>

ROCHA, T. *et al.* Influência da calcinação completa do metacaulim na resistência mecânica de argamassas geopoliméricas. 1773-1780, 2017. <http://dx.doi.org/10.5151/1516-392X-30542>.

ROWLES, M. **The Structural Nature of Aluminosilicate Inorganic Polymers: a Macro to Nanoscale Study**, PhD Thesis, 2004. Curtin University of Technology, Perth, Australia.

SAFI, A. Blast furnace slag-based geopolymer mortars cured at different conditions: modeling and optimization of compressive strength. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1949-1961, 2019. <http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2019.1598502>.

SAUFFI, A. *et al.* A Review of Carbonate Minerals as an Additive to Geopolymer Materials. Iop Conference Series. **Materials Science and Engineering**, v. 551, n. 1, p. 012084, 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/551/1/012084>.

SAMANTASINGHAR, S. e SINGH, S. Fresh and Hardened Properties of Fly Ash–Slag Blended Geopolymer Paste and Mortar. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 13, p. 327-345, 2019. <http://dx.doi.org/10.1186/s40069-019-0360-1>

SANTOS, F. **Estudo da Variação da Relação SiO₂/Al₂O₃ na Produção de Geopolímeros para Imobilizar Contaminantes**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru – PE, 2017.

SHCHERBAN, E. *et al.* Increasing the Corrosion Resistance and Durability of Geopolymer Concrete Structures of Agricultural Buildings Operating in Specific Conditions of Aggressive Environments of Livestock Buildings. **Applied Sciences**, v. 12, n. 3, p. 1655, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/app12031655>.

SHILAR, F. *et al.* Molarity activity effect on mechanical and microstructure properties of geopolymer concrete: a review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. 01014, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01014>.

SILVA, M. *et al.* Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 00756, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00756>.

SILVA, A. **Compósitos geopolimérico com fibra de carbono para reforço de estruturas de concreto**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

SINDICATO DA INDUSTRIA DO FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS (SINDIFER). **Produção de ferro gusa em Minas Gerais e no Brasil**: anuário estatístico, ano base 2020. Acesso em: 26 abr. 2022, disponível em: http://www.sindifer.com.br/institucional/anuario/anuario_2019.pdf.

SINGH, N. e MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: an overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>.

SITARZ, M. *et al.* Rheology and Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Mortars with Ground Granulated Blast Furnace Slag Addition. **Energies**, v. 13, n. 10, p. 2639, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/en13102639>.

SORE, S. *et al.* Comparative Study on Geopolymer Binders Based on Two Alkaline Solutions (NaOH and KOH). **Journal Of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 08, n. 06, p. 407-420, 2020. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2020.86026>.

SOUSA, B. **Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de misturas de resíduos ricos em silicoaluminatos: resíduo da indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim**. 68 f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2020.

SOUSA, B. *et al.* Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. **Cerâmica**, v. 66, n. 380, p. 404-412, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663802758>.

SUN, G. e YAN, N. Microstructural evolution and characterization of ground granulated blast furnace slag in variant pH. **Construction and Building Materials**, 251, 118978, 2020. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118978>

SUN, Z. *et al.* Study of alkali activated slag as alternative pavement binder. **Construction And Building Materials**, v. 186, p. 626-634, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.154>.

TAN, B. *et al.* Durability of calcium sulfoaluminate cement concrete. **J. Zhejiang Univ. Sci.** **21**, 118–128, 2020. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1900588>

TAN, J. *et al.* Impacts of milling duration on construction and demolition waste (CDW) based precursor and resulting geopolymer: reactivity, geopolymerization and sustainability. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 184, 106433, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106433>

TAYEH, B *et al.* Effect of elevated temperatures on mechanical properties of lightweight geopolymer concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 00673, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00673>.

TOPARK-NGARM, P. *et al.* Setting time, strength, and bond of high-calcium fly ash geopolymer concrete. **Journal of materials in civil engineering**, v. 27, n. 7, p. 04014198, 2015.

TÚNYI, I. e EL-HEMALY, I. A. Paleomagnetic investigation of the great egyptian pyramids, **Europhysics News** 43/6, 28-31, 2012.

TAHIR, M. *et al.* Mechanical and Durability Analysis of Fly Ash Based Geopolymer with Various Compositions for Rigid Pavement Applications. **Materials**, 3458, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15103458>.

THIRUMAKAL, P. *et al.* Comparison of mechanical behaviour of geopolymer and OPC-based well cement cured in saline water. **SN Appl. Sci.** 2, 1346, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3154-9>

UĞURLU, A. *et al.* Effect of binder content and recycled concrete aggregate on freeze-thaw and sulfate resistance of GGBFS based geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, 301, 124246., 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021>

VAN DEVENTER, J. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89-104, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>.

VERMA, M. e NIRENDRA, D. Sodium hydroxide effect on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete. **Structural Concrete**, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/suco.202000068>

VOHLÍDAL, J. Polymer degradation: a short review. **Chemistry Teacher International**, v. 3, n. 2, p. 213-220, 2020. <http://dx.doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.

WANG, Y. e ALREFAEI, Y. Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: a comparative review. **Frontiers In Materials**, v. 6, n. 1, p. 1, 2019. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00106>.

WAN, Q. *et al.* Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 460, p. 74-80, mar. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024>.

WAN, H. *et al.* Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 133–137, 2004. doi:10.1016/s0008-8846(03)00252-7

WIDAYANTI, A. *et al.* Characterization and compressive strength of fly ash based-geopolymer paste. **Matec Web Of Conferences**, v. 195, p. 01023, 2018. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/201819501023>.

WONG, L. Durability Performance of Geopolymer Concrete: a review. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 868, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14050868>.

XUPENG, C. *et al.* Study on Metakaolin Impact on Concrete Performance of Resisting Complex Ions Corrosion. **Frontiers In Materials**, v. 8, p. 1, 2021. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2021.788079>.

XU, Z. *et al.* Influence of the Activator Concentration and Solid/Liquid Ratio on the Strength and Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Geopolymer Pastes. **Advances In Civil Engineering**, v. 2021, p. 1-11, 2021. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2021/6631316>.

YAMCHELOU, M. *et al.* Alkali activation of mechanically activated low-grade clay. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, p. 1–17, 2020. <http://dx.doi.org/10.1080/21650373.2020.1838355>

YANGUANG, W. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, 224, p. 930–949. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>.

YEN, T. *et al.* Geopolymer formation and its unique properties, **Environ. Geol**, 51, 103–111, 2006.

YOON, H. *et al.* Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast-furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121214, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121214>.

ZACHARIASEN, W. The atomic arrangement in glass, **J. Am. Chem. Soc.** 44, 1932.

ZANNERNI, M. *et al.* Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator. **Sustainable Materials and Technologies**, p.131, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00131>.

ZENG, J. *et al.* Hydration and Pore Structure of Steam Cured High-Strength Mortar with Metakaolin and Slag at Early Age. **J. Cent. South Univ.** 45, 2857–2863, 2014.

ZENG, S. e WANG, J. Characterization of mechanical and electric properties of geopolymers synthesized using four locally available fly ashes. **Construction and Building Materials**, v. 121, n. 3, p. 386-399, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.011>.

ZUO, Y *et al.* Numerical simulation of the initial particle parking structure of cement/geopolymer paste and the dissolution of amorphous silica using real-shape particles, **Construction and Building Materials**, v.185, 2018, p. 206-219, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.063>.

ZHANG, Y. J *et al.* Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin. **Materials Science and Engineering**, v. 527, n. 24-25, p. 6574-6580, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.06.069>.

ZHANG, Z. *et al.* (2015). Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.023>

ZHAO, Y. *et al.* Recycling of quarry dust for supplementary cementitious materials in low carbon cement. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117608, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117608>.