



Wendel Melo Prudêncio de Araújo

Concreto permeável geopolimérico aplicado na pavimentação

Tese de Doutorado

Instituto de Tecnologia

Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Tese orientada pelo Professor Dr. Alcebíades Negrão Macêdo

> Belém – Pará - Brasil 2023

Instituto de Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Wendel Melo Prudêncio de Araújo

Concreto permeável geopolimérico aplicado na pavimentação

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo

Belém, 07 de Março de 2023.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



CONCRETO PERMEÁVEL GEOPOLIMÉRICO APLICADO NA PAVIMENTAÇÃO

AUTOR:

WENDEL MELO PRUDÊNCIO DE ARAÚJO

TESE 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 DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADO EM: 07 / 03 / 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macêdo Orientador (UFPA) Documento assinado digitalmente HUDSON CHAGAS DOS SANTOS gov.br Data: 07/03/2023 08:28:49-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Prof. Dr. Hudson Chagas dos Santos Membro Externo (IFPI)

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza Membro Externo (UFPA)

C

wala Prof. Dr. Marcelo de Sóuza Picanço

rof. Dr. Marcelo de Souza Picanço Membro Interno (UFPA)

Visto:

CONG

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

G

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)

A658c Araújo, Wendel Melo Prudêncio de. Concreto permeável geopolimérico aplicado na pavimentação / Wendel Melo Prudêncio de Araújo. — 2023. 122 f.

> Orientador(a): Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Belém, 2023.

1. Geopolímero. 2. Pavimento. 3. Coeficiente de permeabilidade. 4. Colmatação. 5. Propriedades mecânicas. I.Título.

CDD 691

Esta tese é dedicada a minha avó Maria do Socorro da Silva Lima

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar presente na minha vida.

A minha avó Maria do Socorro da Silva Lima, por ser tudo na minha vida.

À minha família, por me auxiliar e ser à base de tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo, pela confiança, compreensão e ajuda para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço por estar sempre disposto para ajudar.

Ao Prof. Dr. Hudson Chagas dos Santos por me ajudar a evoluir profissionalmente, acreditando em minha capacidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFPA por torna este sonho possível. Ao técnico de laboratório do IFPI, André, pela constante ajuda.

Ao meu amigo Yuri Cláudio por me apresentar um caminho inesgotável de conquistas.

Ao meu amigo Saymo Wendel pela ajuda mútua.

Obrigado Augusta por ter me escolhido como pai.

Obrigado Karla de Sousa Lima.

Obrigado Dona Lúcia.

"Deixe o mundo um pouco melhor do que encontrou." (Robert Stephenson Smyth Baden-Powell)

RESUMO

ARAÚJO, W. M. P. Concreto permeável geopolimérico aplicado na pavimentação. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2023.

No cenário recente, a retenção de água subterrânea desempenha um papel fundamental para o ganho de sustentabilidade ambiental. Isso pode ser alcançado usando concreto permeável como material de pavimentação em vias, estacionamentos, áreas de jardim e aplicações em estradas de baixo tráfego. Devido sua limitação mecânica muitas pesquisas têm sido realizadas para desenvolver um material mais resistente. O concreto permeável geopolimérico é sintetizado pela ativação alcalina de materiais ricos em aluminato e sílica em um meio alcalino. Este trabalho tem como objetivo produzir amostras de concreto permeável geopolimérico, utilizando resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim como precursores, para aplicação na pavimentação permeável. Os resultados demonstraram que é viável a utilização de cerâmica vermelha na produção do concreto permeável geopolímero até uma concentração de 30% pois, maiores concentrações, podem comprometer as propriedades físicas, hidráulicas e mecânicas.

Palavras-chave: Geopolímero; Concreto permeável; Pavimento.

ABSTRACT

ARAÚJO, W. M. P. Geopolymeric permeable concrete applied in paving. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2023.

In the recent scenario, groundwater retention plays a key role in achieving environmental sustainability. This can be achieved by using pervious concrete as a paving material in roads, parking lots, garden areas and low traffic road applications. Due to its mechanical limitation, much research has been carried out to develop a more resistant material. Geopolymeric permeable concrete is synthesized by the alkaline activation of materials rich in aluminate and silica in an alkaline medium. This work aims to produce samples of geopolymer permeable concrete, using red ceramic residue and metakaolin as precursors, for application in permeable paving. The results showed that the use of red ceramic in the production of pervious geopolymer concrete up to a concentration of 30% is feasible, since higher concentrations can compromise the physical, hydraulic and mechanical properties.

Keywords: Geopolymer; Pervious concrete; Pavement.

LISTA DE FIGURAS

Figura Págin	a
Figura 1: Diagrama esquemático da formação do geopolímero	19
Figura 2: Materiais precursores usados em compostos geopolímericos	20
Figura 3: Aplicações cronológicas de geopolímeros a partir da civilização egípcia	20
Figura 4: Projeto conceitual do processo de geopolimerização.	21
Figura 5: Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros	22
Figura 6: Difratogramas de metacaulim e geopolímeros curados à temperatura ambient	e
(20°C) por 60 min e a 65°C por mais 10h	23
Figura 7: Processo de preparação esquemática das amostras	
Figura 8: Componentes do concreto geopolimérico	29
Figura 9: Folhas leves de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes usando grâ	nulos
de EPS e espumação in-situ	31
Figura 10: Teste de fogo de geopolímeros baseados em cinzas volantes de acordo com	BS 476
mostrando superfície de propagação de chama muito baixa.	31
Figura 11: Ensaio de slump flow feito em conjunto com o teste J-ring	
Figura 12: Aplicações do concreto geopolimérico.	33
Figura 13: Dispositivo de teste de adsorção para concreto permeável geopolimérico	34
Figura 14: Corpos de prova de concreto permeável geopolimérico com agregado natura	ıl
(NA), concreto estrutural (CE) e tijolo cerâmico (TC).	34
Figura 15. Capacidade de infiltração do pavimento permeável.	
Figura 16. Tipos de pavimentos permeáveis	37
Figura 17. Processo de colmatação	
Figura 18. Equipamentos para limpeza: (a) Lavadora de alta pressão; (b) equipamento e	de
sucção a vácuo	40
Figura 19. Fluxograma da Pesquisa	49
Figura 20. Processo de obtenção da cerâmica vermelha.	50
Figura 21. Distribuição Granulométrica dos precursores	53
Figura 22. Difratograma de raios-X dos precursores	55
Figura 23. MEV dos precursores: Metacaulim a) Aumento 2000x b) Aumento de 3000	x;
Cerâmica vermelha c) Aumento 600x d) Aumento 3000x	56
Figura 24. FTIR: a) Metacaulim e b) Cerâmica Vermelha utilizados na produção dos	
geopolímeros	57
Figura 25. Difratogramas dos geopolímeros onde Q, H e M correspondem a Quartzo,	
Hematita e Muscovita	58
Figura 26. Espectros no infravermelho dos produtos geopoliméricos com diferentes	
proporções dos precursores	59
Figura 27. Índice de consistência	60
Figura 28. Resistência à compressão dos geopolímeros	62
Figura 29. Resistência à flexão dos geopolímeros	63
Figura 30. Resistência à compressão ao longo do tempo dos geopolímeros	64
Figura 31. Programa experimental.	74
Figura 32. Processo de obtenção da cerâmica vermelha.	74

Figura 33. Processo de produção do concreto permeável geopolimerico	76
Figura 34. Distribuição Granulométrica dos precursores	78
Figura 35. Difratograma de raios-X dos precursores.	79
Figura 36. Curva granulometrica das amostras.	80
Figura 37. Resultado do ensaio de porosidade.	81
Figura 38. Resultado do ensaio de permeabilidade.	82
Figura 39. Relação entre permeabilidade e porosidade	83
Figura 40. Resultado do ensaio de massa específica.	84
Figura 41. Resultados da colmatação para Areia (a); Argila (b) e Areia mais Argila (c),	
respectivamente.	85
Figura 42. Acúmulo de sedimentos após ensaio de colmatação nos corpos de prova	86
Figura 43. Resultado do ensaio de resistência à compressão.	88
Figura 44. Resultado do ensaio de resistência à tração na flexão	89
Figura 45. Relação entre massa específica e resistência à tração na flexão	90

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 1: Razões molares recomendadas para geopolímero	25
Tabela 2: Pesquisas sobre o concreto permeável geopolimérico	35
Tabela 3. Consumo de materiais em kg/m³ e razão molar das matrizes geopoliméricas.	52
Tabela 4. Composição química dos precursores.	54
Tabela 5. Grau de cristalinidade dos geopolímeros	59
Tabela 6. Tempo de pega das pastas geopoliméricas.	61
Tabela 7. Consumo de materiais em kg/m³ e razão molar das amostras produzidas	76
Tabela 8. Composição química dos precursores	78

SUMÁRIO

Capítulo	Página
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	17
Objetivo Geral	17
Objetivos Específicos	17
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	19
2.1 GEOPOLÍMERO	19
2.1.1 Fatores que afetam as propriedades do geopolímero	22
2.1.2 Concentração alcalina	22
2.1.3 Razões molares	24
2.1.4 Cura	
2.1.5 Geopolímero de cerâmica vermelha	27
2.1.5 Concreto geopolimérico	
2.1.5.1 Aplicações do concreto geopolimérico na engenharia civil	
2.1.5.2 Concreto permeável geopolimérico	
2.2 PAVIMENTO PERMEÁVEL	35
2.2.1 Aspectos ambientais do pavimento permeável	
2.2.2 Colmatação no pavimento permeável	
3 Referências	41
4 ARTIGO 1 PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DA SUBS	ΓΙΤUIÇÃO
PARCIAL DE METACAULIM POR CERAMICA VERMELHA	
4.1 RESUMO	
4.2 ABSTRACT	
4.3 INTRODUÇÃO	
4.4 PROGRAMA EXPERIMENTAL	
4.5 MATERIAIS	
4.6 METODOS	
4.6.1 Produção, proporção e cura dos corpos de prova	
4.6.2 Microestrutura dos geopolímeros	
4.6.3 Propriedades no estado fresco e endurecido dos geopolímeros	
4.7 RESULTADOS E DISCUSSOES	
4.7.1 Precursores	
4.7.1.1 Granulometria	53

2	4.7.1.2 Fluorescência de raios-X	54
4	4.7.1.3 Difração de raios-X	54
4	4.7.1.4 Microscópio eletrônico de varredura	55
Z	4.7.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR	56
4	4.7.2 Geopolímeros	57
4	4.7.2.1 Difração de raios-X	57
4	4.7.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	
2	4.7.2.3 Consistência	60
2	4.7.2.4 Tempo de Pega	61
2	4.7.2.5 Resistência Mecânica	
4.8	3 Conclusão	65
4.9	P Referências	66
5	Artigo 2 avaliação do uso de cerâmica vermelha na produção de concreto perme	ável
geo	opolimérico para o uso na pavimentação	71
5.1	Resumo	71
5.2	2 ABSTRACT	71
5.3	3 Intrudução	72
5.4	Programa experimental	73
5.5	5 materiais	74
4	5.5.1 Precursors	74
4	5.5.2 Agregados e Sedimentos	75
5.6	5 Métodos	75
4	5.6.1 Proporção, produção e cura dos corpos de prova	75
4	5.6.2 Propriedades no estado fresco e endurecido	77
5.7	7 Resultados e discussões	77
4	5.7.1 Precursores	77
4	5.7.1.1 Granulometria	77
4	5.7.1.2 Fluorescência de raios-x	78
4	5.7.1.3 Difração de raios-X	79
4	5.7.2 Agregado e sedimentos	
4	5.7.2.1 Granulometria	
4	5.7.3 Concreto permeável geopolimérico	81
4	5.7.3.1 Porosidade	81
4	5.7.3.2 Coeficiente de Permeabilidade	82
4	5.7.3.3 Massa Específica	83

5.7.3.4 Colmatação	
5.7.3.5 Resistência à Compressão	
5.7.3.6 Resistência à tração na flexão	
5.8 CONCLUSÃO	91
5.9 Referências	92
5.10 CONCLUSÕES GERAIS	96
6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	97

1 INTRODUÇÃO

O processo de urbanização causa mudanças na paisagem natural, o que pode resultar cada vez mais na transformação do solo em coberturas impermeáveis. A superfície pavimentada impermeável pode ser considerada como uma das principais razões para influenciar a bacia hidrográfica urbana e afetar o ambiente circundante (JOSHI, 2021).

O aumento das áreas impermeáveis acarreta em consequências para as bacias hidrográficas urbanas, como rápidas inundações, formação de ilhas de calor, erosão do solo e diminuição dos níveis das águas subterrâneas. Este problema pode ser resolvido com a ajuda de um sistema de gestão de águas pluviais adequado e eficiente, onde a sua principal função é captar a água da chuva e criar meios para que esta água seja drenada e aumentar os níveis das águas subterrâneas (Zhang *et al.*, 2022; Zhu *et al.*, 2019).

O sistema de pavimento permeável tem a característica de preserva a interconectividade dos vazios presentes em sua estrutura, permitindo que a água drene livremente e que seja armazenada temporariamente na camada de base do agregado e infiltrada no solo do subleito. As superfícies permeáveis do pavimento podem ser feitas de concreto, concreto asfáltico ou pavimento intertravado (CHEN *et al.*, 2019a, CHEN, 2022).

O pavimento de concreto permeável é utilizado principalmente onde a solicitação ao tráfego é preferencialmente de veículos leves, como ciclomotor, motoneta, motocicleta, triciclo, quadriciclo, automóvel, utilitário, caminhonete e camioneta, com volume diário médio (VDM) de até 400 e trazem vários benefícios ambientais e sociais, incluindo a redução do escoamento superficial de água, filtragem e diminuição do efeito da ilha de calor urbano (ABNT NBR 16416, 2015; KIA *et al.*, 2021).

O concreto permeável é produzido com os mesmos materiais utilizados na fabricação do concreto convencional, sua composição é basicamente formada por pasta de cimento e agregado graúdo e, caso seja necessário, agregado miúdo em uma proporção de até 7% em peso de agregado graúdo (KIA, 2017; SHAN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022). As adições minerais (por exemplo sílica ativa e cinza volante) são utilizadas para melhorar as propriedades do concreto permeável no estado fresco e endurecido de forma semelhante ao concreto convencional (ZHANG *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2020).

Geralmente, o concreto permeável possui baixa resistência mecânica devido à sua estrutura porosa, portanto seu uso é limitado (PRADHAN, 2022). Muitos estudos têm sido

realizados para elevar a resistência mecânica do concreto permeável (LI *et al.*, 2022; PARK *et al.*, 2022; WU, 2022). Dentre as formas de aumentar a resistência podemos citar a ampliação da área do ligante e o aumento da resistência da pasta que envolve o agregado (AKKAYA, 2021; YANG, 2003).

Para melhorar as propriedades mecânicas e físicas do concreto permeável, pode-se utilizar o geopolímero como aglutinante (XU *et al.*, 2022). O geopolímero é um material que é sintetizado pela mistura de material aluminossilicato e soluções de alto teor alcalino. Utiliza-se subprodutos como, por exemplo, cinzas volantes ou metacaulim como fonte de aluminossilicato para reagir com soluções de alto teor alcalino de sódio ou potássio (DAVIDOVITS, 1991; FREIRE, 2022; YE *et al.*, 2022).

Os Geopolímeros possuem algumas características como alta resistência inicial, resistência a maios agressivos, excelente adesão aos agregados e resistência ao fogo (AZAD *et al.*, 2022; HUANG, 2021; REN *et al.*, 2020). Portanto, nesse cenário este estudo visa sintetizar geopolímeros para utilizá-los como ligantes no concreto permeável, para pavimentação.

1.1 OBJETIVOS

Tendo em vista a problemática descrita e as questões de pesquisa apresentadas anteriormente, este trabalho possui os objetivos gerais e específicos descritos a seguir:

Objetivo Geral

Sintetizar geopolímeros a partir de metacaulim e cerâmica vermelha a fim de serem utilizados como ligantes no concreto permeável para pavimentação.

Objetivos Específicos

- Caracterizar químicamente, físicamente e microestruturalmente os precursores geopoliméricos (metacaulim e cerâmica vermelha);
- Analisar o desempenho mecânico das matrizes geopoliméricas, com diferentes concentrações dos precursores na mistura, bem como suas características microestruturais;

- Estudar as propriedades físicas, hidráulicas e mecânicas do concreto permeável geopolimérico obtido a partir das matrizes geopoliméricas;
- Analisar o desempenho hidráulico das amostras em relação ao fenômedo de colmatação.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

A tese está estruturada em cinco capítulos, sendo o primeiro dedicado a introdução, no qual são descritos o tema, a justificativa de forma contextualizada à caracterização do problema de pesquisa, seus objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica geral, que inicialmente estuda a definição, histórico, obtenção, fatores que afetam as propriedades do geopolímero e finaliza com o geopolímero de cerâmica vermelha. Em seguida, foi realizado uma revisão sobre o concreto geopolimérico e suas aplicações na engenharia civil e, no final deste capítulo, foi elaborada uma pesquisa sobre pavimentos permeáveis.

Em seguida, no terceiro capítulo, é apresentado um artigo que discorre sobre os resultados obtidos na caracterização dos precursores utilizados na sintetização dos geopolímeros, como também, as análises físicas, mecânicas e microestruturais dos geopolímeros produzidos.

Os resultados obtidos, após ensaios físicos e mecânicos necessários para avaliar o concreto permeável geopolimérico para o uso em pavimentação, são expostos no quarto capítulo.

Finalmente, no quinto e último capítulo foram apresentadas as conclusões obtidas a partir dos métodos empregados nesta pesquisa, relacionando-as com os objetivos geral e específicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 GEOPOLÍMERO

O termo geopolímero foi proposto por Davidovits para descrever polímeros inorgânicos com uma estrutura tridimensional formada pela policondensação de baixa temperatura, na faixa de 20–100°C, de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 2008). Esses materiais têm recebido um interesse crescente nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas (NAWAZ, 2020).

Em outras palavras, a formação do geopolímero envolve misturas de sólido e líquido (FIGURA 1). O sólido é uma fonte de aluminossilicato em pó com uma proporção adequada de sílica e alumina altamente reativas. Enquanto isso, o líquido é uma solução alcalina altamente concentrada (LIEW *et al.*, 2016).



Figura 1: Diagrama esquemático da formação do geopolímero.

Fonte: Adaptado de Liew et al., 2016.

Os compósitos geopoliméricos estão sendo pesquisados como substitutos potenciais para produtos de construção convencionais à base de cimento Portland (LIU *et al.*, 2022; TAHIR *et al.*, 2022; Yavuz, 2022; ZHANG *et al.*, 2022). Inicialmente, a pesquisa com geopolímeros estava restrita à inclusão apenas de matérias-primas naturais como caulim, metacaulim, cinzas vulcânicas e argilas calcinadas (FIGURA 2), no entanto, mais tarde, as pesquisas foram expandidas para produtos residuais industriais, como cinzas volantes, lama vermelha, sílica ativa e vidro reciclado (FARHAN, 2020; HUI-TENG et la., 2022; LI *et al.*,

2022a; TOMAR *et al.*, 2022; YONG-SING *et al.*, 2022). O uso de geopolímero de diferentes épocas históricas conforme as sequências cronológicas são mostradas na Figura 3.



Figura 2: Materiais precursores usados em compostos geopolímericos



Figura 3: Aplicações cronológicas de geopolímeros a partir da civilização egípcia.

Fonte: Adaptado de Taki et al., 2020.

Os geopolímeros são obtidos a partir de reações de geopolimerização, onde, o primeiro processo é a dissolução de materiais aluminossilicatos e liberação de silicato reativo e monômeros de aluminato [Si(OH)₄]⁻ e [Al(OH)₄]⁻, respectivamente (HUI-TENG, 2022; PRADHAN *et al.*, 2022; RAZA, 2022). O segundo processo é o estágio de condensação, onde

Fonte: Adaptado de Farhan, 2020.

o silicato reativo e os monômeros de aluminato se unem por compartilhamento dos átomos de oxigênio para produzir um sistema mais reticulado como os géis iniciais. Nessa etapa, a água foi expulsa da estrutura devido ao processo de hidrólise. O último processo é a policondensação e cristalização dos géis iniciais para formar o geopolímero (FIGURA 4) (HE *et al.*, 2022; TAKI *et al.*, 2020).

Figura 4: Projeto conceitual do processo de geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Taki et al., 2020.

Tais materiais são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo alumino-silicatos. O processo de polimerização envolve a reação química, sob condições altamente alcalinas, de minerais contendo silício e alumínio, produzindo uma ligação polimérica –Si–O–Al–O–, cuja fórmula (EQUAÇÃO 01) empírica é descrita abaixo (RYU *et al.*, 2013):

$$Mn\{(SiO2)zAlO_2\}n. wH_2O$$
(1)

Onde,

M é um cátion, tal como o K+ ou Na+ ; z assume valores entre 1, 2, 3 ou superior e n é o grau de polimerização. O produto formado pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio (RYU *et al.*, 2013).

A terminologia proposta da estrutura do geopolímero categoriza os geopolímeros em três formas básicas, dependendo de suas razões Si/Al, a saber, poli(sialato), poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-disiloxo). Quando z é igual a 1, a denominação é polisialato (PS), para z igual a 2, poli(sialato-siloxo)(PSS), para z igual a 3, poli(sialato-disiloxo)(PSDS), e quando z é maior que 3, ligação de sialato (DAVIDOVITS, 2002). A Figura 5 ilustra a classificação

dada por Davidovits para os diferentes tipos de geopolímeros, de acordo a relação atômica Si/Al.



Figura 5: Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros.

Fonte: Adaptado de de DAVIDOVITS, 2002.

2.1.1 Fatores que afetam as propriedades do geopolímero

A formação do geopolímero é influenciada por parâmetros como concentração de sólido ou líquido, granulometria da partícula, quantidade de fases reativas, composição química, bem como os tipos de aluminossilicatos, concentração de álcali, forma de cura, presença de aditivo, bem como a concentração de água (LIEW *et al.*, 2016).

2.1.2 Concentração alcalina

A concentração alcalina afeta significativamente as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros. O álcali promove a solubilidade e dissolução de aluminossilicatos e também acelera a taxa de reação de geopolimerização. A concentração alcalina é dependente do pH e determina o número de íons para o processo de dissolução. A solução de reagente alcalino mais comumente usada é uma mistura de hidróxidos (NaOH ou KOH) e solução de silicatos (Na₂SiO₃ ou K₂SiO₃) (LIEW *et al.*, 2016).

O efeito da concentração do ativador alcalino foi investigado por Gorhan e Kurklu (2014). Uma argamassa de geopolímero à base de cinzas volantes foi preparada ativando-a com uma solução de hidróxido de sódio em diferentes concentrações molares, isto é, 3, 6 e 9M junto com solução de silicato de sódio. As misturas foram curadas a 65°C e 85 °C durante 24h. Verificou-se que a concentração ótima para a solução do ativador foi de 6M, pois a maior resistência à compressão foi obtida a partir dela, tanto a 65°C (21,3MPa) quanto a 85°C (22MPa).

Em um estudo realizado por Nath e Kumar (2019), a cinza volante classe F foi ativada com soluções de hidróxido de sódio nas concentrações de 6, 8 e 10M. Verificou-se que à medida que a concentração da solução alcalina aumentou, a energia de ativação da reação de geopolimerização também aumentou devido à maior extensão da dissolução, bem como mais reagente disponível para completar o processo de geopolimerização.

O efeito na concentração de ativadores alcalinos nas características de resistência à compressão de escória de alto forno granulada moída e geopolímeros naturais à base de pozolana foram estudados por Nadoushan e Ramezanianpour (2016). Os precursores foram ativados por concentrações de 6, 8 e 10M de hidróxido de sódio, bem como soluções de hidróxido de potássio. Depois de misturar por alguns minutos, a solução de silicato de sódio foi misturada para formar uma pasta de geopolímero. As amostras foram testadas para avaliação da resistência à compressão aos 7, 14, 21, 28 e 91 dias. Observou-se que a concentração ótima da solução alcalina era de 8M, enquanto as soluções de 6M e 10M apresentaram valores de resistência mais baixos. Em concentrações mais baixas de solução de alcalina, o processo de dissolução foi considerado muito limitado.

Geralmente, o aumento na concentração de NaOH na faixa de 4–12M aumenta a resistência dos geopolímeros. Por meio da análise de DRX, a quantidade de fases amorfas aumentou junto com a concentração de NaOH (FIGURA 6) (WANG, 2005).



Figura 6: Difratogramas de metacaulim e geopolímeros curados à temperatura ambiente (20°C) por 60 min e a 65°C por mais 10h.

Fonte: Adaptado de de WANG, 2005.

Durante a reação, os íons Na+ e OH- fazem parte do processo de produção do geopolímero. Em amostras com baixo teor de sódio, haverá OH- insuficiente para dissolver completamente o Si⁴⁺ e Al³⁺ dos aluminossilicatos e Na+ insuficiente para permitir a geopolimerização completa. Consequentemente, a resistência à compressão do geopolímero é reduzida (ROWLES, 2003).

Pesquisas demostram que a resistência dos geopolímeros aumenta com a concentração de NaOH e diminui após uma concentração ótima. Com base em Zuhua *et al.*, a concentração ótima de NaOH para fazer geopolímeros de metacaulim é de 9M. Acima desse valor ótimo, a reação de polimerização é indesejável. A alta concentração de solução de NaOH é altamente viscosa que pode interromper a lixiviação de íons Si e Al de fontes de aluminossilicato, precipitação prematura de géis de geopolímero e deterioração das propriedades mecânicas do produto final devido ao material precursor remanescente.

Baixa resistência à compressão foi relatada tanto para baixa quanto para alta concentração de álcali. Isso é notado em sistemas geopoliméricos baseados em cinzas volantes, metacaulim e escória. É importante notar que a concentração de álcali deve ser suficiente para equilibrar a carga das redes de geopolímero (ALVAREZ-AYUSO *et al.*, 2008; CHENG, 2003; LIEW *et al.*, 2016).

2.1.3 Razões molares

Em um sistema geopolimérico, o conteúdo de Na é dado por Na₂SiO₃ líquido e solução de NaOH. O teor de Si é fornecido por aluminossilicatos e Na₂SiO₃ líquido, enquanto o teor de Al é proveniente apenas dos aluminossilicatos. Em particular, parâmetros de mistura variáveis (ou seja, concentração de NaOH, razão S/L e Na₂SiO₃/NaOH) levam a diferentes proporções molares atômicas ou de óxido no sistema geopolimérico. No entanto, a quantidade de cada componente que ocorre na reação de geopolimerização depende significativamente da reatividade ou das fases reativas dos aluminossilicatos, do tempo previsto e de quão bem sua incorporação para formar uma rede rígida (LIEW *et al.*, 2016).

Os conteúdos iniciais de Si, Al e Na controlam a transformação da fase amorfacristalina (NAWAZ, 2020). As razões mais importantes entre todas são as razões Si/Al e Na/Al. Davidovits (1982) recomendou que a composição dos geopolímeros deveria estar na faixa mostrada na Tabela 1, a fim de obter produtos de alta resistência e duráveis.

Razões molares	Variação	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,50-4,50	
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	0,80-1,20	
H ₂ O/Na ₂ S	15-17,50	
Na ₂ O/SiO ₂	0,20–0,28	
Fonte: Adaptado Davidovits, 1982.		

Tabela 1: Razões molares recomendadas para geopolímero.

O aumento das razões SiO₂/Al₂O₃ melhora as propriedades mecânicas. O conteúdo de sílica tem um efeito mais significativo na resistência mecânica dos geopolímeros, enquanto o conteúdo de alumina controla a fixação dos geopolímeros. Isso pode estar relacionado à crescente dissolução de aluminossilicatos em direção à reação de geopolimerização com maior teor de Si. Além de afetar a resistência mecânica dos geopolímeros, o aumento das razões Si/Al e Na/Al transforma os geopolímeros em uma estrutura mais homogênea (DIMAS 2009; SHI, 2003; ROWLES, 2003).

Lahoti *et al.* (2018) estudaram diferentes misturas de metacaulim e sílica ativa como um material de fonte de geopolímero em proporções variáveis de silício para alumínio (Si/Al) variando de 1,03 a 2 e resistências à compressão de até 62MPa foram obtidas para cura em condições ambientais.

He *et al.* (2016) estudaram o comportamento de geopolimerização de amostras de metacaulim ativadas por soluções de silicato de potássio. As relações Si/Al foram mantidas em 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0. As amostras de geopolímero preparadas após a mistura foram curadas a 70°C por 48 horas e, em seguida, novamente curadas por 24 horas após a desmoldagem. Foi visto que o módulo de Young, para as amostras, aumentou de 36 para 92 MPa à medida que as razões Si/Al aumentaram de 2,0 para 4,0. Isso foi relatado como resultado de ligações Si-O-Si mais desenvolvidas, bem como do aumento na densificação da microestrutura.

Zhang *et al.* (2011) trabalharam na geopolimerização de rejeitos de minas e sua utilização como material de construção. A cinza volante Classe F foi usada para ajustar a razão Si/Al de rejeitos de mina de cobre altamente reativos. As razões Si/Al nas misturas formadas variaram de 1,89 a 7,78. Soluções de hidróxido de sódio (5, 10 e 15M) foram usadas como solução de ativação alcalina. Verificou-se que as resistências à compressão não confinada foram as mais altas (até 22 MPa) para as relações Si/Al 1,89 para todas as

concentrações de hidróxido de sódio. Razões mais altas levaram à fonte de aluminossilicato que não reagiu, resultando assim em ligações geopoliméricas mais fracas.

Em um estudo realizado por Asif *et al.* (2015), o efeito das razões Si/Al foi investigado para geopolímeros à base de cinzas volantes a serem usados para aplicações de revestimento. Soluções de hidróxido de sódio (12M) e silicato de sódio foram utilizadas como ativadores alcalinos para cinzas volantes. As amostras foram preparadas com relações Si/Al de 1,85, 2,0, 2,5 e 3,0. Observou-se que a resistência das amostras aumentou até a relação Si/Al 2,0, e, uma perda de resistência, para amostras nas relações 2,5 e 3,0. As amostras com relação de 1,85 Si/Al apresentaram microestrutura densa, porém porosa, resultando em resistências menores (ASIF, 2015).

Em geral, verificou-se que a razão Si/Al varia entre 1 e 3 para geopolimerização intensificada, dependendo do material de origem. Portanto, é essencial determinar a proporção ideal de Si/Al para qualquer material de origem em particular a fim de atingir as características desejadas (NAWAZ, 2020).

2.1.4 Cura

A cura adequada é um pré-requisito para a dissolução e condensação completas do Si e Al. A abordagem de qualquer tratamento de cura depende muito da reatividade e das proporções de mistura dos precursores em uso. Os parâmetros de cura incluem temperatura, umidade e o ar que circula em torno das misturas de geopolímero durante a pega (FARHAN, 2020).

Enquanto o calor ativa termicamente o processo de reação de geopolimerização, temperaturas elevadas durante muito tempo pode resultar na deterioração das propriedades de resistência e durabilidade. A razão é o rápido desenvolvimento da matriz de geopolímero na superfície da partícula que desacelera ou dificulta a lixiviação adicional de aluminossilicatos (PANGDAENG *et al.*, 2015).

Ahmari e Zhang (2012) ao avaliar o impacto da temperatura de cura em tijolos de geopolímero de rejeitos de mina de cobre em sua resistência à compressão verificaram que 90°C como sendo a temperatura de cura ideal para geopolímero estável, temperaturas maior que 90°C causam uma redução considerável em sua resistência à compressão. Temperaturas muito altas levam à formação de excesso de géis que, por sua vez, impede a dissolução da sílica e da alumina, deixando-as sem reagir.

Para geopolímeros à base de metacaulim, uma faixa de temperatura de 10 a 80°C com período de 1 a 4h acelera o ganho de resistência, no entanto, a resistência em temperaturas mais altas é resuzida. A razão foi atribuída à menor reatividade do metacaulim em altas temperaturas (HEAH *et al.*, 2011).

Conforme a temperatura de cura aumenta, para geopolímeros a base de metacaulim, a resistência mecânica também aumenta. No entanto, existe um valor limite para a temperatura de cura acima do qual não há ganho de resistência. A cura acima de 60-70 °C foi considerada prejudicial para a resistência a longo prazo em muitos estudos em geopolímeros à base de metacaulim (Aredes *et al.*, 2015; CHINDAPRASIRT, 2007; GASPARINI *et al.*, 2015; ROVNANIK, 2010).

O regime de cura apropriado deve ser aplicado para a dissolução e condensação adequadas das espécies de sílica e alumina. O regime de cura inadequado (temperatura extremamente baixa ou alta) pode levar a um efeito adverso nas propriedades mecânicas dos geopolímeros produzidos. As temperaturas de cura têm uma relação inter-relacionada com o tipo e a concentração da solução de reagente alcalino na determinação do desenvolvimento da resistência dos geopolímeros. Assim, a temperatura e o tempo de cura dos geopolímeros devem ser combinados com a solução do reagente alcalino e o material de origem durante a síntese dos geopolímeros (LIEW, 2016).

2.1.5 Geopolímero de cerâmica vermelha

O pó de cerâmica vermelha é um material com propriedades pozolânicas suficientes para ser usado como um aglomerante complementar em concreto à base de cimento Portland ou como um precursor para a produção de geopolímeros (ROVNANIK *et al.*, 2018).

A ativação alcalina do pó de cerâmica vermelha é influenciada por vários fatores: o conteúdo da fase amorfa, o tamanho da partícula, a composição e dosagem do ativador alcalino e a temperatura. O conteúdo da fase amorfa está associado à composição da matériaprima para a fabricação do tijolo e à temperatura de queima (NAVRATILOVA, 2016).

Carrillo-Beltran *et al.* (2021) analisaram a viabilidade da produção de tijolos geopoliméricos preparados a partir de pó de cerâmica vermelha, e cinza volante (FIGURA 7). Observou-se um valor máximo de resistência à compressão de 58 MPa com uma composição de 23,10% de cinzas volantes e 76,90% de pó de cerâmica vermelha. Os aluminossilicatos presentes na mistura reagem com o ativador em uma proporção específica, qualquer adição

superior à porcentagem ótima causará a inserção de elementos inertes no material final, que nada contribuem para a resistência final do produto.



Figura 7: Processo de preparação esquemática das amostras.

Fonte: CARRILLO-BELTRAN et al., 2021.

Komnitsas *et al.* (2015) verificaram uma resistência à compressão de 13 MPa e 58 MPa para os geopolímeros a base de pó de cerâmica vermelha e pó de concreto, respectivamente. Pó de cerâmica vermelha é geopolimerizado mais facilmente, pois têm alto teor de SiO₂ e Al₂O₃ e baixo teor de CaO. Além disso, a granulometria das matérias-primas é um fator muito importante durante a geopolimerização. Quando utiliza-se materiais com granulometria menor que 150 μ m, a resistência à compressão dos geopolímeros aumenta cerca de 52%.

Sarkar (2021) substituiu, de forma gradativa, na composição do geopolímero, o metacaulim por pó de cerâmica vermelha até uma concentração de 66,6%. Os geopolímeros com 33% e 50% de resíduo de cerâmica vermelha exibiram valores máximos de resistência à compressão variando de 60 a 63 MPa. Isso foi atribuído ao empacotamento de partículas aprimorado por meio da incorporação de partículas de resíduos de cerâmica vermelha.

2.1.5 Concreto geopolimérico

Pesquisas anteriores foram conduzidas para reduzir a dependência do cimento Portland como um importante material de construção devido ao seu impacto no meio ambiente (HASSAN, 2019; SHEHATA *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2019). A produção de cimento Portland é responsável por 7% a 10% das emissões totais de CO₂ (Miller *et al.*, 2016). Devido aos elevados requisitos de energia na produção de cimento Porpland, estima-se que cada tonelada produzida, resulta em uma tonelada de emissões de CO_2 (Hasanbeigi *et al.*, 2010). O concreto geopolimérico tem sido proposto como uma alternativa mais ecologicamente correta ao concreto de cimento Portland (CHOKKALINGAM *et al.*, 2022; KUGLER *et al.*, 2022; REKHA. 2022).

O concreto geopolimérico consiste em uma mistura com fonte de aluminossilicato (Cinza volante, escória de alto forno e metacaulim), agregados graúdos e miúdos, uma solução de ativação como, por exemplo, uma mistura de hidróxido de sódio, silicato de sódio e água e aditivo, caso necessário (FIGURA 8) (DERINPINAR, 2022; KUMAR *et al.*, 2022; MASOULE *et al.*, 2022).



Figura 8: Componentes do concreto geopolimérico.

Fonte: Adaptado Chowdhury et al., 2020.

Hassan (2020a) relata características vantajosas do concreto geopolimérico, como a rápida resistência à compressão (42 a 59 MPa), estabilidade dimensional, resistência a ácidos, resistência ao fogo, excelente adesão a reforços e agregados, menor custo de material (aproximadamente 10-30% mais baixo do que o concreto de cimento Portland devido ao uso de resíduos como materiais de origem).

Castel *et al.* (2016) observaram que o concreto geopolimérico apresenta baixa retração por secagem e exibiu excelente resistência ao sulfato de sódio. Com as propriedades estruturais altamente desejáveis do concreto geopolimérico, uma economia significativa de custos em peças estruturais é esperada.

Comparado ao concreto concreto de cimento Portland, o desenvolvimento e a pesquisa em concreto geopolimérico ainda estão em seus estágios iniciais. Embora avanços tremendos tenham sido feitos para trazer o grande potencial do concreto geopolimérico para o centro das atenções na última década, ainda existe uma lacuna entre a pesquisa, a aplicação e a adoção (HASSAN, 2020b; SHEHATA *et al.*, 2022). As direções presentes e futuras para a pesquisa de concreto geopolimérico são agrupadas em, tipo de geopolímero, constituintes do material, projeto de mistura e processo de mistura, propriedades mecânicas e resistência à compressão, temperatura de cura, durabilidade, microestrutura, adoção e aplicação (ZAKKA, 2021).

Não existe um procedimento de dosagem padrão para concreto geopolimérico (LI *et al.*, 2019b). Na última década, os pesquisadores tentaram desenvolver métodos de dosagem para o concreto geopolimérico com baixo teor de cálcio. No entanto, a maioria desses projetos é baseada na abordagem de tentativa e erro, isso ocorre devido ao grande número de variáveis envolvidas na produção do concreto geopolimérico. Para atingir a resistência e trabalhabilidade desejadas de uma amostra de concreto, uma dosagem adequada é essencial (SHOBEIRI *et al.*, 2020; XIAO *el al.*, 2020).

Hardjito *et al.* (2004) produziram concreto geopolimérico baseado em cinzas volantes com a resistência à compressão variando entre 30 a 80 MPa com o abatimento variando de 100 a 250 mm. A resistência ótima foi obtida na proporção de 0,18 líquido/sólido e curado a 90° C. À medida que a proporção de água aumentou, a resistência à compressão do concreto geopolimérico diminuiu de forma análoga à relação bem conhecida entre a resistência à compressão de água/cimento para concreto de cimento Portland.

Fernandez-Jimenez *et al.* (2006) desenvolvel um concreto geopolimérico à base de cinza volante com uma resistência à compressão de 45 MPa a 0,55 razão líquido/sólido curado a 85° C por 20h. O desenvolvimento de alta resistência inicial no concreto geopolimérico foi explicado por sua microestrutura compacta, menor tamanho médio dos poros e boa ligação agregado-pasta.

A produção de concreto geopolimérico apresenta desafios científicos significativos associados à necessidade de um melhor entendimento das reações de configuração envolvidas, a relação entre as características do projeto da mistura, as propriedades mecânicas de curto e longo prazo e a durabilidade geral (SINGH *et al.*, 2015).

2.1.5.1 Aplicações do concreto geopolimérico na engenharia civil

A utilização do concreto geopolimérico na engenharia civil é cada vez mais adotada devido as desvantagens do concreto convencional e aos inúmeros benefícios inerentes aos geopolímeros. O concreto geopolimérico oferece vários benefícios sobre o concreto tradicional à base de cimento, como alta resistência, durabilidade aumentada, trabalhabilidade melhorada permeabilidade e redução das fissuras por retração plástica (NAWAZ, 2020).

Singh *et al.* (2015) desenvolveram um concreto geopolimérico leve que foi dosado com cinzas volantes, ativadores, poliestireno expandido, aditivo e agregados(FIGURA 9). Após os ensaios, verificou-se que a resistência à compressão (18 MPa) e a densidade (1500 e 1840 kg/m³) do concreto geopolimérico leve atendem aos critérios mínimos especificados das diretrizes ACI 213R-03 para concreto leve estrutural (resistência à compressão, 17 MPa ; densidade 1120–1920 kg/m³). Em relação ao desempenho ao fogo, as amostras não eram inflamáveis e exibiam propagação de chama muito baixa Classe I de acordo com a BS EN-476 (FIGURA 10).

Figura 9: Folhas leves de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes usando grânulos de EPS e espumação in-situ.



Fonte: Adaptado Singh et al., 2015.



Figura 10: Teste de fogo de geopolímeros baseados em cinzas volantes de acordo com BS 476 mostrando superfície de propagação de chama muito baixa.

Fonte: Adaptado Singh et al., 2015.

Mahmood *et al.* (2020) investigaram o uso de geopolímero com base em cinzas volantes e agregado de escória de alto forno para estruturas de proteção costeiras. Resistências à compressão de até 37 MPa foram alcançadas e uma redução nas dimensões das peças de 30 a 40%, sem comprometer o desempenho estrutural do material.

O concreto autolimpante pode ser empregado para uma construção mais limpa e ecológica, as características de autolimpeza do concreto geopolimérico podem contribuir para a melhoria da estética de uma construção (SINGH, 2020). Zailan *et al.* (2016) revisaram as propriedades do concreto geopolimérico autolimpante e explicaram que os materiais fotocatalíticos como titânia (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) são eficazes no processo de autolimpeza. O concreto de geopolímero autolimpante com fotocatalisadores pode decompor a matéria orgânica na presença de radiações ultravioleta (UV).

A adição dos materiais fotocatalíticos contribui para a formação de ligações geopoliméricas mais fortes e, portanto, aumenta sua resistência à compressão (ZAILAN *et al.*, 2020). Strini *et al.* (2016) também descobriram que geopolímeros contendo titânia (TiO₂) pode auxiliar no processo associado à degradação do óxido nítrico (NO).

Rahman (2021) desenvolveu um concreto geopolimérico autoadensável contendo cinzas volantes e escória, que possui uma quantidade reduzida de ativador alcalino e nenhum superplastificante (FIGURA 11). Verificou-se uma resistência à compressão média aos 28 dias de 40 MPa e resistência à tração de 3 MPa. O concreto geopolimérico autoadensável mantem os requisitos de trabalhabilidade por até noventa minutos, após a mistura, o que a torna uma candidata potencial para propósitos gerais de construção.



Figura 11: Ensaio de slump flow feito em conjunto com o teste J-ring.

Fonte: RAHMAN, 2021.

Lajes pré-moldadas, tubos, pavimentação e base para ferrovias foram produzidos, testados de acordo com os padrões australianos, demonstrando que vários projetos de construção podem ser produzidos usando concreto geopolimérico (FIGURA 12) (HASSAN, 2020).

Figura 12: Aplicações do concreto geopolimérico.



Fonte: HASSAN, 2020.

2.1.5.2 Concreto permeável geopolimérico

Sun (2018) realizou um estudo sobre concreto permeável geopolimérico curado à temperatura ambiente, com uma elevada relação agregado-aglomerante, utilizando como precursores sólidos escória de alto forno e metacaulim. Constatou-se através dos ensaios de resistência à compressão, peso específico, porosidade e permeabilidade, que a amostra contendo 85,70% de metacaulim e 14,30% de escória de alto forno obtiveram os melhores resultados nos ensaios realizados devido a formação de hidratos de alumínio aluminossilicato e géis de aluminossilicato estruturalmente desordenados e altamente reticulados.

Chen *et al.* (2019) utilizaram lama vermelha com escória granular de alto forno para a produção de concreto permeável geopolimérico, com a finalidade de adsorção de íons de metais pesados proveniente de água pluvial. Foi elaborado um dispositivo para testar a adsorção de íons de metais pesados, como mostrado na Figura 13, cada passagem da solução de íons de metais pesados, com volume de um litro através do concreto permeável é considerado como um ciclo de adsorção; após 50 ciclos, 10 ml da solução de íon de metal pesado são removidos para determinação do teor de íons de metais pesados. Constatou-se que, com o aumento da dosagem de lama vermelha a adsorção de íons de matais pesados aumentou, mas ocorre uma diminuição na resistência mecânica do concreto permeável geopolimérico.



Figura 13: Dispositivo de teste de adsorção para concreto permeável geopolimérico.

Fonte: CHEN et al. (2019).

No estudo realizado por Sata (2013) utilizou-se agregados reciclados provenientes de concreto estrutural triturado e tijolo cerâmico para a fabricação do concreto geopolimérico permeável (FIGURA 14) e, como precursor, cinzas voláteis com alto teor de cálcio. Os resultados gerais indicaram que é possível usar concreto estrutural triturado e tijolo cerâmico como agregados graúdos reciclados para produzir concreto permeável geopolimérico, no entanto, comparando-se com o concreto geopolimérico com agregado grauno natural, a resistência à compressão, pode reduzir em até 78,76%.

Figura 14: Corpos de prova de concreto permeável geopolimérico com agregado natural (NA), concreto estrutural (CE) e tijolo cerâmico (TC).



Fonte: SATA (2013).

Nos últimos anos é crescente o uso de geopolímero como ligante para a produção de concreto permeável, isso ocorre devido os benefícios sustentáveis, desempenho e custo (FAROOQ *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2022). A Tabela 2 apresenta um resumo sobre as demais pesquisas realizadas utilizando o concreto permeável geopolimérico.

Tabela 2: 1	Pesquisas	sobre o	o concreto	permeável	geopolimérico.
					0

Referência Bibliográfica	Objetivo	Resultados
JO et al., 2015	Otimizar a dosagem do concreto permeável geopolimérico utilizando cinzas volantes com baixa ativação alcalina (<8 M NaOH) e cura em baixa temperatura (<30 °C), para ser utilizado na remoção de coliformes fecais e fósforo.	O concreto permeável geopolimérico alcançou uma resistência máxima de compressão de 22,2 MPa e podendo remover o coliformes fecais e fósforo em até 100%.
CHEN <i>et al.,</i> 2019b	Utilizar lama vermelha e escória granular de alto-forno para produzir um concreto permeável geopolimérico com a finalidade de adsorção de íons de matais pesados, presentes nas águas pluviais.	A medida que a concentração de lama vermelha aumenta de 0 para 50%, na composição do geopolímero, a adsorção de íons de metais sobe de 53 para 77%.
AZAD et al., 2022	Elaborar um concreto permeável geopolimérico, com a intenção de melhoras suas propriedades mecânicas, a partir de cinzas volantes.	De acordo com o tamanho do agregado e a proporção de aglutinante na mistura, a resistência a compressão pode passar de 23,50 para 39,90 MPa.
HUANG, 2021	Analisar a resistência mecânica do concreto permeável geopolimérico, produzindo a partir de metacaulim e cinza volante, acrescentando de 0 a 30% de escória granular de alto forno na mistura.	O teor ótimo de escória granular de alto forno, para melhorar as propriedades mecânicas, foi de 10% e 30% para concreto permeável feito com geopolímero à base de metacaulim e cinza volante, respectivamente. Com o teor ideal na mistura, a resistência a compressão pode passar de 10 para 22 MPa.
HUANG, 2022 Análise comparativa entre o geopolímero, produzido a partir de metacaulim e cinzas volantes, e o concreto permeável à base de cimento Portland.		Em geral, o concreto permeável à base de metacaulim apresentou melhor desempenho em relação ao geopolímero de cinzas volantes e o concreto a base de cimento Portland em termos de propriedades mecânicas e congelamento e degelo.

Fonte: Autor, 2022.

2.2 PAVIMENTO PERMEÁVEL

O desenvolvimento urbano modifica o meio ambiente, tornando o solo permeável natural em uma cobertura impermeável. A construção de sistemas convencionais de pavimentos impermeáveis tem causado grandes mudanças no ambiente local como alterações nos aspectos hidrológicos e um aumento da temperatura na região (ELIZONDO-MARTINEZ *et al.*, 2020; NWAKAIRE *et al.*, 2020).

Entre as várias estratégias para mitigar os problemas ambientais devido o processo de urbanização, o pavimento permeável tornou-se uma alternativa adequada devido seus benefícios. Os poros interconectados presentes no pavimento permeável permitem que a água da chuva infiltre no solo, reduzindo assim o escoamento superficial de água e recarregando os níveis das águas subterrâneas (SINGH, 2020; TZIAMPOU *et al.*, 2020).

O pavimento permeável não se estabelece apenas como uma solução para recarga do lençol freático, mas também como uma tecnologia para controle dos níveis de poluentes nocivos como hidrocarbonetos e metais pesados (Holmes, 2017; XIE, 2019). Altos níveis de redução na concentração de demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, amônia, fósforo total, sólidos suspensos e turbidez (DRAKE, 2014; HENSEN *et al.*, 2018).

Um sistema de pavimento permeável consiste em uma camada superficial permeável, responsável pela permeabilidade, estabilidade estrutural e aparência. A camada base permeável é destinada a resistir e distribuir os esforços aos quais o pavimento estará submetido, além disso, permite a percolação e/ou o acúmulo temporário de água (ABNT NBR 16416, 2015; NWAKAIRE *et al.*, 2020).

No sistema de pavimento permeável, a infiltração da água pode ocorrer de forma total para o subleito (Figura 15a), quando o subleito permite muita infiltração e objetiva-se a captação da água para armazenamento e reuso (Figura 15b) e no caso, quando o subleito não permite infiltração e obrigatoriamente a água infiltrada deve ser esgotada do pavimento, com reuso ou não (Figura 15c) (ABNT NBR 16416; TZIAMPOU *et al.*, 2020).



Figura 15. Capacidade de infiltração do pavimento permeável.

Fonte: TZIAMPOU et al., 2020.
O pavimento permeável, de acordo com a sua camada superficial, pode ser do tipo monolítico ou modular (Figura 16). nos pavimentos monolíticos permeáveis a infiltração da água ocorre através da superfície como por exemplo o asfalto poroso e o concreto permeável. O pavimento intertravado consiste em blocos colocados adjacentes uns aos outros em vários padrões onde a percolação da água ocorre por juntas entre as peças. O sistema de grelha consiste em grandes aberturas que facilitam a infiltração da água (KURUPPU, 2019; MONROSE 2018).

Figura 16. Tipos de pavimentos permeáveis.



Fonte: Autor, 2022.

2.2.1 Aspectos ambientais do pavimento permeável

O princípio geral do pavimento permeável é coletar, tratar e infiltrar qualquer escoamento superficial para recarga das águas subterrâneas. Em comparação com os sistemas tradicionais de drenagem, a retenção e infiltração de águas pluviais é um processo sustentável e de baixo custo, adequado para áreas urbanas. Além disso, os pavimentos permeável têm muitos benefícios potenciais, como redução do escoamento, economia de água pelo reuso e remoção de poluentes (MONROSE 2018; Sambito *et al.*, 2021; SCHOLZ 2007).

Antunes (2020) analisou dois sistemas de pavimentos para a captação de águas pluviais com o objetivo de serem reaproveitadas como água não potável em uma edificação. O primeiro sistema consistiu em um pavimento asfáltico permeável e o segundo em um pavimento asfáltico impermeável. Constatou-se que a economia de água pode chegar em até 69,9%, o que equivale a um consumo médio de águas pluviais de 5260 l/dia na edificação, no cenário com pavimento permeável.

Além de reduzir a quantidade de escoamento de águas pluviais, o pavimento permeável contribui para remoção de contaminantes através de mecanismos mecânicos e

biológicos. Haselbach *et al.* (2014) relataram que o cobre e zinco dissolvidos nas águas pluviais são significativamente removidos quando percolam pela camada de concreto permeável. Holmes *et al.* (2017) revelaram que a remoção a longo prazo de metais pesados por pavimentos de concreto permeáveis é atribuída principalmente aos íons de cálcio presentes no cimento.

Três sistemas de pavimentos permeáveis (bloco intertravdo, concreto permeável e asfalto poroso) foram avaliados por sua capacidade de redução na concentração de sólidos suspensos totais, observando-se uma eficiência de aproximadamente 60% para todos os três pavimentos (SELBIG, 2019).

Hung (2021) verificou que os pavimentos permeáveis reduzem os processos de eutrofização e ecotoxicidade em 72% e 33%, respectivamente. As camadas sob o pavimento permeável atuam como filtro e removem os sedimentos e metais pesados, evitando com que estes poluentes escoem pela superfície e sejam despejados em um corpo hídrico.

2.2.2 Colmatação no pavimento permeável

Pavimentos permeáveis reduzem a capacidade de infiltração ao longo do tempo à medida que partículas sólidas são retidas e acumuladas. As águas pluviais percoladas carregam consigo uma variedade de sólidos, além disso, o problema é agravado pelo tráfego que os decompõe em partículas mais finas que preenchem e bloqueiam os espaços vazios, permitindo maior acúmulo de sedimentos. Ao secar, as partículas acumuladas formam uma crosta dura que fecha os vazios (SINGH 2020; ZHOU *et al.*, 2019).

Os materiais que causam a colmatação incluem sedimentos (areia, matéria orgânica e argila) que podem ter sido provenientes das áreas circundantes devido ao desgaste da superfície do pavimentação, matéria orgânica da vegetação no entorno e detritos presentes na pavimentação que foram transportados e depositados por veículos (KIA *et al.*, 2021).

Em geral, as partículas maiores que os poros do pavimento permeável são predominantemente depositadas em sua superfície, formando uma camada de deposição (Figura 17a). Já as partículas finas, como silte e argila, podem ser transportadas ao longo da seção transversal do pavimento permeável, podendo serem depositadas na interface com a sub-base (Figura 17b) (KIA, 2017).





Fonte: Kia, 2017.

Sandoval *et al.* (2020) identificaram e caracterizaram o fenômeno de colmatação no concreto permeável considerando condições de laboratório e de campo. Foi identificado que os solos finos (argila) reduzem mais a permeabilidade do que os solos grossos (areia), e na combinação de solos o comportamento do sedimento fino é preponderante pois, as partículas de argila se juntam para formar flocos de argila.

Um estudo, em laboratório, realizado por Seo *et al.* (2017) apresentaram resultados da capacidade de escoamento e drenagem de blocos de concreto permeáveis. Identificou-se que as partículas maiores presentes no sedimento bloqueiam os poros e diminuem taxa de drenagem.

Em laboratório, Shan *et al.* (2021) verificaram que as placas de asfalto poroso, durante o processo de colmatação, reduzem de forma significativa a permeabilidade devido a movimentação de partículas finas para o interior das placas sob a ação da água.

Em um estudo, sobre permeabilidade, realizado por Kayhanian *et al.* (2012), foram analisados 20 estacionamentos com pavimento de concreto permeável e verificou-se que a idade do pavimento é o principal fator que explica as variações na permeabilidade. Outro fator importante que afeta a permeabilidade do pavimento é a presença de partículas finas menores que 38 µm.

Observa-se que o tipo de sedimento atua de forma direta no processo de colmatação nos pavimentos permeáveis, sendo os sedimentos finos (silte e argila) os que mais influência na perda da permeabilidade, com isso, é fundamental compreender como essas partículas sólidas são transportados e armazenados ao longo da seção transversal do pavimento permeável (NGUYEN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2022).

O monitoramento contínuo e a manutenção periódica são fundamentais para manter o desempenho hidráulico do pavimento permeável dentro de faixas de trabalho aceitáveis, resultando em um aumento da sua vida útil (HU *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2022). Hu *et al.* (2020) verificaram que a manutenção periódica pode prolongar a vida útil do pavimento permeável, em todo o processo de teste, a eficiência de recuperação da lavagem sob pressão a 20 MPa associada a sucção a vácuo apresentou os melhores resultados (FIGURA 18).



Figura 18. Equipamentos para limpeza: (a) Lavadora de alta pressão; (b) equipamento de sucção a vácuo.

Fonte: Hu et al, 2020.

Sandoval *et al.* (2020) avaliaram a recuperação da permeabilidade do concreto permeável com diferentes formas de limpeza e constataram que o método mais eficiente foi a limpeza com água sob pressão quando o concreto permeável foi submetido a sedimentos finos, a limpeza com ar sob pressão foi mais eficaz quando a areia foi utilizada como material de sedimentação.

Uma pesquisa realizada por Hein (2013) em um estacionamento construído com uma pavimentação de concreto permeável moldado in loco, observou-se a presença de areia, argila e matéria orgânica e, após a limpeza, verificou-se que a manutenção sendo realizada associando a sucção a vácuo e logo em seguida a lavagem por água sob pressão pode-se aumentar a permeabilidade do pavimento em mais de 90%.

A eficiência da manutenção no pavimento permeável pode ser atribuída ao tipo de pavimento, materiais utilizados na mistura, técnica de construção, frequência de limpeza e tipos de sedimentos. A manutenção não restaura totalmente as taxas de infiltração aos valores iniciais, mesmo se realizada regularmente, mas contribui para que a permeabilidade esteja em níveis aceitáveis de utilização (Kia *et al.*, 2017).

3 REFERÊNCIAS

AKKAYA, AHMET; ÇAĞATAY, İSMAIL HAKKI. Experimental investigation of the use of pervious concrete on high volume roads. **Construction and Building Materials**, v. 279, p. 122430, 2021.

ANTUNES, L. N., GHISI, E., & SEVERIS, R. M. Environmental assessment of a permeable pavement system used to harvest stormwater for non-potable water uses in a building. **Science of the Total Environment**, v. 746, p. 141087, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16416**. Pavimentos permeáveis de concreto - Requisitos e procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

AZAD, A. M., ANSHUL, A., AZAD, N., SAMARAKOON, S. S. M., YADAV, R., BHERWANI, H., GEBREMARIAM, K. F. Pervious geopolymer concrete as sustainable material for environmental application. **Materials Letters**, v. 318, p. 132176, 2022.

CHEN, J., CHU, R., WANG, H., ZHANG, L., CHEN, X., DU, Y. Alleviating urban heat island effect using high-conductivity permeable concrete pavement. **Journal of cleaner production**, v. 237, p. 117722, 2019a.

CHEN, X., GUO, Y., DING, S., ZHANG, H., XIA, F., WANG, J. ZHOU, M. Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions. **Journal of cleaner production**, v. 207, p. 789-800, 2019b.

CHEN, XIAODAN; WANG, HAO. Life-cycle assessment and multi-criteria performance evaluation of pervious concrete pavement with fly ash. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 177, p. 105969, 2022.

CHOKKALINGAM, P.; EL-HASSAN, H.; EL-DIEB, A.; EL-MIR, A. Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 349, 2022.

DAVIDOVITS, JOSEPH. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

DERINPINAR, A.; KARAKOÇ.; ÖZCAN, A. Performance of glass powder substituted slag based geopolymer concretes under high temperature. **Construction and Building Materials**, v. 331, p. 127318, 2022.

DRAKE, J., BRADFORD, A., VAN SETERS, T. Stormwater quality of spring–summer-fall effluent from three partial-infiltration permeable pavement systems and conventional asphalt pavement. **Journal of environmental management**, v. 139, p. 69-79, 2014.

ELIZONDO-MARTINEZ, E. J., ANDRES-VALERI, V. C., JATO-ESPINO, D., RODRIGUEZ-HERNANDEZ, J. Review of porous concrete as multifunctional and sustainable pavement. **Journal of Building Engineering**, v. 27, p. 100967, 2020.

FAROOQ, F., JIN, X., JAVED, M. F., AKBAR, A., SHAH, M. I., ASLAM, F., ALYOUSEF, R. Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review. **Construction and Building Materials**, v. 306, p. 124762, 2021.

FREIRE, A. L. ; JOSÉ, HUMBERTO, J.; MOREIRA, R. Potential applications for geopolymers in carbon capture and storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 118, p. 103687, 2022.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., Quarcioni, V. A., & Chotoli, F. F. (2014). Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Cerâmica Industrial**, 19(4), 31-38.

HASELBACH, L., POOR, C., TILSON, J. Dissolved zinc and copper retention from stormwater runoff in ordinary portland cement pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 652-657, 2014.

HASSAN, A.; ARIF, M.; SHARIQ, M. A review of properties and behaviour of reinforced geopolymer concrete structural elements-A clean technology option for sustainable development. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118762, 2020b.

HASSAN, A.; ARIF, M.; SHARIQ, M. Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment–A review of mechanical properties and microstructure. **Journal of cleaner production**, v. 223, p. 704-728, 2019.

HE, X., YUHUA, Z., QAIDI, S., ISLEEM, H. F., ZAID, O., ALTHOEY, F., AHMAD, J. Mine tailings-based geopolymers: A comprehensive review. **Ceramics International**, 2022.

HEIN, M. F., DOUGHERTY, M., HOBBS, T. Cleaning methods for pervious concrete pavements. **International Journal of Construction Education and Research**, v. 9, n. 2, p. 102-116, 2013.

HENSEN, B., LANGE, J., JACKISCH, N., ZIEGER, F., OLSSON, O., KÜMMERER, K. Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. **Water research**, v. 144, p. 413-423, 2018.

HOLMES, R. R., HART, M. L., KEVERN, J. T. Heavy metal removal capacity of individual components of permeable reactive concrete. **Journal of contaminant hydrology**, v. 196, p. 52-61, 2017.

HU, N., ZHANG, J., XIA, S., HAN, R., DAI, Z., SHE, R., MENG, B. A field performance evaluation of the periodic maintenance for pervious concrete pavement. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121463, 2020.

HUANG, W.; WANG, H. Geopolymer pervious concrete modified with granulated blast furnace slag: Microscale characterization and mechanical strength. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, p. 129469, 2021.

HUANG, W.; WANG, H. Multi-aspect engineering properties and sustainability impacts of geopolymer pervious concrete. **Composites Part B: Engineering**, p. 110035, 2022.

HUI-TENG, N., CHENG-YONG, H., YUN-MING, L., ABDULLAH, M. M. A. B., PAKAWANIT, P., BAYUAJI, R., SHEE-WEEN, O. Comparison of thermal performance between fly ash geopolymer and fly ash-ladle furnace slag geopolymer. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 585, p. 121527, 2022.

HUI-TENG, N., CHENG-YONG, H., YUN-MING, L., ABDULLAH, M. M. A. B., ROJVIRIYA, C., KEN, P. W., WAN-EN, O. Thermo-mechanical behaviour of fly ash-ladle furnace slag blended geopolymer with incorporation of decahydrate borax. **Construction and Building Materials**, v. 331, p. 127337, 2022.

HUNG, A., LI, L. Y., SWEI, O. Evaluation of permeable highway pavements via an integrated life-cycle model. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, p. 128043, 2021.

JO, M., SOTO, L., AROCHO, M., ST JOHN, J., & HWANG, S. Optimum mix design of fly ash geopolymer paste and its use in pervious concrete for removal of fecal coliforms and phosphorus in water. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 1097-1104, 2015.

JOSHI, T.; DAVE, U. Construction of pervious concrete pavement stretch, Ahmedabad, India–Case study. **Case Studies in Construction Materials**, p. e00622, 2021.

KAYHANIAN, M., ANDERSON, D., HARVEY, J. T., JONES, D., MUHUNTHAN, B. Permeability measurement and scan imaging to assess clogging of pervious concrete pavements in parking lots. **Journal of Environmental management**, v. 95, n. 1, p. 114-123, 2012.

KIA, A., DELENS, J. M., WONG, H. S., CHEESEMAN, C. R. Structural and hydrological design of permeable concrete pavements. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00564, 2021.

KIA, A.; WONG, HONG, S.; CHEESEMAN, C. R. Clogging in permeable concrete: A review. Journal of Environmental Management, v. 193, p. 221-233, 2017.

KUGLER, F., KARRER, J., KRCMAR, W., TEIPEL, U. Setting behavior and mechanical properties of concrete rubble fly ash geopolymers. **Open Ceramics**, v. 11, p. 100286, 2022.

KUMAR, A. S., MUTHUKANNAN, M., ARUNKUMAR, K., SRIRAM, M., VIGNESHWAR, R., SIKKANDAR, A. G. Development of eco-friendly geopolymer concrete by utilizing hazardous industrial waste materials. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

KURUPPU, U., RAHMAN, A., RAHMAN, M. A. Permeable pavement as a stormwater best management practice: a review and discussion. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 10, p. 1-20, 2019.

LI, J., SUN, Z., WANG, L., YANG, X., ZHANG, D., ZHANG, X., WANG, M. Properties and mechanism of high-magnesium nickel slag-fly ash based geopolymer activated by phosphoric acid. **Construction and Building Materials**, v. 345, p. 128256, 2022a.

LI, L. G., FENG, J. J., LU, Z. C., XIE, H. Z., XIAO, B. F., KWAN, A. K. H., JIAO, C. J. Effects of aggregate bulking and film thicknesses on water permeability and strength of pervious concrete. **Powder Technology**, v. 396, p. 743-753, 2022b.

LI, N., SHI, C., ZHANG, Z., WANG, H., LIU, Y. A review on mixture design methods for geopolymer concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 178, p. 107490, 2019b.

LIU, M., WANG, C., WU, H., YANG, D., MA, Z. Reusing recycled powder as eco-friendly binder for sustainable GGBS-based geopolymer considering the effects of recycled powder type and replacement rate. **Journal of Cleaner Production**, v. 364, p. 132656, 2022.

MASOULE, M. S. T., BAHRAMI, N., KARIMZADEH, M., MOHASANATI, B., SHOAEI, P., AMERI, F., OZBAKKALOGLU, T. Lightweight geopolymer concrete: A critical review on the feasibility, mixture design, durability properties and microstructure. **Ceramics International**, 2022.

MONROSE, J., TOTA- MAHARAJ, K. Technological review of permeable pavement systems for applications in small island developing states. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 46, n. 9, p. 1700168, 2018.

NGUYEN, D. H., BOUTOUIL, M., SEBAIBI, N., BARAUD, F., LELEYTER, L. Durability of pervious concrete using crushed seashells. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 137-150, 2017.

NWAKAIRE, C. M., ONN, C. C., YAP, S. P., YUEN, C. W., ONODAGU, P. D. Urban Heat Island Studies with emphasis on urban pavements: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 63, p. 102476, 2020.

PARK, S., JU, S., KIM, H. K., SEO, Y. S., PYO, S. Effect of the rheological properties of fresh binder on the compressive strength of pervious concrete. **Journal of Materials Research and Technology**, 2022.

PRADHAN, P., PANDA, S., PARHI, S. K., PANIGRAHI, S. K. Factors affecting production and properties of self-compacting geopolymer concrete–A review. **Construction and Building Materials**, v. 344, p. 128174, 2022.

PRADHAN, S. K.; BEHERA, N. Performance assessment of pervious concrete road on strength and permeability by using silica fume. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

RAZA, M.H.; ZHONG, R. Y. A sustainable roadmap for additive manufacturing using geopolymers in construction industry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 186, p. 106592, 2022.

REKHA, M. S.; SUMATHY, S. R. Engineering properties of Self-cured Geopolymer concrete binded with supplementary cementitious materials. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

REN, B., ZHAO, Y., BAI, H., KANG, S., ZHANG, T., SONG, S. Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review. **Chemosphere**, v. 267, p. 128900, 2021.

SAMBITO, M., SEVERINO, A., FRENI, G., NEDUZHA, L. A systematic review of the hydrological, environmental and durability performance of permeable pavement systems. **Sustainability**, v. 13, n. 8, p. 4509, 2021.

SANDOVAL, G. F., GALOBARDES, I., CAMPOS, A., TORALLES, B. M. Assessing the phenomenon of clogging of pervious concrete (Pc): Experimental test and model proposition. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101203, 2020.

SARKAR, M.; DANA, K. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3473-3483, 2021.

SCHOLZ, M., GRABOWIECKI, P. Review of permeable pavement systems. **Building and environment**, v. 42, n. 11, p. 3830-3836, 2007.

SELBIG, W. R., BUER, N., DANZ, M. E. Stormwater-quality performance of lined permeable pavement systems. **Journal of environmental management**, v. 251, p. 109510, 2019.

SEO, D., YUN, T. S., KIM, K. Y., YOUM, K. S. Time-dependent drainage capacity and runoff of pervious block subjected to repeated rainfall simulation. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 29, n. 5, p. 04016273, 2017.

SHAN, J., FENG, S., LI, F., WU, S. Lateral permeability of pervious asphalt mixtures and the influence of clogging. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121988, 2021.

SHAN, J., ZHANG, Y., WU, S., LIN, Z., LI, L., WU, Q. Pore characteristics of pervious concrete and their influence on permeability attributes. **Construction and Building Materials**, v. 327, p. 126874, 2022.

SHEHATA, N., MOHAMED, O. A., SAYED, E. T., ABDELKAREEM, M. A., OLABI, A. G. Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials. **Science of the Total Environment**, p. 155577, 2022.

SHOBEIRI, V., BENNETT, B., XIE, T., VISINTIN, P. A generic framework for augmented concrete mix design: Optimisation of geopolymer concrete considering environmental, financial and mechanical properties. **Journal of Cleaner Production**, p. 133382, 2022.

SINGH, A., Sampath, P. V., & Biligiri, K. P. A review of sustainable pervious concrete systems: Emphasis on clogging, material characterization, and environmental aspects. **Construction and Building Materials**, v. 261, p. 120491, 2020.

TAHIR, M. F. M., ABDULLAH, M. M. A. B., ABD RAHIM, S. Z., HASAN, M. R. M., SAAFI, M., JAYA, R. P., MOHAMED, R. Potential of industrial By-Products based geopolymer for rigid concrete pavement application. **Construction and Building Materials**, v. 344, p. 128190, 2022.

TOMAR, A. S., GUPTA, R., SINGH, A., SALAMMAL, S. T., KHAN, M. A., MISHRA, D. Evaluation of corrosion protective properties of fly ash-red mud based geopolymer coating material for mild steel. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

TZIAMPOU, N., COUPE, S. J., SAÑUDO-FONTANEDA, L. A., NEWMAN, A. P., CASTRO-FRESNO, D. Fluid transport within permeable pavement systems: A review of evaporation processes, moisture loss measurement and the current state of knowledge. **Construction and Building Materials**, v. 243, p. 118179, 2020.

VIEIRA, G. L., Schiavon, J. Z., Borges, P. M., da Silva, S. R., & de Oliveira Andrade, J. J. Influence of recycled aggregate replacement and fly ash content in performance of pervious concrete mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122665, 2020.

WANG, X., WANG, Y., GE, X., TONG, B., SCHAEFER, V., WANG, K., LI, C. The quantitative assessment of clogging and cleaning effects on the permeability of pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 335, p. 127455, 2022.

WU, F.; YU, Q.; BROUWERS, H. J. H. Mechanical, absorptive and freeze–thaw properties of pervious concrete applying a bimodal aggregate packing model. **Construction and Building Materials**, v. 333, p. 127445, 2022.

WU, Y., LU, B., BAI, T., WANG, H., DU, F., ZHANG, Y., WANG, W. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 930-949, 2019.

XIAO, R., MA, Y., JIANG, X., ZHANG, M., ZHANG, Y., WANG, Y., HE, Q. Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119610, 2020.

XIE, N., AKIN, M., SHI, X. Permeable concrete pavements: A review of environmental benefits and durability. **Journal of cleaner production**, v. 210, p. 1605-1621, 2019.

XU, F., KONG, F., XIONG, Q., LI, Y., ZHU, J., SUN, T., LIN, J. Internal interfacial interaction analysis of geopolymer-recycled aggregate pervious concrete based on a infiltration model. **Construction and Building Materials**, v. 333, p. 127417, 2022.

YANG, J.; JIANG, G. Experimental study on properties of pervious concrete pavement materials. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, p. 381-386, 2003.

YAVUZ, E., GUL, N. I. K., KOCKAL, N. U. Characterization of class C and F fly ashes based geopolymers incorporating silica fume. **Ceramics International**, 2022.

YE, T., XIAO, J., DUAN, Z., LI, S. Geopolymers made of recycled brick and concrete powder–A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127232, 2022.

YONG-SING, N., YUN-MING, L., CHENG-YONG, H., ABDULLAH, M. M. A. B., PAKAWANIT, P., CHAN, L. W. L., YONG-JIE, H. Thin fly ash/ladle furnace slag geopolymer: Effect of elevated temperature exposure on flexural properties and morphological characteristics. **Ceramics International**, v. 48, n. 12, p. 16562-16575, 2022.

ZHANG, G., WANG, S., WANG, B., ZHAO, Y., KANG, M., WANG, P. Properties of pervious concrete with steel slag as aggregates and different mineral admixtures as binders. **Construction and Building Materials**, v. 257, p. 119543, 2020.

ZHANG, J., Meng, B., Wang, Z., Xiong, J., Tang, W., Tan, Y., & Zhang, Z. Numerical simulation on cleaning of clogged pervious concrete pavement. **Journal of Cleaner Production**, v. 341, p. 130878, 2022.

ZHANG, P., HAN, X., HU, S., WANG, J., WANG, T. High-temperature behavior of polyvinyl alcohol fiber-reinforced metakaolin/fly ash-based geopolymer mortar. **Composites Part B: Engineering**, p. 110171, 2022.

ZHOU, H., LI, H., ABDELHADY, A., LIANG, X., WANG, H., YANG, B. Experimental investigation on the effect of pore characteristics on clogging risk of pervious concrete based on CT scanning. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 130-139, 2019.

ZHU, H., YU, M., ZHU, J., LU, H., CAO, R. Simulation study on effect of permeable pavement on reducing flood risk of urban runoff. **International journal of transportation science and technology**, v. 8, n. 4, p. 373-382, 2019.

4 ARTIGO 1 PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE METACAULIM POR CERÂMICA VERMELHA

4.1 RESUMO

Os resíduos de cerâmica vermelha são provenientes do avanço das atividades de construção e demolição. Com o intuito de diminuir o impacto ambiental gerado a partir dessas atividades, surge a necessidade de se estudar uma forma de aproveitar este material. Como a cerâmica vermelha é um material rico em aluminossilicatos, pode-se utilizá-lo, como precursor na produção ligante geopoliméricos. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho é produzir geopolímeros onde o metacaulim é progressivamente substituído por resíduo de cerâmica vermelha. Cinco formulações diferentes foram produzidas, a temperatura ambiente, modificando a proporção dos precursores e sendo realizados ensaios quanto às propriedades mecânicas, reológicas e análises microestruturas por FRX, DRX e FTIR. Os resultados demonstraram que é viável a utilização de cerâmica vermelha na produção de geopolímeros até uma concentração de 30% pois, maiores concentrações, acarreta na diminuição da resistência mecânica, aumento no tempo de pega e diminuição da fluidez do geopolímero.

Palavra-chave: Geopolímero; Resistência mecânica; Cerâmica vermelha; Metacaulim.

4.2 ABSTRACT

The red ceramic waste comes from the progress of construction and demolition activities. In order to reduce the environmental impact generated from these activities, there is a need to study a way to take advantage of this material. As red ceramic is a material rich in aluminosilicates, it can be used as a precursor in the production of geopolymeric binders. In this sense, the objective of this work is to produce geopolymers where metakaolin is replaced by red ceramic waste. Five different formulations were produced, at room temperature, modifying the concentration of precursors and tests were carried out regarding mechanical and rheological properties and microstructural analysis by FRX, DRX and FTIR. The resistant results that it is feasible to use red ceramic in the production of geopolymers up to a concentration of 30%, since higher concentrations lead to a decrease in mechanical resistance, an increase in setting time and a decrease in the fluidity of the geopolymer.

Keyword: Geopolymer; Mechanical resistance; Red ceramic waste; Metakaolin.

4.3 INTRODUÇÃO

O avanço progressivo das atividades de construção e demolição como consequência do processo de urbanização, do crescimento populacional e das atividades de reforma e manutenção, em edificações, resulta na produção de grandes volumes de resíduos de construção e demolição, que representam sérios danos ao meio ambiente (Capasso *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2020; Yıldırım *et al.*, 2021).

Todos os anos, são gerados bilhões de toneladas de resíduos de construção e demolição em todo o mundo, com a China contribuindo com mais de 2,3 bilhões de toneladas, seguida pela União Europeia e Estados Unidos em 800 e 700 milhões de toneladas, respectivamente (Wu *et al.*, 2019). No Brasil, no ano de 2020, foram coletadas mais de 47 milhões de toneladas de resíduos de construção e demolição (ABRELPE, 2021).

Os resíduos de construção e demolição consistem principalmente em resíduos de concreto, vidro, cerâmica vermelha, aço, plástico e madeira. Entre eles, resíduos de cerâmica vermelha e concreto são os principais componentes, representando mais de 80% (YE *et al.*, 2022). Em relação ao resíduo proveniente da cerâmica, são produzidos mais de 22 bilhões de toneladas globalmente (CHOKKALINGAM *et al.*, 2022). No Brasil, a produção de cerâmica vermelha gera aproximadamente 6,5 milhões de toneladas de resíduos (GARCIA *et al.*, 2014).

Os resíduos cerâmicos são classificados no grupo de materiais não biodegradáveis devido ao fato de que o período de biodegradação da cerâmica é muito longo, cerca de 4 mil anos (HALICKA, 2013). Se esse resíduo puder ser convertido em produto, explorando sua reatividade química, aumentaria a eficiência no uso dos resíduos e reduziria os danos ambientais (SARKAR, 2021).

Na busca de materiais que possam ser produzidos utilizando o resíduo de cerâmica vermelha, o geopolímero é visto como uma solução potencial para reutiliza-lo de forma eficiente, dando um valor agregado para o material e diminuindo o impacto ambiental no meio ambiente (ROVNANÍK *et al.*, 2018; ZAWRAH *et al.*, 2021; MIR *et al.*, 2022; ÖZTÜRK, 2022).

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, possuindo uma estrutura semicristalina a amorfa, com uma rede tridimensional Si–O–Al, que são formados pela ativação alcalina de aluminossilicatos em solução altamente alcalina, podendo ser formados a baixa temperatura (DAVIDOVITS, 2017). Dispõem de algumas características como alta

resistência inicial, resistência a maios agressivos, resistência ao fogo e imobilização de contaminantes (LAN *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021; Zawrah *et al.*, 2016).

A utilização de resíduo de cerâmica vermelha para obtenção de geopolímero tem sido estudada por vários pesquisadores, no entanto, poucos estudos relatam o efeito da substituição sistemática de um precursor por resíduo de cerâmica vermelha e seu efeito nas propriedades do geopolímero (ROBAYO-SALAZAR, 2017; FOŘT *et al.*, 2018; ROVNANÍK *et al.*, 2018; TUYAN *et al.*, 2018; MAHMOODI *et al.*, 2020).

No presente estudo, procurou-se compreender o efeito da incorporação de resíduo de cerâmica vermelha na formação de geopolímeros à base de metacaulim. O metacaulim é progressivamente substituído por resíduo de cerâmica vermelha em uma formulação de geopolímero para formar o ligante. A escolha da cerâmica vermelha se deu principalmente por se tratar de um material sem grande reaproveitamento após sua aplicação na construção civil.

4.4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para atingir o objetivo proposto, foi elaborado um programa experimental que esta dividida em duas fases: a primeira fase envolve a caracterização dos precursores (Metacaulim e cerâmica vermelha); e a segunda fase concentrou-se na avaliação das propriedades no estado fresco, propriedades mecânicas, bem como análises microestruturais dos geopolímeros produzidos (FIGURA 19).





Fonte: Autor, 2022.

4.5 MATERIAIS

Para produzir os geopolímeros foram utilizados como materiais ativadores o Hidróxido de sódio em micro pérola do tipo P.A., fabricado pela Neon, pureza \geq 97% e aproximadamente, 3% de cloreto, ferro e potássio e, como fonte adicional de sílica, foi utilizado Silicato de sódio alcalino R2252, fornecido pela Empresa Diatom Mineração Ltda, com 14,96 % de Na₂O e 33,20 % de SiO₂.

Para produção dos geopolímeros, como fonte de alumina e sílica, foram utilizados os precursores Metacaulim HP da empresa Metacaulim do Brasil e a cerâmica vermelha. O resíduo da indústria de cerâmica vermelha foi coletado no Parque industrial localizado em União, no Estado do Piauí (4°36'39.2"S 42°50'55.5"W). A própria indústria além de fornecer, coletou o material e o transportou até a mineradora, localizada no município de Teresina-PI. O resíduo foi triturado em um britador de mandíbulas da Marca Faço, modelo 40x60 como mostra a FIGURA 20.





Coleta do material



Material Coleto



Britagem



Material final

Fonte: Autor, 2022.

A composição química dos precursores foi determinada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX). A caracterização mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da técnica de difração de raios-X (DRX), com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo 0,0263° em 20, varredura de 3° a 85° em 20. A análise microestrutural e morfológica da superfície dos precursores foram realizadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A identificação das ligações atômicas e os grupos funcionais presentes nos materiais foi identificada por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), as análises foram obtidas a partir da média de 16 ciclos de varredura, no número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Para a determinação da granulometria, foi utilizado o

Analisador de Partículas à Laser seguido do método de Fraunhofer para estimar o tamanho dos grãos.

4.6 MÉTODOS

4.6.1 Produção, proporção e cura dos corpos de prova

Uma vez caracterizado os precursores, foram formuladas as matrizes objeto de estudo neste trabalho onde foi observado a razão Si/Al pois, de acordo com Liu *et al.* (2022) e Mahmoodi *et al.* (2021) ao modificar a razão Si/Al, os materiais resultantes poderiam ter diferentes propriedades físicas e mecânicas. Essa relação é fundamental no desempenho dos geopolímeros e também influencia diretamente suas aplicações.

Para a produção dos geopolímeros utilizou-se uma solução de NaOH 10M. A solução foi elaborada pela dissolução do hidróxido de sódio em água deionizada. O procedimento foi realizado 24 horas antes da mistura com os precursores para se evitar modificações devido o calor liberado pelo NaOH em H_2O .

A solução ativadora foi preparada colocando-se no vaso misturador o silicato de sódio, logo após a quantidade de água, e finalmente a solução de NaOH. A homogeneização foi realizada durante um tempo de 2 min. Os materiais sólidos foram primeiramente homogeneizados manualmente em um recipiente, em seguida, foi adicionada, de forma gradativa, a solução ativadora. Uma vez adicionada todo o precursor, o misturador foi detido durante 30 segundos, para remover o material aderido às bordas e fundo do recipiente, utilizando uma espátula de alumínio, logo em seguida, o misturador foi ligado novamente até obter uma mistura homogênea, em um tempo total de mistura de 5 minutos.

As misturas foram adicionadas a moldes metálicos cilíndricos (5x10cm) de acordo com a ABNT NBR 7215/2019 e corpos de prova prismáticos (4x4x16cm) conforme NBR 13279/2005, onde, imediatamente após o processo de mistura colocou-se a pasta em duas etapas, vibrando mecanicamente, em uma mesa vibratória, durante 30 segundos para cada camada, com o objetivo de remover as bolhas de ar contidas nas misturas. Após um dia, retirou-se os moldes metálicos e os corpos de prova foram submetidos ao processo de cura submersa em temperatura ambiente por 1,3, 7, 14,28, 56 e 91 dias. Já os moldes prismáticos foram curados por 28 dias.

No total foram produzidos duzentos e dez corpos de prova cilíndricos e trinta corpos de prova prismáticos e, para cada resultado, foi considerada a média de seis corpos de prova. A TABELA 3 indica o resumo das matrizes geopoliméricas sintetizadas nesta pesquisa e o consumo de materiais em kg/m³.

Amostra	Metacaulim	Cerâmica Vermelha	Silicato de Sódio	NaOH (10M)	Água	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
G1	600	0	308	63	30	1,45
G2	510	90	308	63	30	1,64
G3	420	180	308	63	30	1,92
G4	330	270	308	63	30	2,17
G5	240	360	308	63	30	2,53

Tabela 3. Consumo de materiais em kg/m³ e razão molar das matrizes geopoliméricas.

Fonte: Autor, 2022.

4.6.2 Microestrutura dos geopolímeros

Após a realização dos ensaios de compressão, fragmentos dos corpos de prova foram reservados para análises microestruturais. Os fragmentos foram moídos em um moinho de bolas até obter o tamanho de partículas inferior à peneira N° 200. A caracterização mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da técnica de difração de raios-X (DRX), com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo 0,0263° em 2θ, varredura de 3° a 85° em 2θ. A identificação de fases foi realizada segundo o banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

O cálculo do grau de cristalinidade, para avaliar a resistência mecânica do geopolímero, foi obtido a partir do resultado da razão da área dos picos cristalinos pela soma da área amorfa e área cristalina (AHRENS *et al.*, 2008; DJOBO *et al.*, 2016). Foi levando em consideração a região 19° e 40° graus da região 2θ devido estudos identificarem um alargamento nessa faixa, quando se tem um gelpolímero (BEWA *et al.*, 2020; ULUGÖL *et al.*, 2021; LIANG, 2022).

A identificação das ligações atômicas e os grupos funcionais presentes nos materiais foi identificada por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), as análises foram obtidas a partir da média de 16 ciclos de varredura, no número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

4.6.3 Propriedades no estado fresco e endurecido dos geopolímeros

Uma vez concluída a etapa de mistura, foi medida a consistência das pastas geopoliméricas, sendo utilizado um mini slump ou miniabatimento, desenvolvido por KANTRO, (1980). O tempo de pega das pastas foi determinado aplicando o método da agulha de Vicat, fazendo uso da norma ABNT NBR 16607 (2017). No estado endurecido, foram realizados os ensaios de resistência à compressão de acordo com a norma NBR 5739/2018 e para o ensaio de flexão, foi realizado pela norma NBR 12142/2010.

4.7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.7.1 Precursores

4.7.1.1 Granulometria

A distribuição granulométrica das partículas dos precursores é detalhada na FIGURA 21. Observa-se que o metacaulim possui uma distribuição granulométrica com uma concentração de partículas retidas nos diâmetros de 2 a 120 μm, apesentando uma distribuição uniforme das partículas.





Fonte: Autor, 2022.

A cerâmica vermelha dispõe de uma granulometria uniforme com uma concentração de partículas retidas nos diâmetros de 15 a 500 μ m. O D50 do material é 120 μ m, fator este que contribui para o aumento da resistência à compressão do geopolímero, pois, de acordo com pesquisas anteriores (KOMNITSAS *et al.*, 2015), quando utiliza-se materiais com granulometria menor que 150 μ m, a resistência à compressão dos geopolímeros pode aumenta em torno de 52%.

4.7.1.2 Fluorescência de raios-X

Os dados referentes à composição química do metacaulim e da cerâmica vermelha, obtidos por fluorescência de raios-X (FRX), estão apresentados na TABELA 4. Observa-se que os principais óxidos presentes, no metacaulim, são os de silício e de alumínio, 50,95% e 40,95% respectivamente, o que representa uma relação molar de SiO_2/Al_2O_3 é de 2,11. É possível observar que o metacaulim é composto basicamente de silício e alumínio, o que é de grande importância na síntese de polímeros inorgânicos.

Metacaulim	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	K ₂ O	P_2O_5	CaO	SO₃	SiO ₂ /Al2O ₃
	50,95%	40,95%	3,86%	1,49%	1,33%	0,26%	0,15%	0,90%	2,11
Cerâmica	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	K ₂ O	MgO	P_2O_5	CaO	SiO ₂ /Al2O ₃
Vermelha	68,54%	17,86%	7,53%	1,38%	2,48%	1,04%	0,30%	0,65%	6,52
Fonte: Autor, 2022.									

Tabela 4. Composição química dos precursores.

Para a cerâmica vermelha, têm-se teores de 68,54% de sílica e 17,85% de alumina, o que mostra que esta é fonte de Al e Si. O material apresentou elevada concentração de Fe_2O_3 , que foi o responsável pela coloração avermelhada observada. A razão molar SiO_2/Al_2O_3 é de 6,52.

4.7.1.3 Difração de raios-X

Observa-se na FIGURA 22 o difratograma de Raio-X referente ao metacaulim e cerâmica vermelha. Para o metacaulim, os picos de difração detectados são indícios da existência de fases cristalinas como o quartzo o (SiO₂), fase cristalina preeminente, além da Ilita (K,H₃O)(Al,Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂,(H₂O)], caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e anatásio (TiO₂). A presença de caulinita pode ser ligada à calcinação inacabada e o quartzo a impurezas contidas no caulim. A presença desses aluminossilicatos amorfos é de extrema consideração durante a produção dos geopolímeros devido à alta taxa de dissolução destes no ambiente altamente alcalino (AYENI, 2021).

Figura 22. Difratograma de raios-X dos precursores.



Fonte: Autor, 2022.

No difratograma de Raio-X referente à cerâmica vermelha é possível observar picos relacionados às fases de quartzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀) (F,OH)₂ e microclima (KAlSi₃O₈). O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas amostras, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A hematita está relacionado à presença de elevada concentração de ferro no material e de sua cor avermelhada.

4.7.1.4 Microscópio eletrônico de varredura

As imagens das morfologias dos materiais precursores utilizados na fabricação dos geopolímeros são apresentadas na FIGURA 23. A imagem referente ao metacaulim (Fig. 23a, b) demonstrou que as partículas do material se apresentaram mais homogêneas, na forma de aglomerados, em que as partículas menores se dispõem em menor quantidade. As partículas da cerâmica vermelha (Fig. 23 c, d) se apresentaram como pequenas partículas não uniformes. Essa não uniformidade pode estar ligada ao processo de moagem promovido.

Figura 23. MEV dos precursores: Metacaulim a) Aumento 2000x b) Aumento de 3000x; Cerâmica vermelha c) Aumento 600x d) Aumento 3000x.



Fonte: Autor, 2022.

4.7.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier-FTIR

Na Figura 24 estão presentes os espectros de absorção no infravermelho dos precursores de metacaulim (FIGURA 24a), cerâmica vermelha (FIGURA 24b). É possível observar uma banda principal na região de 1200 a 900 cm⁻¹ que é associado a vibrações de estiramento assimétrico de Si-OT (sendo T referente ao Si ou Al tetraédrico) (Sousa *et al.*, 2022). No espectro do metacaulim, a banda existente próxima de 3500 cm⁻¹ é referente a vibração dos grupamentos de hidroxilas ligados a átomos de Al ou Si (Al-OH ou Si-OH) com também da hidroxila da água fracamente adsorvida na superfície (Azevedo *et al.*, 2018; Sarkar & Dana, 2021). Em 1639 cm⁻¹ é corresponde a vibração de deformação H–O–H da água absorvida (Sarkar & Dana, 2021). Também é observada a banda em 1089 cm⁻¹ característico de vibrações de alongamento de Si-O do metacaulim (Sarkar & Dana, 2021). A banda localizada em 790 cm⁻¹ está associada à vibração de alongamento Al-O, e nas regiões de 500 – 400 cm⁻¹ com a vibração da ligação Si-O-Al e Si-O-Si do metacaulim (Azevedo *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2022).

56



Figura 24. FTIR: a) Metacaulim e b) Cerâmica Vermelha utilizados na produção dos geopolímeros.

Fonte: Autor, 2022.

No espectro de infravermelho para o material (FIGURA 24b), é observada também uma banda em 3491 cm⁻¹, característico de vibração de alongamento de água adsorvida(Sarkar & Dana, 2021). Uma banda referente a vibração de deformação H–O–H da água absorvida em 1649 cm⁻¹ também foi observado (Sarkar & Dana, 2021). Foi observado um dubleto para vibração de flexão Si-O do quartzo aparece perto de 777 e 794 cm⁻¹ (Azevedo *et al.*, 2018; Sarkar & Dana, 2021). A banda em 1074 cm⁻¹ correspondente ao grupamento Si-O da cerâmica vermelha. Em 692 cm⁻¹ a banda observada foi relacionada a presença de grupos Al-O da cerâmica vermelha(Azevedo *et al.*, 2018).

4.7.2 Geopolímeros

4.7.2.1 Difração de raios-X

É possível observar em todos os difratogramas (FIGURA 25) que os picos referentes ao quartzo, microclima e hematita, que possuem fases de elevado ordenamento atômico, continuam presentes mesmo após o contato do material precursor com a solução ativadora, reforçando a ideia de que as espécies cristalinas não contribuem (ou contribuem muito pouco) com o processo de dissolução e a consequente liberação de Si e Al para a formação das cadeias poliméricas (TUYAN, 2018; MIGUNTHANNA, 2021; PASUPATHY, 2021).



Figura 25. Difratogramas dos geopolímeros onde Q, H e M correspondem a Quartzo, Hematita e Muscovita.

Fonte: Autor, 2022.

Observa-se que a banda larga correspondente ao material amorfo sofreu um deslocamento. A banda larga, que nos materiais precursores se apresentou entre 18 e $38^{\circ} 2\theta$ (FIGURA 22), deslocou para angulações próximas de 18 e $43^{\circ} 2\theta$. De acordo com os trabalhos (WAN *et al.*, 2017; TUYAN, 2018; MAHMOODI *et al.*, 2022), esse deslocamento da banda amorfa presente nos produtos geopoliméricos corresponde à formação do gel aluminossilicato (N-A-S-H), rígido e de elevada resistência mecânica formado após o contato dos precursores com a solução ativadora. Esse deslocamento pode ser utilizado para observar, conjuntamente ao deslocamento verificado nos espectros de infravermelho (1080 para 1000 cm⁻¹), a ocorrência da formação dos geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha.

A TABELA 5 apresenta o resultado do grau de cristalinidade dos geopolímeros. Observa-se que o G3 possui uma quantidade maior de zonas amorfas, pois possui o menor grau de cristalinidade, e com isso maiores regiões de ocorrência de reações, aumentado o grau de geopolimerização e consequentemente maior resistência mecânica, como pode ser observado na FIGURAS 28 e 29. Além disso, durante o processo de geopolimerização, o menor teor de Al na cerâmica vermelha também pode levar a um menor teor de Al amorfo, o que pode torná-lo menos reativo que o metacaulim no momento da dissolução do álcali.

Amostras	Regiões cristalinas	Área Total de todos os picos (cristalinos e amorfos) +0, 1	Cristalinidade (%)
G1	9,397	17,485	53,743
G2	9,569	17,451	54,834
G3	8,122	17,306	46,932
G4	10,268	17,424	58,930
G5	9,451	17,047	55,441
		Fonte: Autor, 2022.	

Tabela 5. Grau de cristalinidade dos geopolímeros.

4.7.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Em todos os espectros de infravermelho dos geopolimeros (FIGURA 26) é possível observar as bandas na região de 3480 cm-1 referentes a vibração de alongamento oriundas de moléculas de água adsorvidas no material e em 1650 cm-1 referente a deformação (H–O–H) da água absorvida. Uma das explicações pela mudança de algumas bandas é pertinente a interação entre os materiais de partida com as soluções ativadoras(Azevedo *et al.*, 2018).

Figura 26. Espectros no infravermelho dos produtos geopoliméricos com diferentes proporções dos precursores.





A banda em 1400 cm⁻¹ é atribuída a formação de espécies carbonatadas (Na₂CO₃), resultado da reação entre as soluções ativadoras com o CO₂ atmosférico (Aboulayt *et al.*, 2017; Azevedo *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019). Algumas interações que ocorreram no processo de obtenção dos geopolimeros ocasionaram o deslocamento da banda de 1087 cm⁻¹

para 1018 cm⁻¹. Azevedo *et al.* (2018) em seus estudos atribui esse deslocamento à substituição de átomos de Si por átomos de Al na estrutura geopolimérica, formando estruturas do tipo Al-O-Si após o processo de policondensação. A diminuição da intensidade de bandas próximo 468 cm⁻¹ é associada com a dissolução de espécies do tipo Al-O e Si-O e formação da estrutura Si-O-Al que promove o ganho de resistência mecânica no geopolímero (Azevedo *et al.*, 2018; Lermen *et al.*, 2021).

4.7.2.3 Consistência

O resultado do índice de consistência dos geopolímeros é observado na FIGURA 27. O diâmetro do espalhamento variou de 75,08 a 104,07 mm, que está dentro da faixa de geopolímeros produzidos por outros autores (FANG *et al.*, 2018; DA LUZ *et al.*, 2019; GÜLLÜ, 2021).



Figura 27. Índice de consistência.



Observa-se que o aumento na quantidade de cerâmica vermelha no geopolímero diminui a sua consistência, onde é verificado um declínio em razões maios de SiO_2/Al_2O_3 , podendo-se ser atribuído ao aumento da quantidade de silicato e consequente maior viscosidade do gel de aluminosilicato. De acordo com Yaseri *et al.* (2017) a menor quantidade de alumina na formação do geopolímero resulta em uma rápida oligomerização entre espécies de silicato e aluminato, resultando em uma formação de gel acelerado, reduzindo a fluidez.

Outro fator que pode ter contribuído para uma mudança na consistência é a diferença nas características físicas das partículas de metacaulim e cerâmica vermelha (FIGURA 23).

No metacaulim, as partículas com menor granulometria apresentaram maior reatividade, maior eficiência de dissolução das espécies de aluminossilicato e maior taxa de geopolimerização. Para a cerâmica vermelha, tem-se partículas maiores e lamelares, portanto, requerem mais água para revestir. Além disso, a estrutura porosa e a presença de microporos nas partículas de cerâmica vermelha causam uma maior absorção de água durante a mistura e, consequentemente, menor fluidez dos geopolímeros (DUAN *et al.*, 2020; MAHMOODI, 2021).

4.7.2.4 Tempo de Pega

Observa-se na TABELA 6 um aumento nos tempos de pega inicial e final dos geopolímeros com o acréscimo na concentração de cerâmica vermelha. O geopolimero G1, sintetizado com 100% de metacaulim, obteve o tempo de 105 e 180 minutos para a pega inicial e final, respectivamente. Na amostra G5, com 70% de cerâmica vermelha, o tempo de pega inicial e final passou para 180 e 285 minutos, respectivamente.

Amostras	Tempo de pega Inicial (min)	Tempo de pega Final (min)			
G1	105	180			
G2	120	195			
G3	135	225			
G4	165	255			
G5	180	285			
Fonte: Autor, 2022.					

Tabela 6. Tempo de pega das pastas geopoliméricas.

A extensão no tempo de pega pode ser atribuída à menor quantidade de alumínio disponível à medida que ocorre o aumento de cerâmica vermelha no geopolímero, pois, a formação das estruturas do tipo Si-O-Al é mais rápida do que a formação das estruturas do tipo Si-O-Si. Assim, a diminuição na quantidade de alumínio disponível no sistema pode causar tempos de pega mais longos nos geopolímeros.

Kaze *et al.* (2021) durante a síntese de ligante geopolimérico a partir do mecacaulim curadas à temperatura ambiente onde, as amostras com razão Si/Al igual a 1,5 obtiveram um tempo maior de pega em relação as amostras com razão Si/Al igual a 1,3. Observação

semelhante foi realizada por Mahmoodi *et al.* (2020) aumento a razão Si/Al de 6,9 para 7,5, o tempo final de pega passou de 150 para aproximadamente 270 minutos, em geopolímeros de cerâmica vermelha.

Além disso, o tamanho das partículas do metacaulim (D50 = 30) é menor que da cerâmica vermelha (D50 = 120), resultando em uma dissolução mais rápida das partículas em solução alcalina, tornado o tempo de pega menor nas amostras com maior concentração de metacaulim (ASSI, 2018).

4.7.2.5 Resistência Mecânica

Os resultados de resistência à compressão e flexão, aos 28 dias, de todos os geopolímeros são apresentados nas FIGURAS 28 e 29. A tendência verificada mostra que com o aumento da razão Si/Al, as propriedades mecânicas atingem um pico máximo na razão de 1,92, com a amostra G3. Com um acréscimo adicional na razão Si/Al resulta na diminuição em 31,19% e 43,04% na resistência à compressão e flexão, respectivamente, observado na amostra G5.

Figura 28. Resistência à compressão dos geopolímeros.



Fonte: Autor, 2022.



Figura 29. Resistência à flexão dos geopolímeros.

Fonte: Autor, 2022.

A melhora das propriedades mecânicas pode ser atribuída ao fornecimento de uma quantidade de sílica solúvel ideal, juntamente com a quantidade de água na mistura do geopolímero que proporciona maior taxa de dissolução dos precursores metacaulim e cerâmica vermelha, assim as condições ótimas para a formação do gel geopolimérico foram alcançadas. A redução nas propriedades mecânicas no aumento da razão Si/Al é provavelmente devido ao excesso de conteúdo de sílica solúvel no sistema em comparação com o Al reativo disponível para formação do geopolímero (MAHMOODI *et al.*, 2021).

Lahoti *et al.* (2017) demonstraram que, quando a razão Si/Al fica próximo de 2, ocorre uma tendência clara no aumento na resistência à compressão do geopolímero contendo metacaulim, devido a disponibilidade de aluminossilicato amorfo capaz de se solubilizar e consequentemente formar as cadeias geopoliméricas responsáveis pelo ganho de resistência mecânica. Com um novo aumento na razão Si/Al, ocorre um acréscimo na quantidade de metacaulim não reagido, essas partículas de metacaulim que não reagiram, por sua vez, atuam como locais de defeitos.

O desenvolvimento da resistência à compressão de todas as amostras, por um período de 1 a 91 dias é apresentado na FIGURA 30. Os resultados demostram que todos os geopolímeros possuem a tendência de aumento na resistência ao longo do tempo, semelhante aos sistemas cimentícios e que, a adição de cerâmica vermelha, até uma proporção de 30%, promove um maior ganho de resistência à compressão do geopolímero.



Figura 30. Resistência à compressão ao longo do tempo dos geopolímeros.



A amostra G1 obteve um rápido ganho de resistência, apresentando um aumento de 23,67 MPa após 3 dias de cura. Aos 91 dias, a amostra atingiu uma resistência de 60,75 MPa, o que representou uma melhoria de 30,22 % em relação à sua resistência à compressão aos 28 dias. Tais resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Shilar et al. (2022) e Luo et al. (2022). Esse resultado pode estar relacionado com a maior disponibilidade de aluminossilicato amorfo, presentes no metacaulim, capaz de se solubilizar e consequentemente formar as cadeias geopoliméricas responsáveis pelo ganho de resistência mecânica.

Com a substituição parcial do metacaulim pela cerâmica vermelha pode-se obter um ganho de resistência em função do teor de cerâmica vermelha na mistura (SARKAR, 2021). Observa-se que a amostra G3 alcançou, aos 28 e 91 dias, uma resistência de 11,27 % e 12,11 % maior, respectivamente, em relação a amostra G1. Com um aumento na concentração de cerâmica vermelha nas amostras G4 e G5, ocorreu uma perda de resistência nos geopolímeros, podendo chegar em até 31,19 % e 46,72 %, aos 28 e 91 dias, respectivamente, com a amostra G5, em relação a G3.

Outro fator observado está na diminuição da velocidade de ração e formação das cadeias poliméricas ao passo que ocorre o aumento na concentração de cerâmica vermelha. De acordo com Ulugöl *et al.* (2021), na matriz geopolimética, quando espécies contendo Fe são adicionadas, ocorre uma rápida reprecipitação dos mesmos, formando hidróxidos,

removendo assim o íon OH- da fase de dissolução, com isso, o processo de dissolução dos precursores e a posterior formação do geopolímero. Esses resultados podem estar relacionados com a diminuição do número de espécies OH- no sistema e consequente diminuição na efetividade de dissolução do material precursor. Tais interferências promovem a necessidade de maior tempo para que as reações de geopolimerização e o consequente ganho de resistência mecânica possam ocorrer.

4.8 CONCLUSÃO

Cinco diferentes misturas geopoliméricas com metacaulim e cerâmica vermelha, como precursores de aluminossilicato, foram produzidos e analisados quanto às propriedades mecânicas e reológicas e os resultados foram correlacionados com análises microestruturas realizadas por DRX e FTIR. Com base nos resultados apresentados, conclui-se que:

Nos difratogramas de raio-X observou-se que os picos de elevado ordenamento atômico (quartzo, microclima e hematita) não contribuem com o processo de dissolução na formação do geopolímero. A formação dos geopolímeros foi identificada com a movimentação da banda larga de 18 e 38° 20 para angulações próximas de 18 e 43° 20.

Na análise por FTIR, observou-se que após os precursores entrarem em contato com a solução ativadora e formar o geopolímero, bandas se deslocaram para números de onda próximos de 1000 cm⁻¹. Esse deslocamento foi atribuído à substituição de átomos de Si por átomos de Al na estrutura geopolimérica, formando, ao término das reações de policondensação, estruturas do tipo Al-O-Si.

A quantidade de Al disponível para a reação de geopolimerização interfere no tempo de pega e consistência do geopolímero, quanto maior a relação Si/Al, maior o tempo de pega e menor fluidez da mistura. Além disso, a granulometria dos precursores interfere no tempo de dissolução das partículas em solução alcalina, influenciando as propriedades reológicas.

Observa-se um aumento das propriedades mecânicas, aos 28 dias, com um acréscimo de até 30% de cerâmica vermelha na mistura e uma razão Si/Al de 1,92. Em proporções maiores de cerâmica vermelha acorre um aumento de material não reativo e do grau de cristalinidade, prejudicando o desempenho mecânico.

Com a avaliação dos resultados de resistência à compressão entre os dias 1 e 91, foram observados maiores ganho de resistências nas amostras G1, G2 e G3, que esta relacionada com a maior disponibilidade de aluminossilicato amorfo. Para as amostras G4 e G5, devido

maior concentração de material cristalino, ocorreu um menor ganho de resistência, além disso, observa-se uma diminuição na velocidade na reação devido a maior quantidade de ferro na mistura.

Tais resultados demonstram que a cerâmica vermelha pode ser utilizada como substituto parcial do metacaulim na produção de geopolímeros, em teores controlados, devido às modificações nas propriedades reológicas e mecânicas das matrizes geopoliméricas.

4.9 REFERÊNCIAS

Aboulayt, A., Riahi, M., Touhami, M. O., Hannache, H., Gomina, M., & Moussa, R. J. A. P. T. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 9, p. 2393-2401, 2017.

ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, & Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. (2017). Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2017. Disponível em: https://abrelpe.org.br/panorama.

ASSI, LATEEF N.; DEAVER, EDWARD EDDIE; ZIEHL, PAUL. Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly Ash-Based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 372-380, 2018.

AYENI, OLUGBENGA; ONWUALU, AZIKIWE PETER; BOAKYE, EMMANUEL. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121938, 2021.

AZEVEDO, AG de S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 64, p. 388-396, 2018.

BEWA, C. N., TCHAKOUTÉ, H. K., BANENZOUÉ, C., CAKANOU, L., MBAKOP, T. T., KAMSEU, E., & RÜSCHER, C. H. Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105813, 2020.

CAPASSO, I., LIGUORI, B., FERONE, C., CAPUTO, D., CIOFFI, R. Strategies for the valorization of soil waste by geopolymer production: An overview. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125646, 2021.

CHOKKALINGAM, P., EL-HASSAN, H., EL-DIEB, A., EL-MIR, A. Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 349, p. 128744, 2022.

DA LUZ, G., GLEIZE, P. J. P., BATISTON, E. R., & PELISSER, F. Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, p. 103332, 2019.

DAVIDOVITS, JJJCST. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. J. Ceram. Sci. Technol, v. 8, n. 3, p. 335-350, 2017.

DUAN, Z., HOU, S., XIAO, J., & SINGH, A. Rheological properties of mortar containing recycled powders from construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117622, 2020.

FANG, G., HO, W. K., TU, W., & ZHANG, M. Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 476-487, 2018.

FANG, X., XUAN, D., ZHAN, B., LI, W., POON, C. S. A novel upcycling technique of recycled cement paste powder by a two-step carbonation process. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125192, 2021.

FOŘT, J., Vejmelková, E., Koňáková, D., Alblová, N., Čáchová, M., Keppert, M., ... & Černý, R. Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. **Journal of cleaner production**, v. 194, p. 714-725, 2018.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., QUARCIONI, V. A. Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 4, pp. 31 - 38, Julho/Agosto 2014.

GÜLLÜ, HAMZA; AGHA, AHMED ALI. The rheological, fresh and strength effects of cold-bonded geopolymer made with metakaolin and slag for grouting. **Construction and Building Materials**, v. 274, p. 122091, 2021.

HALICKA, A.; OGRODNIK, P.; ZEGARDLO, B. Using ceramic sanitary ware waste as concrete aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 295-305, 2013.

KANTRO, David L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KAZE, C. R., ADESINA, A., ALOMAYRI, T., ASSAEDI, H., KAMSEU, E., MELO, U. C., & LEONELLI, C. Characterization, reactivity and rheological behaviour of metakaolin and Meta-halloysite based geopolymer binders. **Cleaner Materials**, v. 2, p. 100025, 2021.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., VLACHOU, A., BARTZAS, G., & GALETAKIS, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 368-376, 2015.

LAHOTI, M., NARANG, P., TAN, K. H., & YANG, E. H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11433-11441, 2017.

LAN, T., Meng, Y., Ju, T., Chen, Z., Du, Y., Deng, Y., ... & Jiang, J. (Synthesis and application of geopolymers from municipal waste incineration fly ash (MSWI FA) as raw ingredient-A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 182, p. 106308, 2022.

LERMEN, R. T., KORF, E. M., DE OLIVEIRA, L. N., DE OLIVEIRA, R. N., DOS SANTOS NETO, D. D., FERREIRA JÚNIOR, R., & SILVA, R. A. Evaluation of the properties of a foamed geopolymer developed with different types of metakaolin. **Cerâmica**, v. 67, p. 164-178, 2021.

LI, Z., Fei, M. E., Huyan, C., & Shi, X. Nano-engineered, fly ash-based geopolymer composites: an overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 168, p. 105334, 2021.

LIANG, GUANGWEI; LUO, LING; YAO, WU. Reusing waste red brick powder as partial mineral precursor in eco-friendly binders: Reaction kinetics, microstructure and life-cycle assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 185, p. 106523, 2022.

LIU, J., DOH, J. H., DINH, H. L., ONG, D. E., ZI, G., & YOU, I. 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.

LUO, Y., JIANG, Z., WANG, D., LV, Y., GAO, C., & XUE, G. Effects of alkaline activators on pore structure and mechanical properties of ultrafine metakaolin geopolymers cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 361, p. 129678, 2022.

MAHMOODI, O., SIAD, H., LACHEMI, M., & SAHMARAN, M. Synthesis and optimization of binary systems of brick and concrete wastes geopolymers at ambient environment. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122217, 2021.

MAHMOODI, O., Siad, H., Lachemi, M., Dadsetan, S., & Sahmaran, M. Optimization of brick waste-based geopolymer binders at ambient temperature and pre-targeted chemical parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122285, 2020.

MAHMOODI, O., SIAD, H., LACHEMI, M., DADSETAN, S., & ŞAHMARAN, M. Optimized application of ternary brick, ceramic and concrete wastes in sustainable high strength geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 338, p. 130650, 2022.

MIGUNTHANNA, Janitha; RAJEEV, Pathmanathan; SANJAYAN, Jay. Investigation of waste clay brick as partial replacement of geopolymer binders for rigid pavement application. **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 124787, 2021.

MIR, N., KHAN, S. A., KUL, A., SAHIN, O., LACHEMI, M., SAHMARAN, M., KOÇ, M. Life cycle assessment of binary recycled ceramic tile and recycled brick waste-based geopolymers. **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100116, 2022.

NBR 13279. NBR 5738. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, 2015. Rio de Janeiro, 2005.

NBR 16607. Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.

NBR 5739. Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

NBR 12142. Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos. Rio de Janeiro, 2010.

NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ÖZTÜRK, Z. B.; ATABEY, İ. İ. Mechanical and microstructural characteristics of geopolymer mortars at high temperatures produced with ceramic sanitaryware waste. **Ceramics International**, v. 48, n. 9, p. 12932-12944, 2022.

PASUPATHY, Kirubajiny; RAMAKRISHNAN, Sayanthan; SANJAYAN, Jay. Formulating eco-friendly geopolymer foam concrete by alkali-activation of ground brick waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 325, p. 129180, 2021.

PEREIRA, Mariana Arruda; VASCONCELOS, Daniela C. Leite; VASCONCELOS, Wander Luiz. Synthetic aluminosilicates for geopolymer production. **Materials Research**, v. 22, 2019.

ROBAYO-SALAZAR, Rafael Andres; MEJÍA-ARCILA, Johanna Mercedes; DE GUTIÉRREZ, Ruby Mejía. Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials. **Journal of cleaner production**, v. 166, p. 242-252, 2017.

ROVNANÍK, P., ROVNANIKOVA, P., VYŠVAŘIL, M., GRZESZCZYK, S., JANOWSKA-RENKAS, E. Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924-933, 2018.

SARKAR, M.; DANA, K. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3473-3483, 2021.

SHILAR, F. A., GANACHARI, S. V., PATIL, V. B., & NISAR, K. S. Evaluation of structural performances of metakaolin based geopolymer concrete. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 3208-3228, 2022.

SOUSA, L. N., FIGUEIREDO, P. F., FRANÇA, S., DE MOURA SOLAR SILVA, M. V., BORGES, P. H. R., & BEZERRA, A. C. D. S. Effect of Non-Calcined Sugarcane Bagasse Ash as an Alternative Precursor on the Properties of Alkali-Activated Pastes. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1185, 2022.

TUYAN, Murat; ANDIÇ-ÇAKIR, Özge; RAMYAR, Kambiz. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 242-252, 2018.

ULUGÖL, H., GÜNAL, M. F., YAMAN, İ. Ö., YILDIRIM, G., & ŞAHMARAN, M. Effects of self-healing on the microstructure, transport, and electrical properties of 100% construction-and demolition-waste-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 121, p. 104081, 2021.

ULUGÖL, H., KUL, A., YILDIRIM, G., ŞAHMARAN, M., ALDEMIR, A., FIGUEIRA, D., & ASHOUR, A. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers from assorted construction and demolition waste-based masonry and glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124358, 2021.

WAN, Q., RAO, F., SONG, S., GARCÍA, R. E., ESTRELLA, R. M., PATINO, C. L., & ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45-52, 2017.

WU, H., ZUO, J., ZILLANTE, G., WANG, J., YUAN, H. Status quo and future directions of construction and demolition waste research: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118163, 2019.

YASERI, S., HAJIAGHAEI, G., MOHAMMADI, F., MAHDIKHANI, M., & FAROKHZAD, R. The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 534-545, 2017.

YE, T., XIAO, J., DUAN, Z., LI, S. Geopolymers made of recycled brick and concrete powder–A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127232, 2022.

YILDIRIM, G., KUL, A., ÖZÇELIKCI, E., ŞAHMARAN, M., ALDEMIR, A., FIGUEIRA, D. ASHOUR, A. Development of alkali-activated binders from recycled mixed masonryoriginated waste. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101690, 2021.

ZAWRAH, M. F., BADR, H. A., KHATTAB, R. M., SADEK, H. E. H., SAWAN, S. A., EL-KHESHEN, A. Fabrication and characterization of non-foamed and foamed geopolymers from industrial waste clays. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 29320-29327, 2021.

ZAWRAH, M. F., Gado, R. A., Feltin, N., Ducourtieux, S., & Devoille, L. (Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 237-251, 2016.

5 ARTIGO 2 AVALIAÇÃO DO USO DE CERÂMICA VERMELHA NA PRODUÇÃO DE CONCRETO PERMEÁVEL GEOPOLIMÉRICO PARA O USO NA PAVIMENTAÇÃO

5.1 RESUMO

O desenvolvimento urbano desordenado pode levar a construção de pavimentos que alteram drasticamente a evaporação natural e o movimento das águas pluviais em uma determinada região. Para minimizar esses impactos ambientais pode-se utilizar o concreto permeável como material na pavimentação. Em razão de sua limitação mecânica, pesquisas têm sido realizadas para desenvolver um material mais resistente, utilizando o geopolímero como aglomerante na mistura, sendo sintetizado pela ativação alcalina de materiais ricos em aluminato e sílica. Este trabalho tem como objetivo produzir misturas de concreto permeável geopolimérico, utilizando resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim como precursores, para aplicação na pavimentação. Foi realizada a caracterização dos precursores e produzidos cinco formulações de concreto permeável geopolimérico, a temperatura ambiente, modificando a concentração dos precursores e sendo realizados ensaios quanto às propriedades físicas, hidráulicas e mecânicas, bem como uma analise em relação à colmatação das amostras. Os resultados demonstraram que é viável a utilização de cerâmica vermelha na produção do concreto permeável geopolímero até uma concentração de 30% pois, maiores concentrações, podem comprometer as propriedades físicas, hidráulicas e mecânicas. Em relação à colmatação, o tipo de sedimento pode influenciar de forma significativa o desempenho hidráulico do concreto permeável geopolimérico.

Palavra-chave: Concreto permeável; Geopolímero; Permeabilidade; Resistência mecânica; Colmaração; Cerâmica vermelha.

5.2 ABSTRACT

The disorderly urban development can lead to the construction of pavements that drastically alter the natural evaporation and the movement of rainwater in a given region. To minimize these environmental impacts, permeable concrete can be used for paving. Due to its mechanical limitation, research has been carried out to develop a more resistant material, using the geopolymer as a binder in the mixture, being synthesized by the alkaline activation of materials rich in aluminate and silica. This work aims to produce mixtures of geopolymeric permeable concrete, using red ceramic waste and metakaolin as precursors, for application in paving. The precursors were characterized and five formulations of geopolymeric permeable concrete were produced at room temperature, modifying the concentration of the precursors and tests were carried out regarding physical, hydraulic and mechanical properties, as well as an analysis regarding the clogging of the samples. The results showed that the use of red ceramic in the production of pervious geopolymer concrete up to a concentration of 30% is feasible, since higher concentrations can compromise the physical, hydraulic and mechanical properties. Regarding clogging, the type of sediment can significantly influence the hydraulic performance of geopolymeric permeable concrete.

Keyword: Pervious concrete; Geopolymer; Permeability; Mechanical resistance; colmaration; Red pottery.

5.3 INTRUDUÇÃO

O avanço no processo de urbanização trás consigo o desenvolvimento do sistema de pavimentação, que contribui com cerca de 40% da infraestrutura das cidades. A superfície pavimentada impermeável pode afetar a paisagem local, podendo causar um impacto ambiental que prejudique o ambiente ecológico (AZAD *et al.*, 2022).

Dentre os problemas ambientais causados pelo aumento da pavimentação impermeável podemos citar formação de ilhas de calor, erosão do solo, diminuição dos níveis das águas subterrâneas e poluição dos recursos hídricos (FANG *et al.*, 2022; FERNANDEZ-GONZALVO *et al.*, 2021). O sistema de pavimentação permeável é uma alternativa para minimizar esses problemas, onde podemos citar como benefício à capacidade de reduzir o volume máximo de escoamento de águas pluviais e seu papel na recarga de águas subterrâneas em áreas construídas (WANG *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2021).

O concreto permeável é uma das opções para o revestimento do pavimento permeável. Ele é produzido com alta porosidade, pouco ou nenhum agregado miúdo e apresenta apenas pasta de cimento suficiente para revestir os agregados, enquanto preserva a interconectividade dos vazios, permitindo que a água drene livremente (BALBO, 2020; SHAN *et al.*, 2022).

Devido possuir uma estrutura porosa, geralmente, a resistência mecânica do concreto permeável é baixa, portanto sua aplicação é limitada, devido a isso, muitos estudos têm sido
realizados para melhorar as suas características (LI *et al.*, 2022; PRADHAN, 2022; WU *et al.*, 2022).

Dentre as formas de aumentar a resistência mecânica do concreto permeável podemos citar o aumento na resistência da pasta que envolve o agregado utilizando como aglutinante o geopolímero (XU *et al.*, 2022). Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, com estrutura semicristalina a amorfa, possuindo uma rede tridimensional Si-O-Al, que são produzidas pela ativação alcalina de aluminossilicatos em solução altamente alcalina, podendo ser formados a baixa temperatura (DAVIDOVITS, 1991; FREIRE, 2022; YE *et al.*, 2022).

A cerâmica vermelha é um material fonte de aluminossilicato que pode ser utilizado como precursor na produção do geopolímero. Devido o avanço nas atividades de construção e demolição, são produzidos mais de 22 bilhões de toneladas globalmente deste resíduo (CHOKKALINGAM *et al.*, 2022). No Brasil, a produção de cerâmica vermelha gera aproximadamente 6,5 milhões de toneladas de resíduo (GARCIA *et al.*, 2014). O seu aproveitamento pode reduzir a quantidade de resíduo para os aterros sanitários e o consumo de recursos materiais naturais, diminuindo o impacto ambiental no meio ambiente.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo produzir cinco formulações de concreto permeável geopolimérico, para o uso em pavimentação, com metacaulim e cerâmica vermelha, sendo fonte de aluminossilicato. O metacaulim é progressivamente substituído por resíduo de cerâmica vermelha em uma formulação de geopolímero para formar o ligante. A escolha da cerâmica vermelha se deu principalmente por se tratar de um material sem grande reaproveitamento após sua aplicação na construção civil.

5.4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para atingir o objetivo proposto, foi elaborado um programa experimental que esta dividida em duas fases: a primeira fase envolve a caracterização dos materiais; e a segunda fase concentrou-se na avaliação das propriedades físicas, mecânicas e hidráulicas do concreto permeável geopolimérico (FIGURA 31).

Figura 31. Programa experimental.



Fonte: Autor, 2022.

5.5 MATERIAIS

5.5.1 Precursors

Como ativadores alcalinos foram utilizados o Hidróxido de sódio em micro pérola do tipo P.A., fabricado pela Neon, pureza \geq 97% e aproximadamente, 3% de cloreto, ferro e potássio e Silicato de sódio alcalino R2252, fornecido pela Empresa Diatom Mineração Ltda, com 14,96 % de Na₂O e 33,20 % de SiO₂.

Em relação aos precursores, como fonte de alumina e sílica, utilizou-se o Metacaulim HP da empresa Metacaulim do Brasil e a cerâmica vermelha. O resíduo da indústria de cerâmica vermelha foi coletado no Parque industrial localizado em União, no Estado do Piauí (4°36'39.2"S 42°50'55.5"W). A própria indústria além de fornecer, coletou o material e o transportou até a mineradora, localizada no município de Teresina-PI. O resíduo foi triturado em um britador de mandíbulas da Marca Faço, modelo 40x60 como mostra a FIGURA 32.

Figura 32. Processo de obtenção da cerâmica vermelha.



do material

Fonte: Autor, 2022.

A composição química dos precursores foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). A caracterização mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da técnica de difração de raios-X (DRX), com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo 0,0263° em 20, varredura de 3° a 85° em 20. A análise microestrutural e morfológica da superfície dos precursores foram realizadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

5.5.2 Agregados e Sedimentos

A brita, de origem basáltica, utilizada nas amostras é comercialmente vendida com o nome de Brita 0. As características físicas foram identificadas a partir da NBR 17054/2022 e NBR NM 16917/2021. Para os sedimentos, areia e argila foram realizados o ensaio granulométrico.

5.6 MÉTODOS

5.6.1 Proporção, produção e cura dos corpos de prova

Uma vez caracterizado os materiais, foram formuladas as pastas geopoliméricas onde se observou a razão Si/Al pois, ao altera-la, as propriedades físicas e mecânicas dos materiais são modificadas. Pesquisas demostram que a razão Si/Al é um parâmetro significativo na determinação das características físicas e mecânicas do geopolímero (LAHOTI *et al.*, 20217; RIAHI *et al.*, 2020).

Na produção dos geopolímeros, utilizou-se uma solução de NaOH 10M, sendo preparada pela dissolução do hidróxido de sódio em água deionizada. O procedimento foi realizado 24 horas antes da mistura com os precursores para se evitar modificações devido o calor liberado pelo NaOH em H₂O.

No processo de produção das amostras, foi realizado uma adaptação conforme o método praticado por Xu *et al.* (2022). Os precursores foram misturados mecanicamente, a seco, por 30 segundos. Em seguida, os ativarores e a água foram adicionados e misturados por 60 segundos. Por fim, o agregado graúdo foi adicionado e misturado por mais 60 segundos (FIGURA 33).



Figura 33. Processo de produção do concreto permeável geopolimerico.

Concreto no estado fresco Concreto no estado endurecido

Fonte: Autor, 2022.

As amostras foram adicionadas e compactadas em moldes metálicos cilíndrico (10x20cm) e prismáticos (10x10x40) de acordo com a ABNT NBR 5738/2015. Após 24 horas as amostras foram desformadas e submetidas ao processo de cura submersa em temperatura ambiente por 28 dias.

No total foram produzidos 60 corpos de prova cilíndricos que foram utilizados nos ensaios de porosidade, permeabilidade, massa específica, colmatação e resistência à compressão. Para o ensaio de tração na flexão foram moldados 30 corpos de prova prismáticos. A TABELA 7 indica o resumo das matrizes geopoliméricas sintetizadas nesta pesquisa e o consumo de materiais em kg/m³.

Tabela 7. Consumo de materiais em kg/m³ e razão molar das amostras produzidas.

Amostra	Metacaulim	Cerâmica Vermelha	Agregado Graúdo	Silicato de Sódio	NaOh (10M)	Água	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
G1	600	0	2100	308	63	30	1,45
G2	510	90	2100	308	63	30	1,64
G3	405	195	2100	308	63	30	1,92
G4	330	270	2100	308	63	30	2,17
G5	240	360	2100	308	63	30	2,53

76

Fonte: Autor, 2022.

5.6.2 Propriedades no estado fresco e endurecido

A massa específica do concreto permeável, no estado fresco, foi determinada de acordo com a NBR 9833/2009. A porosidade foi determinada de acordo com norma ASTM C1754. No ensaio para medição do coeficiente de permeabilidade foi utilizado o método recomendado pela ACI 522 R-10 e adaptado por Sandoval *et al.* (2017). O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme a norma NBR 5739/2018 e o ensaio de resistência à flexão conforme a norma NBR 12142/10.

Para o ensaio de colmatação, foram utilizados três tipos de sedimentos: areia, argila e uma mistura, com a mesma proporção, de areia e argila. A areia foi utilizada, pois na pavimentação permeável com pavers, a areia preenche os espaços entre as peças, prejudicando a permeabilidade (BALDO, 2020). Em relação a argila, sua escolha foi por ser o tipo de sedimento mais comum no Estado do Pará (EMBRAPA, 2020).

Durante o ensaio de colmatação, foi utilizada uma massa total de sedimento de 100g (1,27 g/cm²) que corresponde a uma exposição de 20 anos de material (MATA, 2012; SANDOVAL *et al.*, 2017). A taxa de colmatação foi considerada lenta, ou seja, o sedimento foi fracionado 1/10 da massa total e o coeficiente de permeabilidade foi verificado após a adição de cada fração. Além disso, na execução do ensaio de permeabilidade fixou-se um tempo de 3 minutos para estabilização da mistura.

5.7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.7.1 Precursores

5.7.1.1 Granulometria

A distribuição granulométrica das partículas dos precursores é detalhada na FIGURA 34. O metacaulim apresentou partículas retidas nos diâmetros de 2 a 120 μm, indicando uma distribuição uniforme das partículas.





Fonte: Autor, 2022.

Para a cerâmica vermelha constatou-se partículas retidas nos diâmetros de 15 a 500 μ m, dispondo de uma granulometria uniforme. Além disso, o material possui um diâmetro médio D50 igual a 120 μ m, condição esta que ajuda na melhoria das propriedades mecânicas do material, pois, de acordo com pesquisas anteriores (KOMNITSAS *et al.*, 2015), utilizando-se materiais com uma granulometria menor que 150 μ m, a resistência à compressão dos geopolímeros pode aumenta em torno de 52%.

5.7.1.2 Fluorescência de raios-x

Na analise por FRX (TABELA 8) do metacaulim observou-se que o silício e o alumínio são os principais óxidos presentes com 50,95% e 40,95% respectivamente, o que é de grande importância na síntese de polímeros inorgânicos.

Metacaulim	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	K ₂ O	P_2O_5	CaO	SO₃	SiO ₂ /Al2O ₃
Wetacadami	50 <i>,</i> 95%	40,95%	3,86%	1,49%	1,33%	0,26%	0,15%	0,90%	2,11
Cerâmica	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	K ₂ O	MgO	$P_{2}O_{5}$	CaO	SiO ₂ /Al2O ₃
Vermelha	68,54%	17,86%	7,53%	1,38%	2,48%	1,04%	0,30%	0,65%	6,52
Fonte: Autor, 2022.									

Tabela 8. Composição química dos precursores

Para a cerâmica vermelha, tem-se teores de 68,54% de sílica e 17,85% de alumina, o que mostra que esta é fonte de Al e Si. O material apresentou elevada concentração de Fe_2O_3 , que foi o responsável pela coloração avermelhada observada. A razão molar SiO_2/Al_2O_3 é de 6,52.

5.7.1.3 Difração de raios-X

Observa-se na FIGURA 35 o difratograma de Raio-X referente ao metacaulim e cerâmica vermelha. Para o metacaulim, os picos de difração detectados são indícios da existência de fases cristalinas como o quartzo o (SiO₂), fase cristalina preeminente, além da Ilita (K,H₃O)(Al,Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂,(H₂O)], caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e anatásio (TiO₂). A caulinita presente pode estar associada a calcinação inacabada e o quartzo a impurezas contidas no caulim. A presença desses aluminossilicatos amorfos é de extrema consideração durante a produção dos geopolímeros devido à alta taxa de dissolução destes no ambiente altamente alcalino (AYENI, 2021).







No difratograma de Raio-X referente à cerâmica vermelha é possível observar picos relacionados às fases de quartzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀) (F,OH)₂ e microclima (KAlSi₃O₈). O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas amostras, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A hematita

está relacionado à presença de elevada concentração de ferro no material e de sua cor avermelhada.

5.7.2 Agregado e sedimentos

5.7.2.1 Granulometria

Podemos observar a FIGURA 36 as curvas granulométricas do agregado graúdo e sedimentos utilizados. O agregado graúdo possui dimensão máxima característica de 9,50 mm e coeficiente de uniformidade (Cu) igual a 1,5. Segundo Lima e Silva (2010) e Araújo *et al.* (2020) o Cu do agregado deve estar entre 1,4 e 1,6, para proporcionar melhor filtragem das partículas suspensas na água, evitando maiores riscos de perda de eficiência por entupimento.



Figura 36. Curva granulometrica das amostras.

Fonte: Autor, 2022.

O sedimento de areia utilizado possui agregados variando de 2,00 a 0,15 mm, módulo de finura igual a 2,84, estando dento da zona ótima de utilização de acordo com a NBR 7211/2009. A argila utilizada apresentou uma granulometria variando de 0,18 a 0,015 mm.

5.7.3 Concreto permeável geopolimérico

5.7.3.1 Porosidade

A FIGURA 37 apresenta os resultados obtidos no ensaio de porosidade e observam-se valores variando de 18,83% a 23,65%. Em relação à literatura, esses valores estão dentro da faixa recomendada pela ACI 522R-10 (10-35%), ABNT NBR 16416:2015 (15-30%) e VTT-R-080225-13 (20-35%). Além disso, os valores obtidos estão dentro do intervalo encontrado por outros autores (HUANG, 2021; SOUNDARARAJAN, 2021; HUANG, 2022).





A porosidade está diretamente relacionada com a forma, natureza, granulometria dos agregados e procedimento de compactação das amostras (SANDOVAL *et al.*, 2017; ALSHAREEDAH, 2021; FAN YU *et al.*, 2022), nesse sentido, os agregados de basalto utilizados possuíam formados cúbicos e lamelares, com uma distribuição granulométrica uniforme, que mesmo após o processo de compactação resultou em elevada porosidade, conforme FIGURA 33.

Observa-se uma tendência na diminuição da porosidade na medida em que ocorre o aumento na concentração de cerâmica vermelha, até uma concentração de 30%. Para maiores concentração, como visto nas amostras CPG4 e CPG5, a porosidade aumenta. Este aumento pode esta relacionada com uma maior dificuldade em moldar os corpos de prova, pois, à medida que transcorre o acréscimo na concentração de cerâmica vermelha, ocorre uma perda na trabalhabilidade que pode estar associada com o aumento na concentração da cerâmica vermelha que possui uma superficial especifica maior que o metacaulim, aumentando assim

Fonte: Autor, 2022.

os valores de absorção de água, diminuindo a trabalhabilidade e prejudicando a compactação (KEPPERT *et al.*, 2018).

5.7.3.2 Coeficiente de Permeabilidade

Os coeficientes de permeabilidades obtidos das amostras variaram de 8,87 a 14,28 mm/s e estão apresentados na FIGURA 38. Esses valores atendem as recomendações da ACI 522R-10 e ABNT NBR 16416:2015 que estabelecem um valor mínimo de k de 1,0 mm/s e estão dentro da faixa de concretos permeáveis geopoliméricos produzidos por outros autores (SUN, 2018; CHEN *et al.*, 2019).





Notou-se que as misturas com até 30% de cerâmica vermelha não perdem de forma significativa a consistência da pasta, não prejudicando a produção dos corpos de prova, garantindo uma melhor compactação e menor porosidade das amostras, diminuindo o coeficiente de permeabilidade. Para as amostras CPG4 e CPG5, que possuem em sua composição 45 e 60% de cerâmica vermelha, respectivamente, observou-se uma menor trabalhabilidade, sendo mais difícil a moldagem e compactação da mistura, aumentando assim a porosidade e o coeficiente de permeabilidade.

Fan Yu *et al.*, 2022 (2022) a partir de uma analise feita em relação as características dos poros no concreto permeável constataram que a permeabilidade diminui com o aumento da trabalhabilidade do ligante pois ocorre uma maior área de contato do ligante com o

Fonte: Autor, 2022.

agregado, reduzindo o tamanho dos poros. Geng *et al.* (2021) estudaram a fluidez do ligante geopolimérico a base de escória e atestaram que um ligante com uma menor fluidez reduz a concentração de ligante no fundo do concreto permeável, melhorando a permeabilidade.

Percebe-se na FIGURA 39 que quanto maior a porosidade, maior o coeficiente de permeabilidade. Esse comportamento sugere uma correlação entre esses dois parâmetros hidráulicos, conforme encontrado em outros estudos (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2022) . Além disso, verificou-se que as variações nos resultados obtidos nas cinco amostras pesquisadas não foram altas devido à estreita faixa obtida na porosidade (18,83% - 23,65%), fato este que esta relacionada com a mesma granulométrica utilizada nas amostras (THO-IN *et al.*, 2012).



Figura 39. Relação entre permeabilidade e porosidade.

5.7.3.3 Massa Específica

A FIGURA 40 resume os resultados referentes à massa específica das amostras analisadas nesta pesquisa. Devido ao alto teor de vazios, a massa específica das amostras variou de 1511 a 2034 kg/m³, cerca de 39% menor que a do concreto convencional (Em torno de 2500 kg/m³). As massas específicas encontradas estão dentro da faixa das pesquisas já publicadas de outros autores (ARIOZ *et al.*, 2020; MALAYALI *et al.*, 2020; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2021).

Fonte: Autor, 2022.



Figura 40. Resultado do ensaio de massa específica.



As amostras CGP3 e CPG5 obtiveram a maior e menor massa específica, respectivamente, em relação às cinco amostras analisadas neste estudo. Isso indicou que o aumento da porosidade causa uma redução na massa específica, como já evidenciado por outros autores (SINGH *et al.*, 2019; AZAD *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022). A trabalhabilidade das amostras pode ter influenciado de forma direta a massa específica, como observado nos resultados obtidos para porosidade.

A massa específica do concreto permeável depende dos tipos de materiais utilizados na mistura, da granulometria dos agregados, das características do ligante, do procedimento empregado para compactação e adensamento do concreto (BATEZINI, 2015; SINGH *et al.*, 2020) . Com isso, uma maior dificuldade para moldar os corpos de prova devidos uma mudança de trabalhabilidade pode afetar o resultado da massa específica das amostras.

De acordo com a ABNT NBR 16416:2015 para se utilizar a mistura do concreto permeável em pavimentos à massa específica das amostras deve ser de no mínimo 1600 kg/m³, com isso, as amostras CPG1, CPG2, CPG3 e CPG4 se adequam a norma, podendo ser utilizados na pavimentação permeável.

5.7.3.4 Colmatação

Observa-se na FIGURA 41 os resultados obtidos no ensaio de colmatação considerando os três tipos de sedimento: areia, argila e uma combinação dos dois. Para todos

os casos analisados, verificou-se que houve uma tendência na diminuição do coeficiente de permeabilidade à medida que ocorre o aumento na concentração de sedimentos e uma predisposição de acúmulo heterogêneo de parte do sedimento na superfície do corpo de prova, conforme FIGURA 42.

Figura 41. Resultados da colmatação para Areia (a); Argila (b) e Areia mais Argila (c), respectivamente.









(c)

Figura 42. Acúmulo de sedimentos após ensaio de colmatação nos corpos de prova.



Fonte: Autor, 2022

As amostras com menor porosidade necessitaram de uma menor concentração de sedimentos para que o coeficiente de permeabilidade alcançasse o mínimo exigido pela norma, isso pode estar atrelado a melhor plasticidade do concreto que faz com que os poros se distribuem uniformemente, enquanto nas amostras CPG4 e CPG5, por exemplo, com maior quantidade de cerâmica vermelha, dificultou a compactação das amostras, aumentando o tamanho dos poros (CAI et al., 2022).

Como pode ser observado na FIGURA 41a, a areia foi o único tipo de sedimento que, ao final do ensaio, utilizando-se uma concentração de 1,27 g/cm², as amostras ficaram com um coeficiente de permeabilidade acima do mínimo estabelecido pela ACI 522R-10 e ABNT NBR 16416 (2015) de 1 mm/s. Para os demais tipos de sedimentos, o coeficiente de permeabilidade das amostras passaram a ser um valor abaixo do mínimo de norma com uma concentração de 0,64 g/cm², para as amostras CPG2 e CPG3 e 0,76 g/cm² para os demais.

O coeficiente de permeabilidade final das amostras, com o sedimento de areia, variou de 12 a 29% CPG3 com as amostras CPG3 e CPG5, respectivamente, de sua permeabilidade inicial, perdendo de 71 a 88% da sua capacidade hidráulica com a carga total de sedimento. Com a argila, o coeficiente de permeabilidade final pode chegar a uma perda de 94 %, como visto na amostra CPG3. Para a combinação de sedimentos o coeficiente de permeabilidade foi reduzido a 4% do seu valor inicial nas amostras CPG2, CPG3 e CPG4. Isso demostra que a argila influencia de forma significativa o processo de colmatação do concreto permeável geopolimérico.

Conforme verificado na FIGURA 41a a areia reduz de forma progressiva o coeficiente de permeabilidade. Isso pode ocorrer porque os grãos de areia vão ocupando de forma superficial os vazios do material, deixando espaços vazios entre os próprios grãos, possibilitando ainda a passagem do fluxo de água (CAI *et al.*, 2022; SANDOVAL *et al.*, 2022).

Observou-se que a utilização de argila e um combinado de argila e areia (FIGURA 41a e 41b) são mais prejudicial ao concreto permeável geopolimério do que utilizando apenas a areia. A redução do coeficiente de permeabilidade utilizando-se a argila como sedimento ocorre devido a plasticidade das partículas que, quando em contato com a água tendem a se aglomerar devido as efeito das forças de van der Waals, formando flocos de argila que impedem a passagem de água (SANDOVAL *et al.*, 2022).

Para o sedimento combinado de areia e argila a redução do coeficiente de permeabilidade ocorreu devido à distribuição de tamanho de partícula mais ampla que aumenta a probabilidade de retenção, e a natureza coesiva da argila levou a mais interação de superfície e adesão de partículas (ZHANG *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022).

5.7.3.5 Resistência à Compressão

A resistência à compressão dos concretos permeáveis geopoliméricos são observados na FIGURA 43. De acordo com a diretriz americana ACI 522R-10, a resistência à compressão típica para pavimento de concreto permeável varia de 6,8 a 37,9 Mpa, para a diretriz VTT-R-080225-13, a variação é de 10 a 20 MPa. A norma brasileira ABNT NBR

16416/2015 não especifica requisitos para resistência à compressão de misturas de concreto permeáveis moldadas no local, mas exige um mínimo de 20 MPa para painéis modulares prémoldados.





Percebe-se que à medida que o teor de cerâmica vermelha aumenta de 0 para 30%, a resistência à compressão aumenta em até 32,56% com a amostra CPG3. Maiores concentrações de cerâmica vermelha causa uma perda na resistência de até 57,11% com a amostra CPG5, que apresenta 70% de cerâmica vermelha na sua composição. Estes valores estão dentro da faixa de concretos permeáveis produzidos por outros autores (CHEN *et al.*, 2019; HUANG, 2021).

A tendência verificada nas amostras demostra que a razão Si/Al influência de forma significativa a resistência à compressão, onde pode-se observar um acréscimo com as amostras CPG2 e CPG3, em relação a CPG1, até um valor máximo de 29,92 MPa na razão de 1,92 com a amostra G3. Com um aumento adicional na razão Si/Al, nas amostras CPG4 e CPG5, ocorre uma diminuição na resistência, em relação a CPG3, de 42,81% e 56,77%, respectivamente.

O aumento na resistência à compressão pode ser atribuído as melhores condições para a formação do gel polimérico com um fornecimento ideal de sílica solúvel, em conjunto com uma quantidade ótima de água na mistura, que possibilita maior taxa de dissolução dos precursores (MAHMOODI *et al.*, 2021). Com o aumento da relação Si/Al ocorre um excesso de sílica solúvel na mistura em comparação com a quantidade de Al reativo disponível para formação do geopolímero (RIAHI *et al.*, 2020).

Fonte: Autor, 2022.

De acordo com Lahoti *et al.* (2017) quando a razão Si/Al fica próximo de 2, ocorreu uma disponibilidade ideal de aluminossilicato amorfo capaz de reagir e consequentemente formar as cadeias geopoliméricas responsáveis pelo ganho de resistência mecânica. Com um acréscimo na razão Si/Al, partículas de mecataulim que não reagem atuam como locais de defeitos.

A resistência à compressão tende a diminuir quanto maior a porosidade das misturas de concreto permeável, como já demonstrado na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2022; JIKE *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022). Os resultados confirmam que concretos permeáveis com alto teor de vazios tendem a apresentar menor resistência à compressão e maior condutividade hidráulica, no entanto, a funcionalidade do concreto permeável depende não apenas das propriedades mecânicas, mas também da condutividade hidráulica avaliada pelo coeficiente de permeabilidade (CLAUDINO *et al.*, 2022).

5.7.3.6 Resistência à tração na flexão

A FIGURA 44 exibe os valores de resistência à tração na flexão obtida nesta pesquisa. Em uma proporção de até 30% de cerâmica vermelha, na mistura, observa-se um acréscimo de resistência até um valor máximo de 4,52 Mpa, com a amostra CPG3. Para concentrações maiores uma perda na resistência é observada, podendo chegar a até 59, 07% com a amostra CPG5, que possui 70% de cerâmica vermelha. Os valores obtidos nesta pesquisa estão dentro do intervalo de concretos permeáveis geopoliméricos produzidos por outros autores (GANESH *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2022).



Figura 44. Resultado do ensaio de resistência à tração na flexão.

Fonte: Autor, 2022.

Com a substituição parcial do metacaulim pela cerâmica vermelha pode-se obter um ganho de resistência em função do teor de cerâmica vermelha na mistura isto pode estar relacionado com a maior disponibilidade de aluminossilicato amorfo presente em uma concentração de 30% de cerâmica vermelha (TABELA 8), capaz de se solubilizar e por consequência formar as cadeias geopoliméricas responsáveis pelo ganho de resistência a tração na flexão (LUO *et al.*, 2022; (SHILAR *et al.*, 2022). Além disso, como já observado nos resultados referentes a resistência a compressão, a relação Si/Al influencia de forma significativa os resultados referentes a tração na flexão.

Para as amostras de concreto permeável geopolimérico poderem ser utilizadas como pavimento permeável devem, de acordo com a ABNT NBR 16416/2015, ter uma resistência à tração na flexão de no mínimo 2 MPa, isso pode ser observado nas amostras CPG1, CPG2, CPG3 e CPG4. Além disso, a correlação entre os valores de resistência à tração na flexão e a massa específica das amostras devem apresentar coeficiente de determinação (R²) igual ou maior que 90% (FIGURA 45).





Fonte: Autor, 2022.

Observa-se na regressão linear que a resistência à tração na flexão aumenta significativamente com o aumento da massa específica, uma equação linear com $R^2 = 0,9046$, superior ao mínimo exigido pela ABNT NBR 16416/2015, podendo-se então utilizar as quatro amostras como revestimento de pavimentos permeáveis moldado no local. Analisa-se ainda

na FIGURA 44 a correlação para cada amostra separadamente, podendo-se perceber que todas as amostras obtiveram o mínimo exigido pela norma.

5.8 CONCLUSÃO

Cinco diferentes misturas de concreto permeável geopolimérico com metacaulim e cerâmica vermelha, como precursores de aluminossilicato, para serem usados na pavimentação permeável, foram produzidos e analisados quanto às propriedades mecânicas, físicas e hidráulicas. Com base nos resultados apresentados, conclui-se que:

O aumento da concentração de cerâmica vermelha, até uma proporção de 30%, diminui a porosidade e o coeficiente de permeabilidade. Para amostras com teores acima de 30%, observou-se o oposto. Entretanto, todas as amostras apresentaram valores compatíveis para o uso em pavimentação permeável.

As amostras CPG1, CPG2, CPG3 e CPG4 obtiveram uma massa especificas superior a 1600 kg/m³, se adequando a norma, podendo ser utilizadas na pavimentação permeável.

Uma razão Si/Al otimizada, alcançada nesse estudo com a amostra CPG3 (30% de cerâmica vermelha), melhora as propriedades mecânicas do concreto permeável geopolimérico permitindo que alcance uma resistência à compressão de 29,92 MPa.

Independentemente da porcentagem de substituição da cerâmica vermelha, todas as amostras apresentaram resistência à tração na flexão superior a 1 MPa. Assim, pode-se utilizalas, de acordo com as diretrizes utilizadas neste estudo, para uso na pavimentação permeável, pois atingiu valores nas propriedades hidráulicas e mecânicas superiores aos recomendados pelas normas.

No ensaio de colmatação verificou-se que ao utilizar argila como sedimento é mais danoso, em termos de redução da permeabilidade, devido a menor granulometria do material, além disso, sua plasticidade afeta a permeabilidade devido às forças de Van der Waal.

Tais resultados demonstram que o concreto permeável geopolimérico produzido com cerâmica vermelha como substituto parcial do metacaulim pode ser utilizado como material para a pavimentação permeável, mas é necessário controlar a sua adição para não comprometer as suas propriedades mecânicas, bem como a trabalhabilidade que afeta as suas características hidráulicas.

5.9 REFERÊNCIAS

ALSHAREEDAH, Othman; NASSIRI, Somayeh. Pervious concrete mixture optimization, physical, and mechanical properties and pavement design: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125095, 2021.

American Concrete Institute. International Organization for Standardization. **Pervious Concrete** (ACI 522-10) and Commentary, 2010.

Araújo, W. M. P. D., Avelino, F. P., Picanço, M. D. S., & Macêdo, A. N. Study of the physical and mechanical properties of permeable concrete with the addition of TiO 2 for the treatment of sewage. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 13, 2020.

ARIOZ, O., BZENI, D. K., ZANGY, R. R., & ARIOZ, E. Properties of slag-based geopolymer pervious concrete for ambient curing condition. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020. p. 012068.

ASTM C1754, C. Standard test method for density and void content of hardened pervious concrete. 2012.

AYENI, OLUGBENGA; ONWUALU, AZIKIWE PETER; BOAKYE, EMMANUEL. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121938, 2021.

AZAD, A. M., ANSHUL, A., AZAD, N., SAMARAKOON, S. S. M., YADAV, R., BHERWANI, H. & GEBREMARIAM, K. F. Pervious geopolymer concrete as sustainable material for environmental application. **Materials Letters**, v. 318, p. 132176, 2022.

BALBO, José Tadeu. **Pavimentos de concreto permeáveis: uma visão ambiental da tecnologia sustentável emergente**. Oficina de textos, 2020.

BATEZINI, R. BALDO, J. Estudo da condutividade hidráulica com carga constante e variável em concretos permeáveis. **RIEM-IBRACON Structures and materials Journal**, v.8, n.3, 2015.

BRASIL, E. C.; CRAVO, M. da S.; VIEGAS, I. de J. M. (Ed.). Recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará. 2. ed. rev. e atual. Brasília, DF: Embrapa, 2020.

CAI, J., Chen, J. G., Shi, J., Tian, Q., Xu, G., & Du, Y. A novel approach to evaluate the clogging resistance of pervious concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. e00864, 2022.

CHEN, X., GUO, Y., DING, S., ZHANG, H., XIA, F., WANG, J., & ZHOU, M. Utilização de lama vermelha em concreto permeável à base de geopolímeros com função de adsorção de íons de metais pesados. **Jornal de produção mais limpa**, v. 207, p. 789-800, 2019.

CHINDAPRASIRT, P., JITSANGIAM, P., CHALEE, W., & RATTANASAK, U. Case study of the application of pervious fly ash geopolymer concrete for neutralization of acidic wastewater. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00770, 2021.

CHOKKALINGAM, P.; EL-HASSAN, H.; EL-DIEB, A.; EL-MIR, A. Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 349, 2022.

CLAUDINO, G. O., RODRIGUES, G. G. O., ROHDEN, A. B., MESQUITA, E. F. T., & GARCEZ, M. R. Mix design for pervious concrete based on the optimization of cement paste and granular skeleton to balance mechanical strength and permeability. **Construction and Building Materials**, v. 347, p. 128620, 2022.

DAVIDOVITS, JOSEPH. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

DOS SANTOS LIMA, Geannina Terezinha; ROCHA, Janaíde Cavalcante; CHERIAF, Malik. Investigation of the properties of pervious concrete with a recycled aggregate designed with a new combination of admixture. **Construction and Building Materials**, v. 340, p. 127710, 2022.

FAN YU, Jianxiang Guo, Jie Liu, Huan Cai, Yubin Huang. A review of the pore structure of pervious concrete: Analyzing method, characterization parameters and the effect on performance. Construction and Building Materials. Vol. 365, 2022.

FANG, M., WANG, X., LIU, J., XU, Z., & CHEN, Y. Design, application and performance improvement of Eco-Permeable pavement materials (Eco-PPMs): A review. **Construction and Building Materials**, v. 360, p. 129558, 2022.

FERNANDEZ-GONZALVO, M., HERNANDEZ-CRESPO, C., MARTIN, M., & ANDRES-DOMENECH, I. Comparison of permeable pavements effluent under Atlantic and Mediterranean rainfall regimes: A mid-term laboratory experience. **Building and Environment**, v. 206, p. 108332, 2021.

FREIRE, A. L. ; JOSÉ, HUMBERTO, J.; MOREIRA, R. Potential applications for geopolymers in carbon capture and storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 118, p. 103687, 2022.

GANESH, A. C., DEVI, R. K., SRIKAR, P., PRASAD, S., KUMAR, M. M., & SARATH, R. P. Pervious Geopolymer Concrete under Ambient Curing. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 2737-2741, 2021.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., Quarcioni, V. A., & Chotoli, F. F. (2014). Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Cerâmica Industrial**, 19(4), 31-38.

GENG, H., XU, Q., DURAMAN, S. B., & LI, Q. Effect of Rheology of Fresh Paste on the Pore Structure and Properties of Pervious Concrete Based on the High Fluidity Alkali-Activated Slag. **Crystals**, v. 11, n. 6, p. 593, 2021.

HU, N., Zhang, J., Xia, S., Han, R., Dai, Z., She, R., ... & Meng, B. A field performance evaluation of the periodic maintenance for pervious concrete pavement. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121463, 2020.

HUANG, Wei; WANG, Hao. Geopolymer pervious concrete modified with granulated blast furnace slag: Microscale characterization and mechanical strength. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, p. 129469, 2021.

HUANG, Wei; WANG, Hao. Multi-aspect engineering properties and sustainability impacts of geopolymer pervious concrete. **Composites Part B: Engineering**, p. 110035, 2022.

J. A. Lima Jr. and A. L. P. Silva, "Diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade de areia utilizada em filtros empregados no sistema de irrigação," Enciclopédia Biosfera, vol. 6, no. 11, pp. 1–8, 2010.

JIKE, N., XU, C., YANG, R., QI, Y., DAI, Y., PENG, Y., & ZENG, Q. Pervious concrete with secondarily recycled low-quality brick-concrete demolition residue: Engineering performances, multi-scale/phase structure and sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 341, p. 130929, 2022.

KEPPERT, M., VEJMELKOVÁ, E., BEZDIČKA, P., DOLEŽELOVÁ, M., ČÁCHOVÁ, M., SCHEINHERROVÁ, L., ... & ČERNÝ, R. Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 82-89, 2018.

KOMNITSAS, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G., & Galetakis, M. (2015). Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 368-376, 2015.

KUOSA, J., & NIEMELAINEN, E. (2014). VTT-R-080225-13. Tech. Res. Cent. Finl., 1.

LAHOTI, M., NARANG, P., TAN, K. H., & YANG, E. H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. Ceramics international, v. 43, n. 14, p. 11433-11441, 2017.

LI, L. G., FENG, J. J., LU, Z. C., XIE, H. Z., XIAO, B. F., KWAN, A. K. H., JIAO, C. J. Effects of aggregate bulking and film thicknesses on water permeability and strength of pervious concrete. **Powder Technology**, v. 396, p. 743-753, 2022b

LUO, Y., JIANG, Z., WANG, D., LV, Y., GAO, C., & XUE, G. Effects of alkaline activators on pore structure and mechanical properties of ultrafine metakaolin geopolymers cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 361, p. 129678, 2022.

MAHMOODI, O., SIAD, H., LACHEMI, M., & SAHMARAN, M. Synthesis and optimization of binary systems of brick and concrete wastes geopolymers at ambient environment. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122217, 2021.

MALAYALI, A. B., CHOKKALINGAM, R. B., KRISHNAN, T. H., & NAGASELVAM, P. I. O. P. Effect of molar content on GGBS based geopolymer pervious concrete. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020. p. 012146.

MATA, Luis A.; LEMING, Michael L. Vertical distribution of sediments in pervious concrete pavement systems. **ACI materials Journal**, v. 109, n. 2, p. 149, 2012.

NBR 12142. **Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos**. Rio de Janeiro, 2010.

NBR 16416. **Pavimentos permeáveis de concreto- Requisitos e procedimentos**. Rio de Janeiro, 2015.

NBR 16917. Agregado graúdo - Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2021.

NBR 17054. Agregados - Determinação da composição granulométrica - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2022.

NBR 5738. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, 2015.

NBR 5739. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2018.

NBR 7211. Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

NBR 9833. Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro, 2009.

PRADHAN, S. K.; BEHERA, N. Performance assessment of pervious concrete road on strength and permeability by using silica fume. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

RIAHI, S., NEMATI, A., KHODABANDEH, A. R., & BAGHSHAHI, S. The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Materials Chemistry and Physics, v. 240, p. 122223, 2020.

SANDOVAL, G. F., Galobardes, I., Campos, A., & Toralles, B. M. Assessing the phenomenon of clogging of pervious concrete (Pc): Experimental test and model proposition. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101203, 2020.

SANDOVAL, G. F., Galobardes, I., Teixeira, R. S., & Toralles, B. M. Comparison between the falling head and the constant head permeability tests to assess the permeability coefficient of sustainable Pervious Concretes. **Case studies in construction materials**, v. 7, p. 317-328, 2017.

Sandoval, G. F., Jussiani, E. I., de Moura, A. C., Andrello, A. C., & Toralles, B. M. Hydraulic and morphological characterization of clogged pervious concrete (PC). **Construction and Building Materials**, v. 322, p. 126464, 2022.

SHAN, J., ZHANG, Y., WU, S., LIN, Z., LI, L., WU, Q. Pore characteristics of pervious concrete and their influence on permeability attributes. **Construction and Building Materials**, v. 327, p. 126874, 2022.

SHILAR, F. A., GANACHARI, S. V., PATIL, V. B., & NISAR, K. S. Evaluation of structural performances of metakaolin based geopolymer concrete. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 3208-3228, 2022.

SINGH, A., JAGADEESH, G. S., SAMPATH, P. V., & BILIGIRI, K. P. Rational approach for characterizing in situ infiltration parameters of two-layered pervious concrete pavement systems. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 11, p. 04019258, 2019.

SINGH, Avishreshth; SAMPATH, Prasanna Venkatesh; BILIGIRI, Krishna Prapoorna. A review of sustainable pervious concrete systems: Emphasis on clogging, material characterization, and environmental aspects. **Construction and Building Materials**, v. 261, p. 120491, 2020.

SINGH, S. Bright; MURUGAN, M. Effect of metakaolin on the properties of pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 346, p. 128476, 2022.

SOUNDARARAJAN, Elango Krishnan; VAIYAPURI, Revathi. Geopolymer binder for pervious concrete. **Građevinar**, v. 73, n. 03., p. 209-218, 2021.

SUN, Zengqing; LIN, Xiaochen; VOLLPRACHT, Anya. Pervious concrete made of alkali activated slag and geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 797-803, 2018.

THO-IN, T., SATA, V., CHINDAPRASIRT, P., & JATURAPITAKKUL, C. Pervious highcalcium fly ash geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 366-371, 2012.

WANG, J., WANG, X., XU, W., XUE, C., LI, H., SUN, Z., & LI, J. Characteristics of thermal pollution from stormwater runoff from impermeable/permeable pavement surfaces via a lab-scale experiment. **Journal of Environmental Management**, v. 325, p. 116484, 2020.

WANG, X., Wang, Y., Ge, X., Tong, B., Schaefer, V., Wang, K., & Li, C. The quantitative assessment of clogging and cleaning effects on the permeability of pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 335, p. 127455, 2022.

WU, F.; YU, Q.; BROUWERS, H. J. H. Mechanical, absorptive and freeze–thaw properties of pervious concrete applying a bimodal aggregate packing model. **Construction and Building Materials**, v. 333, p. 127445, 2022.

XU, F., KONG, F., XIONG, Q., LI, Y., ZHU, J., SUN, T., & LIN, J. Internal interfacial interaction analysis of geopolymer-recycled aggregate pervious concrete based on a infiltration model. **Construction and Building Materials**, v. 333, p. 127417, 2022.

YE, T., XIAO, J., DUAN, Z., LI, S. Geopolymers made of recycled brick and concrete powder–A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127232, 2022.

ZHANG, J., She, R., Dai, Z., Ming, R., Ma, G., Cui, X., & Li, L. Experimental simulation study on pore clogging mechanism of porous pavement. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 803-818, 2018.

ZHU, B., CHU, L., YANG, F., & FWA, T. F. Improved approach for evaluating saturated surface infiltration capacity of interlocking-block permeable pavements. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113087, 2021.

5.10 CONCLUSÕES GERAIS

No presente trabalho foram investigados os efeitos da substituição parcial do metacaulim por cerâmica vermelha, na produção de concreto permeável geopolimérico, como material para ser utilizado na pavimentação permeável.

As análises realizadas indicam que o metacaulim pode ser substituído de forma parcial, ate uma concentração de 30%, sem comprometer suas propriedades mecânicas e hidráulicas, trazendo oportunidades para as empresas, devidas seu potencial de aplicação, ajudando a reduzir o montante desse material em aterros sanitários.

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Realizar uma cura em maiores temperaturas para verificar o desempenho mecânico dos geopolímeros;
- Avaliar a durabilidade dos geopolímeros em meios agressivos;
- Examinar o desempenho do concreto permeável geopolimérico em uma situação real de utilização;
- Analisar qual o método mais eficaz de limpeza do concreto permeável geopolimérico para garantir um maior tempo de utilização.

Construction and Building Materials

Geopolymer production through partial substitution of metakaolim for red ceramics. --Manuscript Draft--

Manuscript Number:						
Article Type:	Research Paper					
Keywords:	Geopolymer; Mechanical resistance; Red ceramic waste; Metakaolin.					
Corresponding Author:	Wendel Prudêncio de Araújo, MD Federal University of Para Belém, Pará BRAZIL					
First Author:	Wendel Prudêncio de Araújo, MD					
Order of Authors:	Wendel Prudêncio de Araújo, MD					
	Alan Ícaro Sousa Morais, Md					
	Leandro Josuel da Costa Santos, Md					
	Marcelo de Souza Picanço, Dr.					
	José Antônio da Silva Souza, Dr.					
	Alcebíades Negrão Macêdo, Dr.					
Abstract:	Red ceramics residue come from the advancement of civil construction and demolition. Attempting to decrease the environmental impact caused by these activities, the need for studies regarding the reutilization of such materials arises. Since red ceramics is a material rich in aluminosilicate, it may be used as a precursor in the binding production of geopolymers. Hence, the goal of this work is to produce geopolymers in which metakaolim is progressively substituted by red ceramics residues. Five different formulations were made, at ambient curing, changing the precursors' concentration and conducting trials regarding mechanical and rheological properties, and analysis of microstructures via DRX and FTR. The results show it is viable to use red ceramics in the production leads to decrease of mechanical resistance, increase of the setting time and concentration leads to decrease of mechanical resistance, increase of the setting time					
Suggested Reviewers:	Harun TANYILDIZI, Dr. teacher, Firat University htanyildizi@firat.edu.tr research on the article area					
	Obaid Mahmoodi, Dr. teacher, Toronto Metropolitan University Department of Civil Engineering omahmoodi@ryerson.ca research on the article area					
	Jian Chu, Dr. teacher, Nanyang Technological University cjchu@ntu.edu.sg research on the article area					
	Robert Černý, Dr. teacher, Czech Technical University in Prague cernyr@fsv.cvut.cz research on the article area					
	Rafiza Abd Razak, Dr. teacher, Research Management and Innovation Centre Universiti Malaysia Perlis rafizarazak@unimap.edu.my already published on the subject of the article					

Cover Letter

Please find enclosed our manuscript entitled "Geopolymer production through partial substitution of metakaolim for red ceramics.", by Wendel Melo Prudêncio de Araújo *et al.* We can confirm that the article has been submitted to you exclusively.

Geopolymers have helped the construction industry to produce more durable materials while reducing the consumption of Portland clinker, thus helping to produce cements with lower CO_2 emissions. The current studies were the use of metakaolin, blast furnace slag, ashes as geopolymer precursors. Here we show that red ceramic can be used, up to a concentration of 30% as a precursor, together with metakaolin, for the production of the geopolymer, without compromising the mechanical properties.

Yours sincerely,

Eng. Wendel Melo Prudêncio de Araújo Universidade Federal do Pará ZIPCODE: 66075-110 | Belém, PA - Brazil Tel +55 (86) 99403-7665 | wendelprudencio@hotmail.com

Geopolymer production through partial substitution of metakaolim for red ceramics.

Wendel melo Prudêncio de Araújo^(a), Alan Ícaro Sousa Morais^(b), Leandro Josuel da Costa Santos^(b), Marcelo de Souza Picanço^(a), José Antônio da Silva Souza^(a), Alcebíades Negrão Macêdo^(a)

^a Institute of Technology, Federal University of Pará – Belém, Pará 66055-490, Brazil

^b Federal University of Piauí, Teresina – PI, CEP: 64049-550, Brazil

Corresponding author: <u>wendelprudencio@hotmail.com</u>, R. Augusto Corrêa, 01 – Guamá, Belém – PA, 66075 – 110, Brazil. Tel +5586994037665

ABSTRACT

Red ceramics residue come from the advancement of civil construction and demolition. Attempting to decrease the environmental impact caused by these activities, the need for studies regarding the reutilization of such materials arises. Since red ceramics is a material rich in aluminosilicate, it may be used as a precursor in the binding production of geopolymers. Hence, the goal of this work is to produce geopolymers in which metakaolim is progressively substituted by red ceramics residues. Five different formulations were made, at ambient curing, changing the precursors' concentration and conducting trials regarding mechanical and rheological properties, and analysis of microstructures via DRX and FTR. The results show it is viable to use red ceramics in the production of geopolymers up to a concentration of 30%, because higher concentration leads to decrease of mechanical resistance, increase of the setting time and decrease of the geopymer's fluidity.

Keyword: Geopolymer; Mechanical resistance; Red ceramic waste; Metakaolin.

1. INTRODUCTION

The advancement of civil construction and demolition as a consequence of the urbanization process, population growth and house renovation and maintenance in buildings, results in the mass production of construction and demolition residue, which causes serious damage to the environment (Capasso *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2020; Yıldırım *et al.*, 2021).

Every year, billions of tons of residue from construction and demolition are produced around the world; China contributes with more than 2.3 billion tons, followed by the European Union and United States with 800 and 700 million tons, respectively (Wu *et al.*, 2019). In Brasil, in 2020, 47 million tons of demolition and construction residue were collected (ABRELPE, 2021).

The residue from construction and demolition consists mainly of concrete, glass, red ceramic, steel, plastic and wood. Among them, the main components are concrete and red ceramics, which represent more than 80% (YE *et al.*, 2022). Regarding residue derived from ceramic, more than 22 billion tons are produced globally

(CHOKKALINGAM *et al.*, 2022). In Brasil, red ceramic production generates approximately 6.5 million tons of residue (GARCIA *et al.*, 2014).

The ceramic residues are classified as non-biodegradable material, due to the fact that their biodegradation process takes around 4 thousand years (HALICKA, 2013). If this residue were to be converted in product, exploring its chemical reactivity, the efficiency of these residues would increase, and the environmental damage would decease (SARKAR, 2021).

When searching materials that may be produced using red ceramic residue, geopolymer is seen as a potential solution for efficient reutilization, adding value to the material and reducing the environmental impact (ROVNANÍK *et al.*, 2018; ZAWRAH *et al.*, 2021; MIR *et al.*, 2022; ÖZTÜRK, 2022).

Geopolymers are inorganic polymers, with a semi-crystalline and amorphous structure, with a tridimensional chain Si-O-Al, which are formed by alkaline activation of aluminosilicate in highly alkaline solution, which may occur in low temperatures (DAVIDOVITS, 2017). Some of its characteristics are high initial resistance, resistance to aggressive maios, fire resistance and immobilization of contaminants (LAN *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021; Zawrah *et al.*, 2016).

Many researchers have studied the utilization of red ceramic to obtain geopolymer. However, only a few studies report the effect of the systemic substitution of a precursor for red ceramics and its effect on the geopolymer properties (ROBAYO-SALAZAR, 2017; FOŘT *et al.*, 2018; ROVNANÍK *et al.*, 2018; TUYAN *et al.*, 2018; MAHMOODI *et al.*, 2020).

In this paper, we attempt to understand the effects of the incorporation of red ceramic residue in the formation of geopolymers on a metakaolim base. Metakaolim is progressively replaced by red ceramic in a geopolymer formulation to create the binding component. The main reason to choose red ceramic is the fact that it is a material with low reutilization rate after being used in civil construction.

2. EXPERIMENTAL PROGRAMME

In order to reach the proposed objective, we elaborated an experimental programme divided in two phases: the first phase concerns the characterization of the precursors (metakaolim and red ceramic); and the second phase focused on the evaluation of properties in fresh state, mechanical properties, as well as microsctructural analysis of the produced geopolymers (FIGURE 1).

Figure 1. Research Fluxogram



3. MATERIALS

To produce geopolymers, we used as activating material sodium hydroxide in micropearl (evaluation type), produced by Neon, purity \geq 97% and approximately 3% of chloride, iron and potassium; and as an addition silica source we used alkaline sodium silicate R2252, provided by Diatom Mineração Ltda with 14.96% of Na₂O and 33,20 % of SiO₂.

To produce geopolymers, as alumina and silica source, we used the metakaolim HP precursors, provided by the company 'Metacaulim do Brasil', and red clay. The residue of the red ceramic industry was collected in the Industry Park located in União, in the state Piauí (4°36'39.2"S 42°50'55.5"W). The company, besides providing the material, collected and transported it to the mining area, located in the city of Teresina, Piauí. The residue was grinded in a jaw crusher from 'Faço', 40x60 model, as shown in FIGURE 2.

Figure 2. Red ceramic acquisition process



The precursors' chemical composition was determined by fluorescence of X rays by dispersive energy (FRX). The mineralogical characterization for identification of the present crystalline phases was made via diffraction of X rays technique (DRX), with 40

kV voltage, 35mA current, in 2θ , 3° scanning at 85° in 2θ . The microstructural and morphological analyses of the precursors' surface were made using a scanning electron microscope.

The identification of atomic bonds and the functional groups present in the materials was identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the analysis were obtained from the average of 16 scanning cycles, in wave number 400 to 4000 cm⁻¹ and resolution of 4cm⁻¹. To determine the granulometry we used the laser particle analyzer, followed by the Fraunhofer method to estimate the size of the grains.

4. METHODS

4.1 Mixing ratio, species fabrication and curing Testing Method

Once the precursors were characterized, we formulated the study object matrixes of this paper, in which we observed the Si/Al ratio, since according to Liu *et al.* (2022) and Mahmoodi *et al.* (2021), when changing the Si/Al ratio; the resulting materials could have different mechanical and physical properties. This ratio is key in the development of geopolymers, besides influencing directly its applications.

In order to produce the geopolymers we used a NaOH 10M solution. The solution was made by dissolving sodium hydroxide in deionized water. The procedure took place 24 hours before mixing with the precursors to avoid changings due to the heat released by NaOH in H_2O .

The activator solution was made by putting the sodium silicate, followed by the amount of water, and finally the NaOH solution in the mixing vessel. The homogenization lasted 2 minutes. Firstly, the solid materials were homogenized manually in a vessel, after this, we gradually added the activator solution. Once all the precursor was added, the mixer was stopped for 30 seconds in order to remove the material adhered to the edges and bottom of the vessel using an aluminum spatula. Next, the mixer was turned on once more in order to obtain a homogeneous mixture, in a total mixing time of 5 minutes.

The mixtures were put in cylindrical metal molds (5x10cm) according to ABNT NBR 7215/2019 and prismatic species (4x4x16cm) in accord to NBR 13279/2005. Immediately after the mixing process we laid the paste in two phases in a vibrating table, vibrating mechanically, for 30 seconds for each layer, aiming to remove any air bubbles from the mixture. After that, the cylindrical molds underwent curing process at ambient temperature for 1, 3, 7, 14, 28, 56 and 91 days. The prismatic molds underwent the curing process for 28 days.

In total, two hundred and ten cylindrical trial species and thirty prismatic trial species were produced, and for each result, we considered the average of six trial species. TABLE 1 shows a summary of the geopolymer matrixes synthetized in this research and the consumption of materials in kg/m³.

Amostra	Metakaolim	Red Ceramic	Sodium Silicate	NaOh (10M)	Water	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
G1	600	0	308	63	30	2,84
G2	510	90	308	63	30	3,22
G3	405	195	308	63	30	3,77
G4	330	270	308	63	30	4,63
G5	240	360	308	63	30	4,95

Table 1. Consumption of materials in kg/m³ and mol ratio of the geopolymer matrixes.

4.2 Geopolymer microstructure

After compression tests, fragments of the trial species were set aside for microstructural analysis. The fragments were grinded in a ball mill until reaching a particle size smaller than Number 200. The mineralogical categorization for identification of present crystalline phases was made through X-ray diffraction techniques (DRX), with with 40 kV voltage, 35mA current, in 20, 3° scanning at 85° in 20. The phase identification was conducted according to ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

The calculation of the degree of crystallinity, in order to evaluate the mechanical resistance of the geopolymer, was obtained stemming from the result of the ratio of the area of the crystalline peaks by the sum of the amorphous area and crystalline area (AHRENS *et al.*, 2008; DJOBO *et al.*, 2016). We considered the range from 19° and 40° of the theta region 2, due to the studies showing that there is widening at this range when using a geopolymer (BEWA *et al.*, 2020; ULUGÖL *et al.*, 2021; LIANG, 2022).

The identification of atomic bonds and the functional groups present in the materials was identified via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the analysis were obtained from the average of 16 scanning cycles, in wave number 400 to 4000cm⁻¹ and resolution of 4cm⁻¹.

4.3 Geopolymer properties in fresh and hardened states

Once concluded the mixing phase, we measured the consistency of the geopolymer pastes using a mini slump, developed by KANTRO (1980). The setting time of the paste was determined following Vicat's needle method, in accordance to the norms within ABNT NBR 16607 (2017).

In hardened state, we conducted resistance and compression tests according to the requirements in NBR 5739/2018 and for the bending test, the norms in NBR 12142/2010.

5. **RESULTS AND DISCUSSIONS**

5.1 Precursors

5.1.1 Granulometry

The granulometric distribution of the precursors' particle is detailed in FIGURE 3. It is noticeable that metakaolim has a particle size distribution with concentration of retained particles in diameters 2 to 120 μ m, showing a uniform particle distribution.



Figure 3. Granulometric distribution of precursors.

Red ceramic has a uniform granulometry, with particle concentration retained in diameters 15 to 500 μ m. The material's D50 is 120 μ m, which contributes to an increase of the compression resistance of the geopolymer, since previous researches (KOMNITSAS *et al.*, 2015) state that using materials with granulometry lower than 150 μ m, may increase the geopolymer compression resistance in around 52%.

5.1.2 X-Ray Fluorescence

The data regardint the chemical composition of metakaolim and red ceramic obtained by X-ray fluorescence (XRF) are presented in TABLE 2. The main oxides present in the metakaolim are silicon and aluminum oxides, 50,95% and 40,94% respectively. Which represents a SiO_2/Al_2O_3 mol ratio of 2,11. It is noticeable that metakaolim is composed mainly of silicon and aluminum, a major factor in the synthesis of inorganic polymers.

Table 2. Chemical	composition	of metakaolim	precursor.
-------------------	-------------	---------------	------------

Metakaolim	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	SiO ₂ /Al2O ₃
	50,95%	40,95%	3,86%	1,49%	1,33%	0,26%	0,15%	0,90%	2,11
Red	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂ /Al2O ₃
Ceramic	68,54%	17,86%	7,53%	1,38%	2,48%	1,04%	0,30%	0,65%	6,52

For red ceramic, there is a 68,54% level of silica and 17.85% level of alumina, showing it is a source of Al and Si. The material presented high concentration of Fe₂O₃, responsible for the visible red color. The mol ratio of SiO₂/Al₂O₃ is 6,52.

5.1.3 X-Ray Diffraction

In FIGURE 4, we can see the X-ray diffractogram referring to metakaolim and red ceramic. For metakaolim, the detected diffraction peaks evidence crystalline phases such as quartz (SiO₂), preeminent crystalline phase, besides ilite (K,H₃O)(Al,Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂,(H₂O)], kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) and anatase (TiO₂). The presence of kaolinite can be related to unfiinished calcination and quartz to impurities contained in kaolin. The presence of these amorphous aluminosilicates is highly considered when producing geopolymers due to the their high levels of dissolution in highly alkaline environment (AYENI, 2021).

Figure 4. X-ray diffractogram of precursors.



In the X-ray diffractogram from red ceramic, we can see peaks related to phases from quartz (SiO₂), hematite (Fe₂O₃), muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀) (F,OH)₂ e microclima (KAlSi₃O₈). Quartz is the main impurity present in the samples, acting as non-plastic and inert raw material during burning phase. Hematite is related to the high concentration of iron and the material's reddish color.

5.1.4 Scanning electron microscope (SEM)

The precursor material's morphology used when manufacturing the geopolymers is shown in FIGURE 5. The photo depicting metakaolin (FIGURE 5 a, b) shows more homogeneous particles from the material, in clusters, in which the smaller particles lie in smaller quantity. The red ceramic particles (FIGURE 5 c, d) are seen as non-uniform small particles. Such lack of uniformity may be linked to the crushing process applied.

Figure 5. SEM of the precursors: Metakaolin a) Magnification 2000x b) Magnification 3000x; Red ceramic c) Magnification 600x d) Magnification 3000x.



5.1.5 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 6 shows the absorption spectra in infrared from the metakaolim (FIGURE 6a) and red ceramic (FIGURE 6b) precursors. It is possible to observe a main band in the region of 1200 to 900 cm⁻¹ that is associated with asymmetric stretching vibrations of Si-OT (where T refers to either Si ou tetrahedral Al) (Sousa *et al.*, 2022). In the spectrum of metakaolin, the band near 3500 cm⁻¹ refers to the vibration of hydroxyl groups bonded to Al or Si atoms (Al-OH or Si-OH) as well as the hydroxyl of water weakly adsorbed on the surface (Azevedo *et al.*, 2018; Sarkar & Dana, 2021). In 1963 cm⁻¹ corresponds to the deformation vibration H-O-H of the absorbed water (Sarkar & Dana, 2021). We can also see the band in 1089 cm⁻¹ typical of the stretching vibration Al-O, and at 500-400 cm⁻¹ regions with bond vibration Si-O-Al and Si-O-Si from metakaolim (Azevedo *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2022).

Figure 6. FTIR: a)metakaolim and b)red ceramic used in the manufacturing of polymers.



In the infrared spectrum for the material (FIGURE 6b), we can also see a band in 3491 cm⁻¹, typical of stretching vibration form the adsorbed water (Sarkar & Dana, 2021). As well as a band referring to deformation vibration H-O-H of the absorbed water in 1649 cm⁻¹ (Sarkar & Dana, 2021). A doublet for bond vibration Si-O of quartz is seen near 777 and 794 cm⁻¹ (Azevedo *et al.*, 2018; Sarkar & Dana, 2021). The band in 1074 cm⁻¹ corresponds to the cluster Si-O of red ceramic. In 692 cm⁻¹ the band seen is related to the presence of Al-O groups of the red ceramic (Azevedo *et al.*, 2018).

5.2 Geopolymers

5.2.1 X-ray diffraction

In all the diffractograms (FIGURE 7) the peaks referring to quartz, microclima and hematite, which have high atomic order phases, are still present even after the precursor material contacts the activator solution. Reinforcing the idea that the crystalline species do not contribute (or contribute very little) with the dissolution process, consequently Si and Al liberation for the formation of polymer chains (TUYAN, 2018; MIGUNTHANNA, 2021; PASUPATHY, 2021).

Figura 7. Polymers diffractogram where Q, H and M refer to Quartz, Hematite and Muscovite.



We can see that the broad band corresponding to the amorphous material has been displaced. In the precursor materials the broad band was seen between 18 and 38° 2 θ (FIGURE 4), has been displaced to angulations around 18 and 43° 2 θ . According to studies (WAN *et al.*, 2017; TUYAN, 2018; MAHMOODI *et al.*, 2022), this amorphous band displacement present in the geopolymer products corresponds to the formation of aluminosilicate gel (N-A-S-H), rigid and with high mechanical resistance formed after the contact of the precursors with the activator solution. This displacement may be used to observe, alongside with the displacement observed in the infrared spectra (1080 to 1000 cm⁻¹), the formation of metakaolim and red ceramic based geopolymers.

TABLE 3 shows the result of the geopolymers' degree of crystallinity. G3 shows more amorphous zones since it has higher crystallinity degree, thus higher regions of
reaction, increasing its geopolymerization degree and consequently higher mechanical resistance, as seen in FIGURES 10 and 11. Moreover, during geopolymerization the lower Al levels in the red ceramic may also lead to a lower amorphous Al levels, which may make it less reactive than metakaolin at the time of alkali dissolution.

Samples	Crystalline regions	Total area of all peaks (crystalline and amorphous) ±0, 1	Crystallinity (%)
G1	9,397	17,485	53,743
G2	9,569	17,451	54,834
G3	8,122	17,306	46,932
G4	10,268	17,424	58,930
G5	9,451	17,047	55,441

Tabela 3. Degree of crystallinity of geopolymers.

5.2.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

In all the geopolymers infrared spectra (FIGURE 8) it is possible to observe the bands in the region of 3480 cm⁻¹ referring to the stretching vibration coming from water molecules adsorbed in the material and in 1650 cm⁻¹ referring to deformation (H-O-H) of the absorbed water. One of the explanations for the change of some bands is pertinent to the interaction between the precursor materials with the activator solutions (Azevedo *et al.*, 2018).

Figura 8. Infrared spectra of geopolymer products with different precursor material proportions.



The band at 1400 cm⁻¹ is attributed to the formation of carbonate species (Na₂CO₃), resulting from the reaction between the activator solutions with atmospheric CO₂ (Aboulayt *et al.*, 2017; Azevedo *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019). Some interactions that occurred in the process of obtaining the geopolymers caused the

displacement of the band from 1087 cm⁻¹ to 1018 cm⁻¹. Azevedo el tal. (2018) in their studies attributes this displacement to the replacing of Si atoms by Al atoms in the geopolymer structure, forming Al-O-Si type structures after the polycondensation process. The decrease in the intensity of bands near 468 cm⁻¹ is associated with the dissolution of Al-O and Si-O type species and formation of the Si-O-Al structure that promotes the gain of mechanical strength in the geopolymer cement (Azevedo *et al.*, 2018; Lermen *et al.*, 2021).

5.2.3 Consistency

The result of the geopolymers' consistency index is seen in FIGURE 9. The spreading diameter varied from 75,08 to 104,07 mm, which is within range of geopolymers produced by other authors (FANG *et al.*, 2018; DA LUZ *et al.*, 2019; GÜLLÜ, 2021).



Figura 9. Consistency.

The increase in the amount of red ceramic in the geopolymer decreases its consistency, where a decline in higher SiO_2/Al_2O_3 maios ratios is verified, which can be attributed to the increased amount of silicate and consequent higher viscosity of the aluminosilicate gel. According to Yaseri *et al.* (2017) the lower amount of alumina in the geopolymer formation results in rapid oligomerization between silicate and aluminate species, resulting in accelerated gel formation, reducing fluidity.

Another factor thay may have contributed to the change in consistency is the different physical characteristics of metakaolim and red ceramic particles (FIGURE 5). In metakaolim, the particles with lower granulometry show higher reactivity, higher efficiency in the dissolution of aluminosilicate species and higher geopolymerization rate. Since red ceramic has bigger and lamellar particles, they require more water for coating. Besides, the porous structure and the micropores cause a higher water absorption when mixing, and consequently, lower geopolymer fluidity (DUAN *et al.*, 2020; MAHMOODI, 2021).

5.3.4 Setting time

In TABLE 4 we can see an increase of the initial and final setting time of the geopolymers with added concentration of red ceramic. Geopolymer G1, synthesized with 100% of metakaolim has an initial and final setting time of 105 and 180 minutes, respectively. In sample G5, with 70% of red ceramic, the initial and final setting time increased to 180 and 285 minutes, respectively.

Samples	Initial setting time (min)	Final setting time (min)
G1	105	180
G2	120	195
G3	135	225
G4	165	255
G5	180	285

Tabela 4. Setting time of the geopolymer pastes.

The longer setting time may be caused by the lower amount of aluminum available as the red ceramic increases in the geopolymer, because the formation of Si-O-Al structures is faster than the formation of Si-O-Si structures. Thus, the decrease of aluminum available in the system may cause longer setting times in the geopolymers.

Kaze *et al.* (2021) during the synthesis of geopolymer binder from metakaolin cured at room temperature where, the samples with Si/Al ratio equal to 1.5 obtained a longer setting time compared to samples with Si/Al ratio equal to 1.3. Mahmoodi *et al.* (2020) made a similar observation: increasing the Si/Al ratio from 6.9 to 7.5, the final setting time increased from 150 to approximately 270 minutes in red ceramic geopolymers.

Besides that, the particle size of metakaolin (d50 = 30) is smaller than that of red ceramic (d50 = 120), resulting in faster dissolution of the particles in alkaline solution, making the setting time shorter in samples with higher metakaolin concentration (ASSI, 2018).

5.3.5 Mechanic Resistance

The compression and flexual resistance results at 28 days for all geopolymers are shown in FIGURES 10 and 11. The trend shows that with increasing Si/Al ratio, the mechanical properties reach maximum peak at 1.92 ratio with sample G3. With a further increase in the Si/Al ratio results in a 31.19% and 43.04% decrease in the compression and flexual resistance, respectively, observed in sample G5.



Figure 10. Compression Resistance.

Figure 11. Flexual Resistance.



The improved mechanical properties can be attributed to the provision of an optimal amount of soluble silica, together with the amount of water in the geopolymer mixture that provides higher dissolution rate of the metakaolim and red ceramic precursors, thus the optimal conditions for geopolymer gel formation were achieved. The reduction in mechanical properties on increasing the Si/Al ratio is probably due to the excess soluble silica content in the system compared to the reactive Al available for geopolymer formation (MAHMOODI *et al.*, 2021).

Lahoti *et al.* (2017) demonstrated that, when the Si/Al ratio is close to 2, there is a clear tendency towards an increase in the compressive strength of the geopolymer containing metakaolin, due to the availability of amorphous aluminosilicate capable of solubilizing and consequently forming the geopolymer chains responsible for the gain in mechanical strength. With a further increase in the Si/Al ratio, there is an increase in the amount of unreacted metakaolin, these unreacted metakaolin particles, in turn, act as defect sites.

The development of the compression resistance of all samples for a period of 1 to 91 days is shown in FIGURE 12. The results show that all geopolymers have a tendency to increase in strength over time similar to cementitious systems and that the

addition of red ceramics, up to a proportion of 30%, promotes the development in the compression resistance of the geopolymer.



Figura 12. Compressive strength over time of geopolymers.

Sample G1 obtained a rapid gain in resistance, presenting an increase of 23.67 MPa after 3 days of curing. At 91 days, the sample reached a resistance of 60.75 MPa, which represented a 30.22 % improvement over its compression resistance at 28 days. Such results are in agreement with the results obtained by Shilar *et al.* (2022) and Luo *et al.* (2022). This result may be related to the greater availability of amorphous aluminosilicate, present in metakaolin, able to solubilize and consequently form the geopolymer chains responsible for the gain in mechanical resistance.

With the partial replacement of metakaolin with red ceramic, a resistance gain can be obtained as a function of the red ceramic levels in the mixture (SARKAR, 2021). It can be seen that G3 at 28 and 91 days reached a strength of 11.27 % and 12.11 % higher at 28 and 91 days, respectively, than sample G1. With an increase in the concentration of red ceramics in samples G4 and G5, a loss of strength in geopolymers occurred, reaching up to 31.19 % and 46.72 % at 28 and 91 days, respectively, with sample G5, compared to G3.

Another factor observed is the decrease in the speed of reaction and formation of polymer chains as the red ceramic concentration increases. According to Ulugöl *et al.* (2021), in the geopolymeric matrix, when Fe-containing species are added, a rapid reprecipitation of them occurs, forming hydroxides, thus removing the OH- ion from the dissolution phase, with this, the process of dissolution of the precursors and the subsequent formation of the geopolymer. These results may be related to the decrease in the number of OH- species in the system and consequent decrease in the dissolution effectiveness of the precursor material. Such interferences promote the need for more time for the geopolymerization reactions and the consequent gain in mechanical strength to occur.

6. CONCLUSION

Five different geopolymer blends with metakaolin and red ceramic as aluminosilicate precursors were produced and analyzed for mechanical and rheological properties and the results were correlated with microstructural analyses performed by XRD and FTIR. Based on the results presented, it is concluded that:

In the X-ray diffractograms it was observed that the peaks of high atomic ordering (quartz, microclima and hematite) do not contribute to the dissolution process in the geopolymer formation. The formation of the geopolymers was identified with the movement of the broad band from 18 and 38° 20 to angulations near 18 and 43° 20.

In the FTIR analysis, it was observed that after the precursors came into contact with the activator solution and form the geopolymer, bands displaced to wave numbers near 1000 cm⁻¹. This displacement was attributed to the replacement of Si atoms by Al atoms in the geopolymer structure, forming, at the end of the polycondensation reactions, Al-O-Si type structures.

The amount of Al available for geopolymerization reaction interferes with the setting time and consistency of the geopolymer, the higher the Si/Al ratio, the longer the setting time and the lower the fluidity of the mixture. Moreover, the granulometry of the precursors interferes with the dissolution time of the particles in alkaline solution, influencing the rheological properties.

An increase in the mechanical properties at 28 days is observed with an addition of up to 30% of red ceramic in the mixture and a Si/Al ratio of 1.92. At higher proportions of red ceramics there is an increase of non-reactive material and of the degree of crystallinity, impairing the mechanical performance.

With the evaluation of the compression resistance results between days 1 and 91, greater resistance gains were observed in samples G1, G2 and G3, which is related to the greater availability of amorphous aluminosilicate. For samples G4 and G5, due to a higher concentration of crystalline material, a lower resistance gain occurred, and a decrease in the reaction speed was observed due to the higher amount of iron in the mixture.

These results demonstrate that red ceramics can be used as a partial substitute for metakaolin in the production of geopolymers, in controlled contents, due to modifications in the rheological and mechanical properties of the geopolymer matrixes.

REFERENCES

Aboulayt, A., Riahi, M., Touhami, M. O., Hannache, H., Gomina, M., & Moussa, R. J. A. P. T. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 9, p. 2393-2401, 2017.

ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, & Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. (2017). Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2017. Disponível em: https://abrelpe.org.br/panorama.

ASSI, LATEEF N.; DEAVER, EDWARD EDDIE; ZIEHL, PAUL. Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly Ash-Based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 372-380, 2018.

AYENI, OLUGBENGA; ONWUALU, AZIKIWE PETER; BOAKYE, EMMANUEL. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121938, 2021.

AZEVEDO, AG de S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 64, p. 388-396, 2018.

BEWA, C. N., TCHAKOUTÉ, H. K., BANENZOUÉ, C., CAKANOU, L., MBAKOP, T. T., KAMSEU, E., & RÜSCHER, C. H. Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105813, 2020.

CAPASSO, I., LIGUORI, B., FERONE, C., CAPUTO, D., CIOFFI, R. Strategies for the valorization of soil waste by geopolymer production: An overview. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125646, 2021.

CHOKKALINGAM, P., EL-HASSAN, H., EL-DIEB, A., EL-MIR, A. Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 349, p. 128744, 2022.

DA LUZ, G., GLEIZE, P. J. P., BATISTON, E. R., & PELISSER, F. Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, p. 103332, 2019.

DAVIDOVITS, JJJCST. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. J. Ceram. Sci. Technol, v. 8, n. 3, p. 335-350, 2017.

DUAN, Z., HOU, S., XIAO, J., & SINGH, A. Rheological properties of mortar containing recycled powders from construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117622, 2020.

FANG, G., HO, W. K., TU, W., & ZHANG, M. Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 476-487, 2018.

FANG, X., XUAN, D., ZHAN, B., LI, W., POON, C. S. A novel upcycling technique of recycled cement paste powder by a two-step carbonation process. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125192, 2021.

FOŘT, J., Vejmelková, E., Koňáková, D., Alblová, N., Čáchová, M., Keppert, M., ... & Černý, R. Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. **Journal of cleaner production**, v. 194, p. 714-725, 2018.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., QUARCIONI, V. A. Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 4, pp. 31 - 38, Julho/Agosto 2014.

GÜLLÜ, HAMZA; AGHA, AHMED ALI. The rheological, fresh and strength effects of cold-bonded geopolymer made with metakaolin and slag for grouting. **Construction and Building Materials**, v. 274, p. 122091, 2021.

HALICKA, A.; OGRODNIK, P.; ZEGARDLO, B. Using ceramic sanitary ware waste as concrete aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 295-305, 2013.

KANTRO, David L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KAZE, C. R., ADESINA, A., ALOMAYRI, T., ASSAEDI, H., KAMSEU, E., MELO, U. C., & LEONELLI, C. Characterization, reactivity and rheological behaviour of metakaolin and Meta-halloysite based geopolymer binders. **Cleaner Materials**, v. 2, p. 100025, 2021.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., VLACHOU, A., BARTZAS, G., & GALETAKIS, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 368-376, 2015.

LAHOTI, M., NARANG, P., TAN, K. H., & YANG, E. H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11433-11441, 2017.

LAN, T., Meng, Y., Ju, T., Chen, Z., Du, Y., Deng, Y., ... & Jiang, J. (Synthesis and application of geopolymers from municipal waste incineration fly ash (MSWI FA) as raw ingredient-A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 182, p. 106308, 2022.

LERMEN, R. T., KORF, E. M., DE OLIVEIRA, L. N., DE OLIVEIRA, R. N., DOS SANTOS NETO, D. D., FERREIRA JÚNIOR, R., & SILVA, R. A. Evaluation of the properties of a foamed geopolymer developed with different types of metakaolin. **Cerâmica**, v. 67, p. 164-178, 2021.

LI, Z., Fei, M. E., Huyan, C., & Shi, X. Nano-engineered, fly ash-based geopolymer composites: an overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 168, p. 105334, 2021.

LIANG, GUANGWEI; LUO, LING; YAO, WU. Reusing waste red brick powder as partial mineral precursor in eco-friendly binders: Reaction kinetics, microstructure and life-cycle assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 185, p. 106523, 2022.

LIU, J., DOH, J. H., DINH, H. L., ONG, D. E., ZI, G., & YOU, I. 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.

LUO, Y., JIANG, Z., WANG, D., LV, Y., GAO, C., & XUE, G. Effects of alkaline activators on pore structure and mechanical properties of ultrafine metakaolin geopolymers cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 361, p. 129678, 2022.

MAHMOODI, O., SIAD, H., LACHEMI, M., & SAHMARAN, M. Synthesis and optimization of binary systems of brick and concrete wastes geopolymers at ambient environment. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122217, 2021.

MAHMOODI, O., Siad, H., Lachemi, M., Dadsetan, S., & Sahmaran, M. Optimization of brick waste-based geopolymer binders at ambient temperature and pre-targeted chemical parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122285, 2020.

MAHMOODI, O., SIAD, H., LACHEMI, M., DADSETAN, S., & ŞAHMARAN, M. Optimized application of ternary brick, ceramic and concrete wastes in sustainable high strength geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 338, p. 130650, 2022.

MIGUNTHANNA, Janitha; RAJEEV, Pathmanathan; SANJAYAN, Jay. Investigation of waste clay brick as partial replacement of geopolymer binders for rigid pavement application. **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 124787, 2021.

MIR, N., KHAN, S. A., KUL, A., SAHIN, O., LACHEMI, M., SAHMARAN, M., KOÇ, M. Life cycle assessment of binary recycled ceramic tile and recycled brick waste-based geopolymers. **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100116, 2022.

NBR 13279. NBR 5738. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, 2015. Rio de Janeiro, 2005.

NBR 16607. Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.

NBR 5739. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2018.

NBR 12142. Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos. Rio de Janeiro, 2010.

NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ÖZTÜRK, Z. B.; ATABEY, İ. İ. Mechanical and microstructural characteristics of geopolymer mortars at high temperatures produced with ceramic sanitaryware waste. **Ceramics International**, v. 48, n. 9, p. 12932-12944, 2022.

PASUPATHY, Kirubajiny; RAMAKRISHNAN, Sayanthan; SANJAYAN, Jay. Formulating eco-friendly geopolymer foam concrete by alkali-activation of ground brick waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 325, p. 129180, 2021.

PEREIRA, Mariana Arruda; VASCONCELOS, Daniela C. Leite; VASCONCELOS, Wander Luiz. Synthetic aluminosilicates for geopolymer production. **Materials Research**, v. 22, 2019.

ROBAYO-SALAZAR, Rafael Andres; MEJÍA-ARCILA, Johanna Mercedes; DE GUTIÉRREZ, Ruby Mejía. Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials. **Journal of cleaner production**, v. 166, p. 242-252, 2017.

ROVNANÍK, P., ROVNANIKOVA, P., VYŠVAŘIL, M., GRZESZCZYK, S., JANOWSKA-RENKAS, E. Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924-933, 2018.

SARKAR, M.; DANA, K. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3473-3483, 2021.

SHILAR, F. A., GANACHARI, S. V., PATIL, V. B., & NISAR, K. S. Evaluation of structural performances of metakaolin based geopolymer concrete. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 3208-3228, 2022.

SOUSA, L. N., FIGUEIREDO, P. F., FRANÇA, S., DE MOURA SOLAR SILVA, M. V., BORGES, P. H. R., & BEZERRA, A. C. D. S. Effect of Non-Calcined Sugarcane Bagasse Ash as an Alternative Precursor on the Properties of Alkali-Activated Pastes. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1185, 2022.

TUYAN, Murat; ANDIÇ-ÇAKIR, Özge; RAMYAR, Kambiz. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 242-252, 2018.

ULUGÖL, H., GÜNAL, M. F., YAMAN, İ. Ö., YILDIRIM, G., & ŞAHMARAN, M. Effects of self-healing on the microstructure, transport, and electrical properties of 100% construction-and demolition-waste-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 121, p. 104081, 2021.

ULUGÖL, H., KUL, A., YILDIRIM, G., ŞAHMARAN, M., ALDEMIR, A., FIGUEIRA, D., & ASHOUR, A. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers from assorted construction and demolition waste-based masonry and glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124358, 2021.

WAN, Q., RAO, F., SONG, S., GARCÍA, R. E., ESTRELLA, R. M., PATINO, C. L., & ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45-52, 2017.

WU, H., ZUO, J., ZILLANTE, G., WANG, J., YUAN, H. Status quo and future directions of construction and demolition waste research: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118163, 2019.

YASERI, S., HAJIAGHAEI, G., MOHAMMADI, F., MAHDIKHANI, M., & FAROKHZAD, R. The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 534-545, 2017.

YE, T., XIAO, J., DUAN, Z., LI, S. Geopolymers made of recycled brick and concrete powder–A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127232, 2022.

YILDIRIM, G., KUL, A., ÖZÇELIKCI, E., ŞAHMARAN, M., ALDEMIR, A., FIGUEIRA, D. ASHOUR, A. Development of alkali-activated binders from recycled mixed masonry-originated waste. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101690, 2021.

ZAWRAH, M. F., BADR, H. A., KHATTAB, R. M., SADEK, H. E. H., SAWAN, S. A., EL-KHESHEN, A. Fabrication and characterization of non-foamed and foamed geopolymers from industrial waste clays. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 29320-29327, 2021.

ZAWRAH, M. F., Gado, R. A., Feltin, N., Ducourtieux, S., & Devoille, L. (Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 237-251, 2016.

Credit Author Statement

Wendel melo: Conceptualization, Methodology; Alan Ícaro Sousa Morais: Validation, Formal analysis; Leandro Josuel da Costa Santos: Writing - Review & Editing; Marcelo de Souza Picanço: Visualização; José Antônio da Silva Souza: Supervision; Alcebíades Negrão Macêdo: Investigation.

Declaration of interests

⊠The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

□The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: