

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

CRISTIAN JONATHAN FRANCO DE LIMA

**LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS À BASE DE METACAULIM, CINZA DE CASCA
DE ARROZ E FÍLER CALCÁRIO**

São Leopoldo

2024

CRISTIAN JONATHAN FRANCO DE LIMA

**LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS À BASE DE METACAULIM, CINZA DE CASCA
DE ARROZ E FÍLER CALCÁRIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2024

L732I Lima, Cristian Jonathan Franco de.
Ligantes álcali-ativados à base de metacaulim, cinza de casca de arroz e fíler calcário / por Cristian Jonathan Franco de Lima. – 2024.
139 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2024.
"Orientador: Dr. Mauricio Mancio".

1. Metacaulim. 2. Cinza de casca de arroz. 3. Fíler calcário. 4. Ligantes álcali-ativados. 5. Sustentabilidade. 6. Resistência. I. Título.

CDU: 666.9:620.1

CRISTIAN JONATHAN FRANCO DE LIMA

**LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS À BASE DE METACAULIM, CINZA DE CASCA
DE ARROZ E FÍLER CALCÁRIO**

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

Aprovado em 27 de Setembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Silva de Vargas - UFSM

Prof^a. Dr^a. Angélica Koppe - IPOG

Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski - UNISINOS

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus e aos meus amados e queridos Pais, Neiva e Clovis, que sempre tiveram Fé e através de todo seu amor e suor realizaram junto comigo este sonho, sem medir esforços para consolidação do meu saber. A minha avó Norci que sempre me apoiou em todos os momentos, servindo como fonte de inspiração em continuar buscando a concretização de todos os meus anseios.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a todos os meus familiares que sempre estiveram presentes e acompanharam de perto minha trajetória de vida e acadêmica.

A todos os meus amigos, que sempre me deram muita força durante essa caminhada e colaboraram para que este sonho se tornasse realidade de diversas formas, obrigado pela amizade verdadeira.

Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, amigos do Grupo de Pesquisa em Materiais de Construção (GMat), agradeço de coração por toda ajuda e por fazerem parte da formação do meu caráter profissional.

Agradeço de forma muito especial o Professor Dr. Mauricio Mancio, que me orientou nessa tese de Doutorado. Muito obrigado pela amizade e por ser uma grande referência na minha vida.

RESUMO

O aumento populacional demanda, dia após dia, por maior infraestrutura nas cidades, com mais residências, edifícios, rodovias e obras de arte especiais duráveis, tornando o concreto um dos materiais mais consumidos no mundo. Com isso, a produção de cimento Portland gera elevadas emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Diante da necessidade de reduzir essa pegada ambiental, os cimentos álcali-ativados vêm ganhando espaço em pesquisas e aplicações práticas, pois se baseiam em materiais naturais minimamente processados ou resíduos sólidos industriais, tendendo a propiciar reduções importantes nas emissões de carbono. O objetivo desta pesquisa é analisar as propriedades mecânicas e o surgimento de eflorescência em cimentos álcali-ativados produzidos a partir da utilização concomitante de metacaulim (MK), cinza de casca de arroz (CCA) e filer calcário (FC). As matérias-primas foram devidamente processadas e caracterizadas por meio de ensaios químicos e físicos e as misturas foram avaliadas através de ensaios para verificação de desempenho mecânico: resistência a compressão axial; durabilidade: formação de eflorescências; ensaios de Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX). Desenvolveram-se quatro misturas: 100% com precursor metacaulim, duas misturas binárias, uma com substituição de 20% por filer calcário e outra de 20% por cinza de casca de arroz, uma mistura ternária com substituição de 10% por filer calcário e 10% por cinza de casca de arroz, empregando-se como ativador químico solução de hidróxido de potássio (KOH). As misturas elaboradas não desenvolveram resistência à compressão axial elevada para utilização em concretos estruturais, sendo que as melhores médias foram da mistura binária de MK+CCA, seguida da mistura ternária com MK+CCA+FC. Em relação à formação de eflorescências os melhores resultados foram para a mistura binária de MK+FC e ternária de MK+CCA+FC, que não apresentaram degradação. Os ensaios e resultados de TG/DTG, DSC, FTIR e DRX confirmaram a formação de gel amorfo K-A-S-H, corroborando e auxiliando na análise e compreensão dos demais resultados e dados obtidos.

Palavras-chave: Metacaulim; Cinza de Casca de Arroz; Fíler Calcário; Ligantes Álcali-ativados; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The increasing population demand, day after day, for greater infrastructure in cities, with more homes, buildings, highways and special works of art, makes concrete one of the most consumed materials in the world. As a result, the production of Portland cement generates high carbon dioxide emissions into the atmosphere. Faced with the need to reduce this environmental footprint, alkali-activated cements have been gaining ground in research and practical applications, as they are based on minimally processed natural materials or industrial solid waste, tending to provide important reductions in carbon emissions. The objective of this research is to analyze the mechanical properties and the appearance of efflorescence in alkali-activated cements produced from the concomitant use of metakaolin (MK), rice husk ash (CCA) and limestone filler (FC). The raw materials were properly processed and defined through chemical and physical tests and the mixtures were evaluated through tests to verify mechanical performance: resistance to axial revision; durability: flower formation; Thermogravimetry (TG/DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). Four mixtures were developed: 100% with metakaolin precursor, two binary mixtures, one with 20% replacement by limestone filler and the other 20% by rice husk ash, a ternary mixture with 10% replacement by limestone filler and 10% by rice husk ash, using potassium hydroxide (KOH) solution as a chemical activator. The mixtures prepared did not develop resistance to high axial compression for use in structural concretes, with the best averages being the binary mixture of MK+CCA, followed by the ternary mixture with MK+CCA+FC. Regarding the formation of efflorescence, the best results were for the binary mixture of MK+FC and ternary mixture of MK+CCA+FC, which did not show degradation. The TG/DTG, DSC, FTIR and XRD tests and results confirmed the formation of the K-A-S-H amorphous gel, corroborating and assisting in the analysis and understanding of the other results and data obtained.

Keywords: Metakaolin; Rice Husk Ash; Limestone Filler; Alkali-activated binders; Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Classificação dos materiais álcali-ativados | 21 |
| Figura 2 – Produtos formados durante a álcali-ativação em diferentes sistemas | 22 |
| Figura 3 – Universidade de Queensland | 24 |
| Figura 4 – Aeroporto de Brisbane West Wellcamp | 24 |
| Figura 5 – Hidratação do cimento Portland e cimento geopolimérico | 26 |
| Figura 6 – Esquema dos processos e mecanismos de (geo)polimerização..... | 27 |
| Figura 7 – Produtos resultantes da álcali-ativação | 31 |
| Figura 8 – Estrutura cristalina: (a) ilita (b) montmorilonita e (c) caulinita..... | 33 |
| Figura 9 – Curvas representativas de análise térmica diferencial | 34 |
| Figura 10 – Correlação entre temperatura de queima e índice de amorfismo da CCA | 37 |
| Figura 11 – Solubilidade e quantidade de sílica dissolvida em escória x pH | 40 |
| Figura 12 – Mecanismo de ocorrência da eflorescência | 49 |
| Figura 13 – Fluxograma do programa experimental..... | 53 |
| Figura 14 – TG/DTG da argila in natura e do metacaulim (800°C)..... | 55 |
| Figura 15 – Gráfico TG/DTG da MK, CCA e FC..... | 56 |
| Figura 16 – Gráfico DRX da MK, CCA e FC..... | 56 |
| Figura 17 – Granulometria à laser dos materiais (MK, CCA e FC)..... | 59 |
| Figura 18 – Formas utilizadas, aspecto e armazenamento de materiais pré mistura e consistência pós mistura e moldagem..... | 61 |
| Figura 19 – Gráfico TG/DTG para mistura MK em diferentes idades..... | 65 |
| Figura 20 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+FC em diferentes idades..... | 66 |
| Figura 21 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+CCA em diferentes idades..... | 66 |
| Figura 22 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades | 67 |
| Figura 23 – Gráfico DSC para mistura MK em diferentes idades..... | 70 |
| Figura 24 – Gráfico DSC para mistura MK+FC em diferentes idades..... | 70 |
| Figura 25 – Gráfico DSC para mistura MK+CCA em diferentes idades | 71 |
| Figura 26 – Gráfico DSC para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades | 71 |
| Figura 27 – Gráfico FTIR para mistura MK em diferentes idades | 73 |
| Figura 28 – Gráfico FTIR para mistura MK+FC em diferentes idades | 74 |
| Figura 29 – Gráfico FTIR para mistura MK+CCA em diferentes idades..... | 74 |
| Figura 30 – Gráfico FTIR para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades..... | 75 |
| Figura 31 – Espectros de FTIR: a) para os géis; b) da mistura C-A-S-H + N-A-S-H. 78 | |
| Figura 32 – Gráfico FTIR para todas as mistura em 3 dias | 79 |
| Figura 33 – Gráfico DRX para mistura MK em diferentes idades..... | 81 |
| Figura 34 – Gráfico DRX para mistura MK+FC em diferentes idades..... | 81 |
| Figura 35 – Gráfico DRX para mistura MK+CCA em diferentes idades | 82 |
| Figura 36 – Gráfico DRX para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades | 82 |
| Figura 37 – Resistência à Compressão Axial das misturas aos 3, 7, 28 e 91 dias ... | 86 |
| Figura 38 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK | 90 |
| Figura 39 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+FC | 90 |
| Figura 40 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+CCA..... | 91 |
| Figura 41 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+CCA+FC... 91 | |
| Figura 42 – Aspecto visual dos corpos de prova para formação de eflorescências.. | 98 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Classificação dos cimentos geopoliméricos e estrutura tetraédrica | 29 |
| Tabela 2– Razões molares para dosagem de geopolímeros | 30 |
| Tabela 3 – Diferentes proporções molares verificadas na literatura..... | 30 |
| Tabela 4 – Revisão sobre cimentos álcali-ativados com diferentes precursores | 46 |
| Tabela 5 – Composição físico-química dos materiais | 58 |
| Tabela 6 – Traços em massa para cada mistura de cimento álcali-ativado. | 60 |
| Tabela 7 – Resumo dos picos/vales do ensaio TG/DTG das amostras | 69 |
| Tabela 8 – Resumo das bandas do ensaio FTIR das amostras..... | 80 |
| Tabela 9 – ANOVA relacionando MK x MK+FC. | 95 |
| Tabela 10 – ANOVA relacionando MK x MK+CCA. | 95 |
| Tabela 11 – ANOVA relacionando MK x MK+CCA+FC..... | 96 |
| Tabela 12 – ANOVA relacionando de modo global idades de ensaios. | 96 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| AGRADECIMENTOS | 6 |
| RESUMO | 7 |
| ABSTRACT | 8 |
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA..... | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 17 |
| 1.2.1 Objetivo Geral | 17 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 1.3 DELIMITAÇÃO E ORIGINALIDADE DO TEMA..... | 18 |
| 1.4 ESTRUTURA DA TESE..... | 18 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO | 20 |
| 2.1 CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS | 20 |
| 2.1.1 Sistemas com baixo teor de cálcio | 25 |
| 2.1.2 Sistemas com alto teor de cálcio | 30 |
| 2.2 MATERIAIS PRECURSORES PARA LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS | 32 |
| 2.2.1 ARGILAS CALCINADAS | 32 |
| 2.2.2 Cinza de Casca de Arroz | 36 |
| 2.2.3 Fíler Calcário | 38 |
| 2.3 ATIVADORES ALCALINOS..... | 39 |
| 2.3.1 Cinza de Casca de Arroz como Fonte Complementar de Sílica Amorfa | 42 |
| 2.4 CURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E MINERALOGIA DOS MAA's | 45 |
| 2.5 FORMAÇÃO DE EFLORESCÊNCIAS | 48 |
| 3. PROGRAMA EXPERIMENTAL | 52 |
| 3.1 PLANEJAMENTO | 52 |
| 3.2 FATORES DE PESQUISA..... | 53 |
| 3.2.1 Fatores Independentes (Fixos) | 53 |
| 3.2.2 Fatores Intervenientes (Controle) | 54 |
| 3.2.3 Fatores Dependentes (Resposta) | 54 |
| 3.3 ETAPA I – SELEÇÃO E PROCESSAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS | 54 |
| 3.3.1 Calcinação | 54 |
| 3.3.2 Moagem e Peneiramento | 55 |
| 3.4 ETAPA II – CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS..... | 56 |
| 3.4.1 Caracterização Mineralógica e Térmica | 56 |
| 3.4.2 Determinação de Propriedades Físicas e Químicas | 58 |
| 3.5 ETAPA III – DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES | 59 |
| 3.6 ETAPA IV – PRODUÇÃO DE PASTAS E ANÁLISES | 60 |
| 3.6.1 Análises Térmicas | 62 |
| 3.6.2 Análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 62 |
| 3.6.3 Análises de Difração de Raios X – DRX | 62 |
| 3.6.4 Análises de Desempenho Mecânico | 63 |
| 3.6.5 Análises de Formação de Eflorescências | 63 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 64 |
| 4.1 ANÁLISES TÉRMICAS..... | 64 |
| 4.1.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) | 65 |

| | |
|---|------------|
| 4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR | 72 |
| 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX | 80 |
| 4.4 DESEMPENHO MECÂNICO | 86 |
| 4.4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL | 86 |
| 4.4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA | 95 |
| 4.5 ANÁLISE DE DURABILIDADE | 97 |
| 4.5.1 FORMAÇÃO DE EFLORESCÊNCIAS | 97 |
| 5. CONCLUSÃO | 104 |
| 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 104 |
| 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 107 |
| REFERÊNCIAS | 109 |

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o relatório desenvolvido pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), divulgado no ano de 2023, evidenciou-se que o fenômeno das mudanças climáticas tem como a principal causa as ações humanas, em especial devido às crescentes emissões de gases na atmosfera, como por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O). No Brasil, os últimos dados a respeito das emissões de gases danosos, compreendendo o período entre os anos 1990 e 2023, apontaram o aumento das emissões brutas de gases de efeito estufa do Brasil de 9,0% em relação ao ano de 1990, ou seja, o país lançou na atmosfera aproximadamente 2,30 bilhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente, contra 2,11 bilhões em 1990 (SEEG, 2023).

Verifica-se que segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2023), o Brasil atingiu um consumo de cimento per capita de 287 kg/hab/ano e um consumo aparente de aproximadamente 62,2 milhões de toneladas de cimento no ano de 2023. Isso significa um acréscimo de 8,5 milhões de toneladas em relação a 2017. Mundialmente, estima-se que a produção de cimento Portland se aproximou de 4,4 Gt em 2021 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Para produzir 1,0 tonelada de cimento Portland é necessária aproximadamente 1,5 tonelada de matérias-primas, sendo que para cada 1,0Kg de clínquer é emitido aproximadamente entre 0,8 a 1,0Kg de CO_2 na atmosfera, de tal maneira que sua fabricação é atualmente responsável por 8 a 9% das emissões antrópicas globais de CO_2 , principal causador do efeito estufa. (MONTEIRO et al., 2017; FARHAN et al., 2020). Nota-se ainda que a produção do cimento consome grandes quantidades de energia e de recursos naturais não renováveis.

Uwasu et al. (2014) observam que, apesar de o cimento ser uma necessidade para o desenvolvimento econômico dos países, os processos envolvidos em sua produção, que vão desde a exploração e transporte das matérias-primas das jazidas de argila e calcário, até a produção do clínquer em fornos de altas temperaturas, geram um impacto ambiental muito grande. Conforme Blankendaal et al. (2014), além das emissões globais, as preocupações com os danos ambientais e com a destruição do equilíbrio ecológico se tornam cada vez mais graves.

Para Vargas e Halog (2015), em vista desse cenário preocupante, tem havido uma maior sensibilização das partes interessadas (indústrias, governos e sociedade) em desenvolver novas práticas industriais mais sustentáveis, de modo a reduzir a exploração de recursos naturais, reutilizar os recursos disponíveis e reduzir a emissão de poluentes, promovendo assim um menor impacto ambiental na produção de insumos. Nesse sentido, a indústria cimenteira tem enfrentado pressão significativa e novos desafios, bem como obrigatórias atualizações em tecnologia de processamento.

Dentre os materiais de menor impacto ambiental que pode substituir o cimento Portland, encontram-se os materiais álcali-ativados (MAA's). Os MMA's incluem os geopolímeros e polímeros inorgânicos, nos quais consistem em uma reação entre precursores de aluminossilicato (cinzas volantes, escórias metalúrgicas e argilas calcinadas) e uma solução alcalina (PROVIS, 2018; DAS et al., 2022). Provis e Bernal (2014) relataram que o uso dos materiais álcali-ativados pode favorecer para a redução das emissões de dióxido de carbono e que as suas propriedades são semelhantes ou superiores se comparados aos ligantes à base de cimento Portland, dependendo do teor da mistura conforme Nodehi et al. (2022). Porém, esses conhecidos materiais como precursores são quase totalmente utilizados na indústria do cimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018), necessitando assim de maiores investigações de outros resíduos industriais para a sua adequação como precursores alternativos, como potencializar a utilização da cinza de casca de arroz e fomentar investigações com o fíler calcário.

Em vista disto, procura-se destacar nesta pesquisa a valorização de argilas calcinadas, cinza de casca arroz e fíler calcário, sem e com emprego concomitante, na concepção de novos cimentos álcali-ativados quanto às observações de propriedades mecânicas e durabilidade ao surgimento de eflorescências.

1.1 JUSTIFICATIVA

O relatório da ONU, Perspectivas da População Mundial 2024 (ONU, 2024), relata que a população está em constante crescimento, com tendência de aumentar em aproximadamente 18% até o ano de 2050 e 27% até o ano de 2080 em relação aos 8,2 bilhões de habitantes de 2024, ou seja, atingindo aproximadamente a marca de 9,7 bilhões e 10,4 bilhões de habitantes, respectivamente. Este ciclo de

crescimento cada vez mais resultará em problemas ambientais, como o aquecimento global, poluição do ar, da água e dos solos, destruição de ecossistemas e esgotamento de recursos naturais, tendo como consequência uma obrigatória mudança na maneira de consumo e reaproveitamento de matérias-primas naturais e resíduos, por exemplo.

A construção civil se destaca, neste cenário, devido ao grande consumo de concreto, conseqüentemente de agregados naturais e em especial, de cimento Portland. Em materiais cimentícios, redução do teor de clínquer incorporado propicia a diminuição dos gases do efeito estufa causados pela produção de cimento (PONTIKES; ANGELOPOULOS, 2013; PAIVA, 2016; JOHN et al., 2018). Todavia, pesquisas recentes vêm estudando a produção de cimentos álcali-ativados que são menos agressivos ao meio ambiente (zero clínquer) devido às baixas emissões de carbono, obtidos a partir de coprodutos industriais, agroindustriais e materiais ricos em sílica e alumina (SINGH; MIDDENDORF, 2020).

O Brasil é um grande produtor mundial de arroz, conseqüentemente de cinza de casca de arroz (CCA), tendo como celeiro de produção o estado do Rio Grande do Sul. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2024), a produção de arroz no território brasileiro na safra 2023/2024 foi de aproximadamente 10,59 milhões de toneladas, sendo 7,16 toneladas (67,6%) produzidas em solo gaúcho.

Após o beneficiamento do arroz se obtém, além do alimento, a casca de arroz que quando queimada, sob condições controladas de temperatura, possui estruturas amorfa. A composição química e mineralógica desse material depende da sua origem e do processo de produção, com os quais afetam diretamente no bom desempenho pozolânico devido à sua alta área superficial e natureza amorfa (ASTM C618, 2005; JITTIN et al., 2020).

As argilas e o calcário são materiais relativamente fáceis de obter. O metacaulim foi o primeiro material utilizado para síntese de álcali-ativados classificados como geopolímeros (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007; DAVIDOVITS, 1989), sendo oriundo da calcinação de variados tipos de argilas, como as caulínicas e os caulins de alta pureza. Enquanto as rochas calcárias são, entre as rochas sedimentares, as mais abundantes na crosta terrestre, são encontradas com mais frequência entre as latitudes 30°N e 30°S, nas Américas, Europa, Índia, Rússia, Japão, entre outras regiões (WORLDDATLAS, 2017).

Slaty et al. (2013) ressaltam que o dióxido de carbono produzido durante a calcinação dos minerais argilosos é bem menor do que o obtido do calcário, pois a calcinação da argila envolve um processo de desidroxilação e não um processo de descarbonatação. Cerca de 30% do CO₂ liberado na produção de cimento Portland vem da queima de combustíveis fósseis para a clínquerização, enquanto os 70% restantes são resultado da descarbonatação do calcário (NONAT, 2014). Além do mais, a utilização combinada de argila calcinada e de calcário produz efeito sinérgico, potencializando assim o desempenho dos materiais produzidos (MEHDIPOUR et al., 2017; MEDJIGBODO et al., 2018; SCRIVENER et al., 2018).

Alguns estudos sobre MAA's somente com metacaulim e fíler calcário como precursores concentraram-se principalmente em observações microestruturais, mineralógicas e de propriedades mecânicas (CWIRZEN et al., 2014; ABOULAYT et al., 2017; RAKHIMOVA et al., 2018). Aboulayt et al. (2017) afirmaram que a atuação da incorporação de 10% de fíler foi inativa, melhorando a microestrutura dos ligantes sem promover a produção de novas fases cristalinas e melhora a resistência mecânica em até 20 MPa. Ao contrário, Cwirzen et al. (2014) e Rakhimova et al. (2018) afirmaram que o fíler liberou íons cálcio para a formação de fases de carboaluminato de cálcio e possivelmente, (alumino)-silicato de cálcio hidratado (C-(A)-S-H), proporcionando resistências de 7 MPa a 39 MPa com 50% de fíler.

Como visto acima, as opiniões são divergentes e podem estar relacionadas à variedade de composições químicas, finura e proporção dos precursores, presença de fases amorfas, reatividade dos precursores, método de cura, idade de cura, concentração do ativador e principalmente, dificuldade de identificar os produtos formados por difração de raios-X. Diante disso, um conhecimento mais detalhado da ação combinada de três materiais potencializadores de propriedades mecânicas em cimentos álcali-ativados ainda é desconhecido, uma vez que diferentes propriedades físicas e químicas concomitantes influenciam diretamente nas características desses ligantes.

Geralmente, a cura preferida é sob temperatura ambiente, porém para se obter uma otimização nas proporções de ativador(es) e ao mesmo tempo, alcançar propriedades adequadas no estado endurecido, diferentes tipos de cura específicos têm sido utilizados. Observam-se como sistemas de cura os ambientes térmicos (a vapor, autoclave ou forno), imersão em água, sob alta umidade, em estufa e até por micro-ondas (CHINDAPRASIRT et al., 2013; EL-FEKY et al., 2020). Caso o regime

de cura seja inadequado, pode ocasionar problemas físico-mecânicos e de durabilidade, como menor taxa de ganho de resistência, carbonatação, alta retração e eflorescência (BERNAL et al., 2012; LIEW et al., 2017; ZHU et al., 2018; MASTALI et al., 2018; SHI et al., 2020; OEY et al., 2020; WANG; NOGUCHI, 2020; WANG et al., 2020).

Pesquisas a respeito de sustentabilidade na construção civil são de grande valia, tornando-se importantes iniciativas que enfatizam a valorização e reaproveitamento de resíduos agrícolas e/ou industriais, tornando o passivo ambiental em uma solução viável ao produzir um material de bom desempenho. Em virtude do contexto apresentado e visando a aplicação conjunta de diferentes materiais na produção de cimentos álcali-ativados de reduzido impacto ambiental, este estudo pretende contribuir com a sociedade trazendo benefícios ao meio ambiente através de conhecimentos teóricos e práticos aplicados, visto a necessidade de beneficiamento dos resíduos a serem utilizados e de mais investigações para os avanços nesse tema.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral dessa pesquisa é avaliar a utilização concomitante de metacaulim, cinza de casca de arroz e fíler calcário na produção de ligantes álcali-ativados sob uma perspectiva das propriedades mecânicas e durabilidade.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Analisar a viabilidade da produção de ligantes álcali-ativados com a utilização de argila calcinada, cinza de casca de arroz e fíler calcário em temperatura ambiente;
- b) Avaliar a taxa de evolução de resistência à compressão devido a efeitos químicos e físicos dos ligantes álcali-ativados com substituição parcial do metacaulim por cinza de casca de arroz e fíler calcário em misturas binárias e ternárias;

c) Avaliar a influência dos diferentes precursores e das formulações no que diz respeito à incidência de eflorescências (por meio de análise visual), especialmente, utilização de filler calcário nas misturas em relação à mitigação das mesmas;

d) Avaliar a influência da utilização de cinza de casca de arroz nas diferentes formulações de misturas objetivando-se uma fonte complementar de sílica amorfa.

1.3 DELIMITAÇÃO E ORIGINALIDADE DO TEMA

A originalidade do tema proposto situa-se no fato de que poucos estudos abordam, em particular, o desenvolvimento e avaliação de um ligante álcali-ativado sem a necessidade da utilização de cura térmica para o desenvolvimento de resistências mecânicas adequadas, sem a incorporação de grandes quantidades de ativadores alcalinos de alto custo e utilizando diferentes materiais precursores como fontes de sílica, alumina e cálcio. De tal maneira, busca-se ainda avaliar a formação de eflorescências.

Assim, propõe-se o estudo no desenvolvimento de ligantes álcali-ativados, produzidos a partir de misturas binárias e ternárias de metacaulim, cinza de casca de arroz e filler calcário, avaliando diferentes propriedades ao longo do tempo. Busca-se esclarecer as incertezas relacionadas ao seu processo de produção, de cura para o alcance da resistência adequada, utilização concomitante de diferentes materiais como precursores e possíveis motivações para a perda ou ganho de resistência mecânica ao longo do tempo desses ligantes.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese organiza-se em cinco capítulos. No primeiro capítulo é abordada a introdução e a justificativa para o desenvolvimento e avaliação das propriedades mecânicas, químicas e mineralógicas dos cimentos álcali-ativados, bem como, os objetivos gerais e específicos e originalidade do tema proposto.

O segundo capítulo abrange a revisão bibliográfica, trazendo um panorama a respeito da temática de sustentabilidade, destacando os vários aspectos relevantes a respeito da interação meio ambiente/cimento e a utilização concomitante de resíduos sólidos com materiais reativos e filler na produção de novos cimentos. Ainda aborda a respeito das propriedades mecânicas dos cimentos geopoliméricos, com ênfase nos processos de endurecimento e mecanismos de ganho de resistência.

O terceiro capítulo apresenta o programa experimental, onde são descritas as variáveis de estudo, os insumos utilizados e os procedimentos de ensaios realizados.

Os resultados das análises experimentais são apresentados, analisados e discutidos no capítulo quatro e por fim, as considerações finais são abordadas no quinto capítulo, sintetizando as principais contribuições desses estudos baseados nas análises e teorias descritas nos capítulos anteriores.

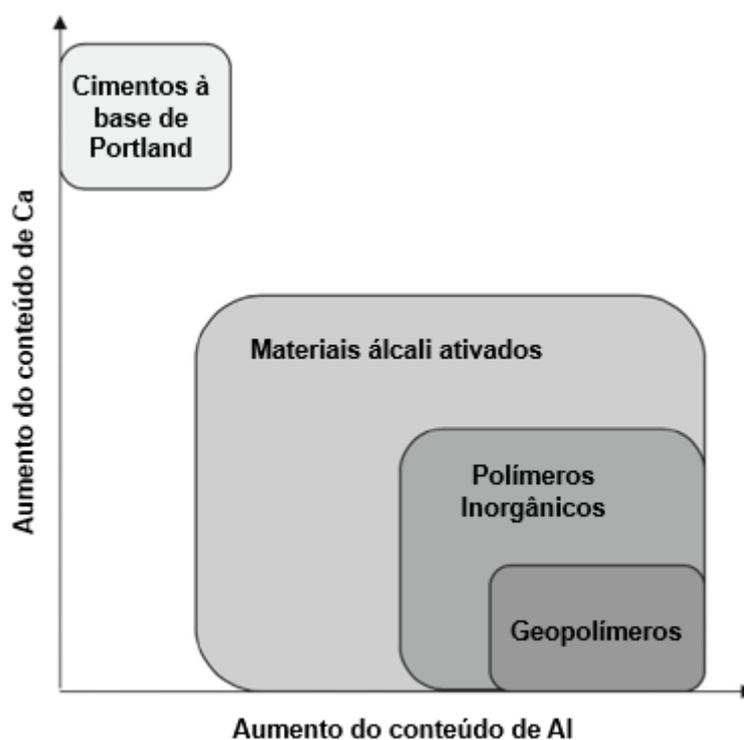
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS

Historicamente, o mecanismo de reação a partir de um ativador alcalino com um precursor à base de aluminossilicatos foi investigado por Kuhl por volta de 1908, sendo denominado e patenteado como “cimento de escória” (KUHL, 1930). Em seguida, na década de 1940, estudos realizados por Purdon mostraram que os cimentos álcali-ativados a partir diferentes tipos de escórias sob ativação somente de hidróxido de sódio são mais adequados para fins em pré-moldados (PURDON, 1935). Glukhovsky (1959) investigou a possibilidade de produzir materiais usando aluminossilicatos com nenhum ou baixo teor de cálcio. Após essas pesquisas iniciais sobre MAA's, Davidovits patenteou um conjunto de ligantes de aluminossilicatos ativados por álcalis em meados de 1980, nomeando-os como geopolímeros (DAVIDOVITS; MORRIS, 1990). O prefixo “geo” é devido à sua similaridade com materiais geológicos e “polímero” por ser baseado na química dos aluminossilicatos, por meio dos quais surgiram os polissialatos, com abreviatura de silício-oxo-aluminato (BUCHWALD et al., 2005; SANTA, 2012).

Conforme Samarakoon et al. (2019), dentro do grupo dos ligantes álcali-ativados se encontra o subgrupo dos geopolímeros. Se diferenciam por uma série de reações e produtos finais desenvolvidos, variando de acordo com a composição do precursor e da concentração da solução alcalina. A classificação dos diferentes conjuntos que compõem os materiais álcali-ativados visualiza-se na Figura 1.

Figura 1 – Classificação dos materiais álcali-ativados



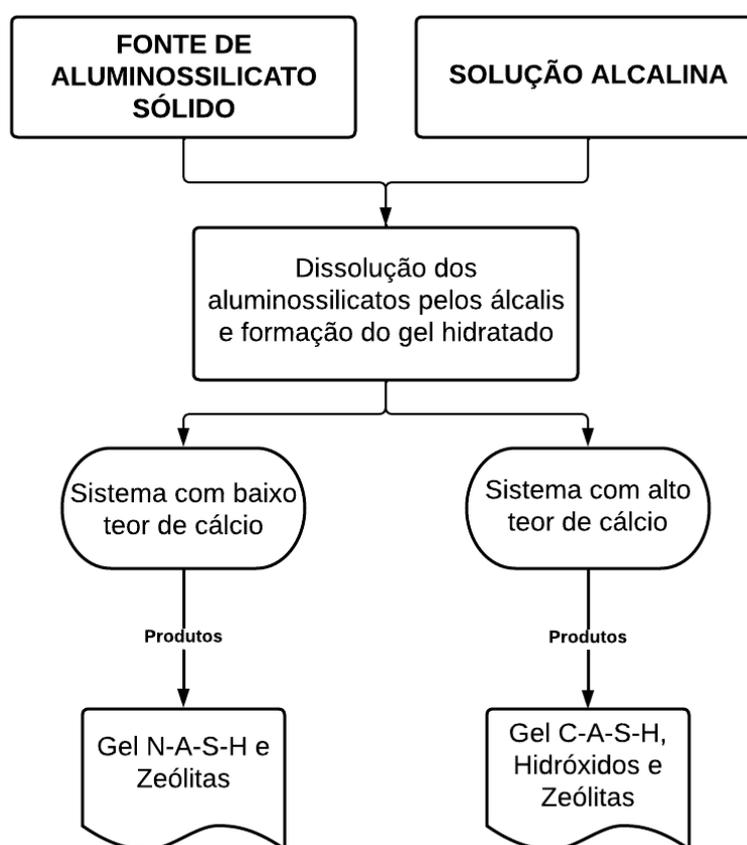
Fonte: Adaptado de Van Deventer et al. (2010)

No caso dos MAA's, o precursor é constituído basicamente por silício (Si), alumínio (Al) e altas quantidades de cálcio (Ca), como a escória de alto forno e a escória de aciaria. Além disso, requerem baixa ou média concentração de ativador para sua síntese (PALOMO et al., 1999). Os produtos formados entre as escórias ricas em cálcio e os ativadores alcalinos são geralmente o gel de silicato de alumínio e sódio hidratado (N(K)-A-S-H, onde N ou K representam o cátion alcalino) e o gel de silicato de alumínio e cálcio hidratado (C-A-S-H). Este último produto possui uma estrutura semelhante ao gel da hidratação do cimento Portland (C-S-H), mas com um menor teor de cálcio e mais substituições de alumínio em conjuntos tetraédricos (PROVIS; BERNAL, 2014).

Por outro lado, os geopolímeros consistem em aluminossilicatos tridimensionais sintetizados por uma solução alcalina de alta concentração. Como precursores, são utilizados materiais ricos em Si e Al (amorfo), com nenhum ou baixo teor de cálcio, como argilas calcinadas e cinzas volantes (PALOMO et al., 1999). O produto resultante da geopolimerização é estruturas tridimensionais de sílico-aluminatos (N-A-S-H).

A Figura 2 apresenta uma síntese dos produtos formados a partir da mistura de um material precursor rico em aluminossilicato com uma solução alcalina. Esse processo depende, principalmente, da composição química do precursor. O processo de reação, com baixo ou alto teor de cálcio do precursor, iniciará pela dissolução e a liberação dos íons Al, Si e Ca (se presente) na solução. Esses íons reagem e se reorientam em um conjunto de aglomerantes. Ao passar do tempo, os produtos resultantes formam a microestrutura do ligante, refinando e/ou preenchendo os poros, produzindo um produto endurecido com propriedades e desempenhos adequados para diversas aplicações (PROVIS; VAN DEVENTER, 2019).

Figura 2 – Produtos formados durante a álcali-ativação em diferentes sistemas



Fonte: Autor (2023).

Turner e Collins (2013) estimam uma redução de 26-45% na emissão de CO₂ na produção de cimentos álcali-ativados quando comparados ao cimento Portland, principalmente pela circunstância de não dependerem da decomposição do carbonato de cálcio. Além do mais, esses ligantes podem ser desenvolvidos a

partir de subprodutos industriais ou outros materiais ricos em aluminossilicatos, admitindo em sua composição mineral materiais que não apresentem grau de pureza e homogeneidade elevada, reduzindo assim gastos energéticos e custo competitivo (MCLELLAN et al., 2011; SUKMAK; HORPIBULSUK; SHE, 2013; LI et al., 2019). No entanto, torna-se importante destacar que somente é possível ter o viés sustentável da produção e uso desse ligantes se a cadeia produtiva e o design das formulações forem desenvolvidos criteriosamente. Caso contrário, os produtos álcali-ativados podem ter emissões maiores do que os materiais à base de cimento Portland (PROVIS, 2014).

Os MAA's possuem uma ampla variedade de aplicações que incluem: resistência ao fogo, isolante térmico, ladrilhos de cerâmica de baixa energia, refratários, materiais para aplicações médicas (biotecnologia), indústria de fundição, compósitos de alta tecnologia para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resina de alta tecnologia, contenção de resíduos radioativos e tóxicos, entre outros (TCHAKOUTÉ et al., 2016; KAMSEU et al., 2017; DAVIDOVITS, 2017).

De acordo com Longhi (2015), em vários locais do mundo é feita a comercialização dessa tecnologia através de diferentes marcas, onde cada local tem sua dosagem e materiais específicos. No Brasil, essa comercialização é realizada pela empresa *Wincret Designer Concrete Products Ltda* (Geo-Pol), que produz blocos pré-moldados, peças arquitetônicas e recuperações de pavimentos. A recuperação do pavimento do aeroporto de Guarulhos em São Paulo se destaca entre as obras realizadas pela empresa mencionada.

Em 2013, a Universidade de Queensland na Austrália inaugurou uma edificação contendo painéis pré-moldados de concreto geopolimérico (Figura 3). Com a finalidade de atender elevados níveis de sustentabilidade e ser um novo conceito de edificação, a nova estrutura proporcionou uma redução de até oito toneladas de CO₂ por 10 toneladas de concreto tradicional (FUTURARC, 2013; PROVIS, 2018).

Figura 3 – Universidade de Queensland



Fonte: ARUP (2013)

Em 2014, também na Austrália, foi inaugurado o aeroporto Brisbane West Wellcamp (Figura 4), pela empresa Wagner EFC, onde foram utilizados mais de 30 mil metros cúbicos de concreto geopolimérico, possibilitando a redução de 6,6 mil toneladas de emissão de CO₂ (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2014).

Figura 4 – Aeroporto de Brisbane West Wellcamp



Fonte: Geopolymer Institute (2014)

De acordo com Provis e Bernal (2014), os cimentos geopoliméricos apresentam características específicas que são determinantes em sua utilização:

- a)** elevada resistência mecânica;
- b)** baixa emissão de CO₂;
- c)** boa resistência à abrasão;
- d)** resistência a altas temperaturas e nenhuma emissão de vapores tóxicos quando aquecido;
- e)** alto nível de resistência à ataques químicos;
- f)** não sujeito a reações álcali-agregado;
- g)** baixa condutividade térmica e retração;

- h) forte adesão em superfícies metálicas e não metálicas;
- i) baixa permeabilidade a fluidos e íons cloreto;
- j) baixo custo;
- k) não origina fenômenos de carbonatação;
- l) utilização de resíduos sólidos industriais como matéria prima.

Ainda, de acordo com Provis e Bernal (2014), para que a maioria das propriedades listadas seja atingida, é fundamental um adequado dimensionamento dos materiais com uma baixa proporção de água/aglutinante. Porém, uma única formulação não pode ser desenvolvida em todas essas áreas, onde a escolha do material deve ser adaptada para a aplicação a que será utilizado.

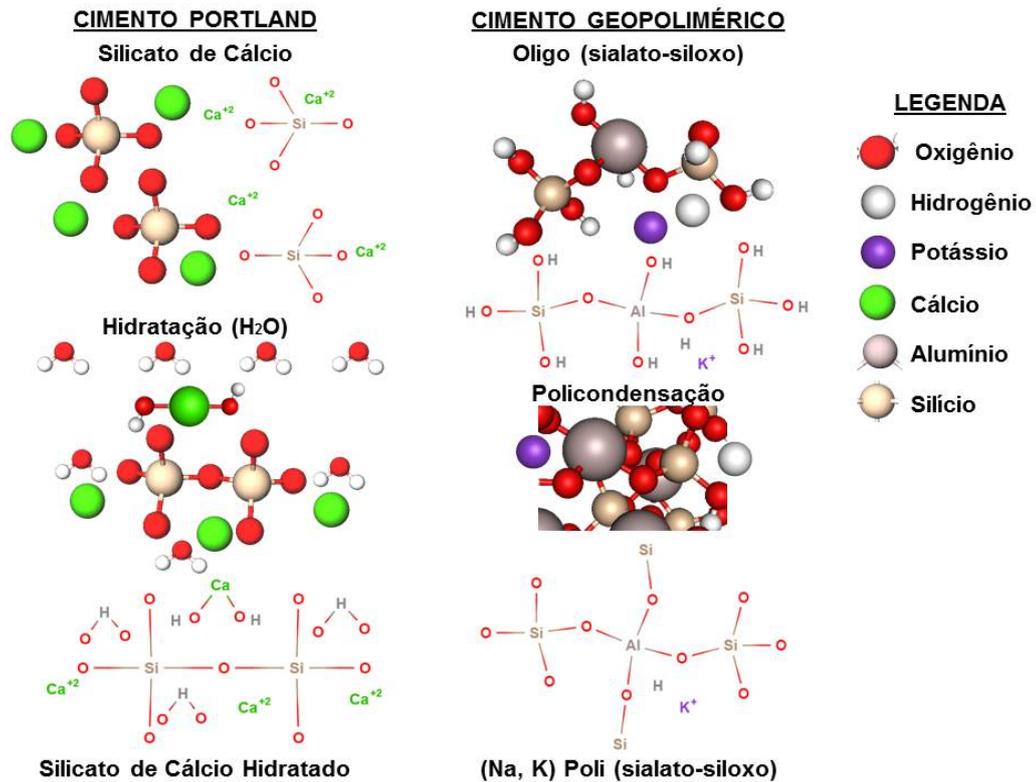
Segundo Cascaes (2016), o avanço desses ligantes ocorre em duas direções. A primeira é voltada para o desenvolvimento de materiais de baixo custo e grande consumo, como na construção civil, sendo utilizados como matéria prima, como escórias, metacaulim, cinzas volantes e aluminossilicatos em razão molar Si/Al de 1 a 3. Já a segunda direção é destinada principalmente para o desenvolvimento de materiais mais refinados, onde a razão molar Si/Al é maior (> 20:1).

2.1.1 Sistemas com baixo teor de cálcio

A formação principal em sistemas geopoliméricos é um gel de aluminossilicato, caracterizado por uma estrutura tridimensional com desordem de médio e longo alcance que o torna amorfo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005). Porém, possui uma ordem estrutural de curto alcance que influencia nas propriedades no estado endurecido do ligante (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003). A estrutura molecular desse gel pode ser descrita como uma rede tridimensional formada por tetraedros de silicatos e aluminatos interconectados por átomos de oxigênio, com íons alcalinos balanceando a carga (DUXSON et al., 2005; CRIADO et al., 2008).

A polimerização é definida como um conjunto de reações na qual moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar (DAVIDOVITS, 1991), formando aluminossilicato hidratado conforme a Figura 5.

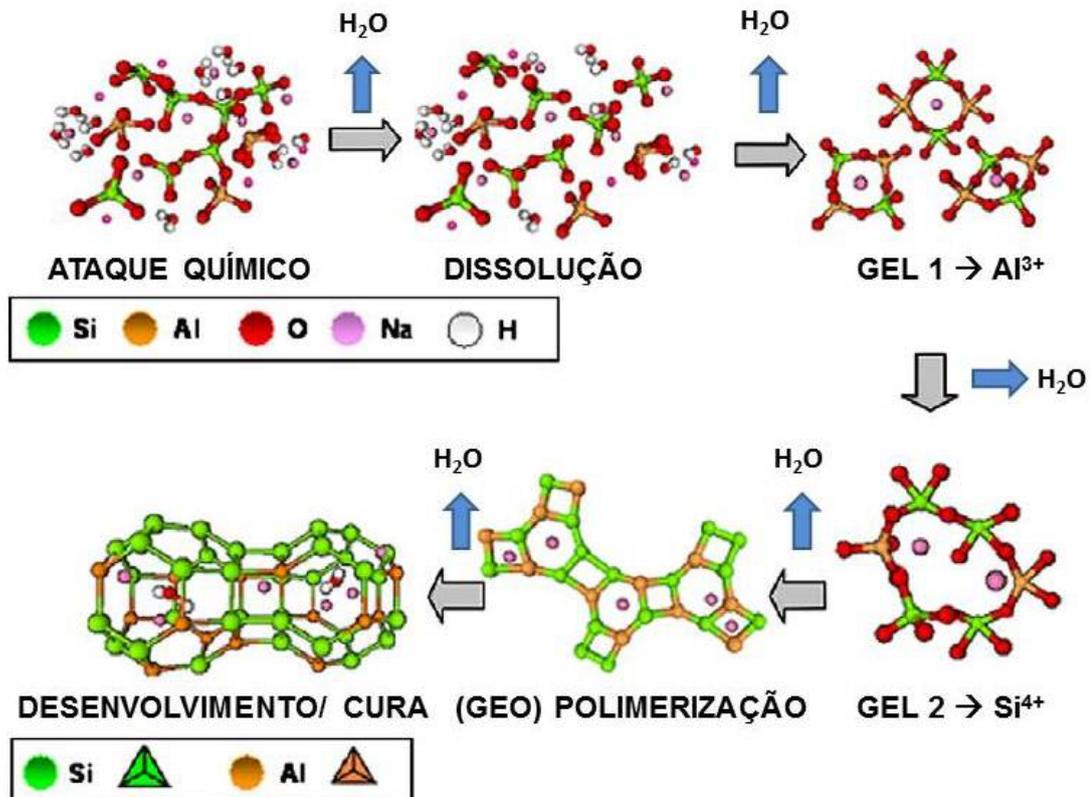
Figura 5 – Hidratação do cimento Portland e cimento geopolimérico



Fonte: Adaptado de Davidovits (2013)

Davidovits (1991) complementa que a geopolimerização é um fenômeno exotérmico produto da policondensação de monômeros hipotéticos, os ortossilatos, visto que, inicialmente o contato entre as partículas sólidas e a solução alcalina gera um componente amorfo destas partículas, que libera aluminatos e silicatos como monômeros. Na sequência os monômeros reagem entre si formando dímeros, os dímeros reagem com monômeros formando trímeros, e assim sucessivamente, conforme ilustrado na Figura 6. Até o momento em que a solução atinge a saturação formando um gel de aluminossilicato rico em alumínio denominado Gel 1, posteriormente ocorrendo a dissolução dos íons de 'Si', ou seja, formação do Gel 2.

Figura 6 – Esquema dos processos e mecanismos de (geo)polimerização.



Fonte: Adaptado de Shi et al. (2011)

Segundo Khale e Chaudhary (2007), o principal elemento constituinte da estrutura geopolimérica é a estrutura Al-O-Si. Nos últimos anos, várias técnicas de modelagem e experimentais têm sido utilizadas no que diz respeito ao estudo do processo de geopolimerização da metacaulinita, sendo que de acordo com os resultados de FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) e MAS-NMR (*magic angle spinning nuclear magnetic resonance*) publicados por Fernández-Jiménez et al (2005), existe um modelo para entender a evolução microestrutural das moléculas geopoliméricas, sintetizando este processo em quatro estágios:

Primeiro estágio: dissolução de um aluminossilicato em uma solução alcalina ($pH > 10$), resultando na liberação de silicato e aluminato, ou seja, o alumínio com coordenação de 5 e 6 passa a ter coordenação 4 (DUXSON et al., 2005). Logo, a liberação inicial do alumínio é mais rápida que a liberação do silício, e isto se deve às camadas adicionais de Al ao comparar com as camadas de Si (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Ainda a dissolução depende da concentração da solução ativadora, do metal alcalino na solução, da velocidade de agitação, do tempo e da composição do material precursor, contudo, dentre esses fatores, os mais

importantes são a concentração da solução ativadora e a composição química do precursor geopolimérico (XU, 2002; NAZARI; SANJAYAN, 2017);

Segundo estágio: formação de aluminossilicatos de oligômeros devido a interações entre as pequenas espécies dissolvidas (desconstrução), criando assim uma solução supersaturada de aluminossilicatos e, então, os complexos de alumínio e silício iniciam a difusão em fases de gel 1 e posteriormente gel 2 (terceiro estágio);

Terceiro estágio: A formação dos géis 1 e 2 ocorrem simultaneamente com a dissolução e a difusão, ao passo que a dissolução continua até o ponto em que a concentração de aluminato é alta suficiente desestabilizando a solução de silicato, precipitando as espécies dissolvidas e iniciando a formação dos géis, ou seja, processo de gelificação. Temperatura, pH e o cátion presentes na solução alcalina são os três principais fatores que afetam este estágio: alta temperatura, alto pH (ou alta concentração da solução ativadora) e um cátion de metal alcalino com um tamanho atômico maior, estimulam a fase de condensação e promovem uma completa geopolimerização (XU, 2002; DUXSON et al., 2007). Salienta-se que ocorre um aumento considerável na resistência, principalmente se Gel 2 >> Gel 1.

Quarto estágio: crescimento dos géis poliméricos, secagem e solidificação. Salienta-se que neste estágio não ocorre nenhuma reação química, somente a evaporação da água e a liberação de parte da solução alcalina. O tempo necessário deste estágio depende da concepção da mistura, da temperatura de cura, umidade e circulação de ar e da presença de contaminantes, a mesma ocorrendo instantaneamente ou podendo demorar dias, determinando se o produto da geopolimerização terá uma alta resistência mecânica ou possuirá fissuras (XU, 2002; KHALE; CHAUDHARY, 2007; LEMOUGNA et al., 2016).

Além disso, o conteúdo de água pode alterar o desempenho de materiais geopoliméricos tanto de forma positiva quanto negativa. Logo, salienta-se ainda que no processo de síntese de geopolímeros, a água desempenha um importante papel, tendo em vista sua atuação na dissolução, hidrólise e nas reações de policondensação, concedendo um meio propício para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do Al^{3+} e de compostos de Si^{4+} (MAZZA, 2010).

De acordo com Pan et al. (2003), a alta proporção de líquido/sólido pode acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de Si^{4+} e Al^{3+} , porém, pode dificultar a etapa da policondensação, gerando cristais maiores,

diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição da resistência mecânica do material sintetizado (CRIADO et al., 2007). Ao passo que teores de água muito reduzidos prejudicam a homogeneidade da mistura (LONGHI, 2015).

A evolução da compreensão e entendimento do processo de geopolimerização é de extrema importância, pois, pode fornecer informações valiosas para a facilitação do controle de diversos fatores, tais como o grau de polimerização e a porosidade tendo em vista as propriedades mecânicas dos MAA's. Além do mais, pode oferecer subsídios para desenvolvimento de produtos com utilização de distintos precursores (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011).

Devido à razão atômica entre Si e Al, Davidovits (1999) classificou os geopolímeros em três categorias apresentadas na Tabela 1. Essa nomenclatura indica que a síntese desses materiais é fundamentada em diferentes tipos de polissialatos. (TORGAL; JALALI, 2010). Logo, observa-se que a nomenclatura “sialato” está presente em todas as categorias, sendo um termo para abreviação de sílico-oxo-aluminato.

Tabela 1 – Classificação dos cimentos geopoliméricos e estrutura tetraédrica

| Nome | Si:Al | Unidade Repetidora | Abreviação | Estrutura |
|------------------------|-------|-------------------------------|------------|-----------|
| Polissialato | 1:1 | $M_n-(Si-O-Al)_n$ | (M) - OS | |
| Polissialato-siloxo | 2:1 | $M_n-(Si-O-Al-O-Si-O)_n$ | (M) - PSS | |
| Polissialato-dissiloxo | 3:1 | $M_n-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$ | (M) - PSDS | |
| Ligação Sialato | >3 | - | - | |

Fonte: Adaptado de Davidovits (2002).

*Legenda: Si – silício; Al – Alumínio; O – oxigênio; M – cátion (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}); n – grau de polimerização

Porém, Provis et al. (2005) consideraram limitada a nomenclatura baseada no polissialato e variações, uma vez que esse sistema só permite números inteiros para a razão Si:Al, o que devido à complexidade do sistema não condiz plenamente

com a realidade e assim não há unanimidade entre os autores quanto às proporções, possivelmente pela diferença quanto à cristalinidade da fonte de aluminossilicato. Sendo assim, Davidovits (1982) sintetiza as proporções mais adequadas para a produção dos geopolímeros conforme Tabela 2.

Tabela 2– Razões molares para dosagem de geopolímeros

| Razões molares dos óxidos | Faixas Ideais |
|---|---------------|
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 3,50 - 4,50 |
| *Na ₂ O/SiO ₂ | 0,20 – 0,28 |
| *Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | 0,80 – 1,20 |
| *H ₂ O/Na ₂ O | 15,00 – 17,50 |

* É possível substituir o Na por Li ou K.

Fonte: Davidovits (1982).

Davidovits (1999) afirma que a variação da relação de Si:Al influencia no tipo de aplicação do material geopolimérico, portanto a classificação das aplicações conforme a proporção é demonstrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Diferentes proporções molares verificadas na literatura

| Si:Al | Aplicações |
|-------------|---|
| 1:1 | Tijolos |
| | Cerâmicas |
| | Refratários |
| 2:1 | Cimentos com baixa emissão de CO ₂ |
| | Retenção de resíduos tóxicos e radioativos |
| 3:1 | Compósitos com fibras resistentes ao fogo |
| | Equipamentos para fundição |
| >3:1 | Aditivos para a indústria (200 a 600°C) |
| | Equipamentos para a indústria aeronáutica |
| 20:1 – 35:1 | Resistência anti-fogo |

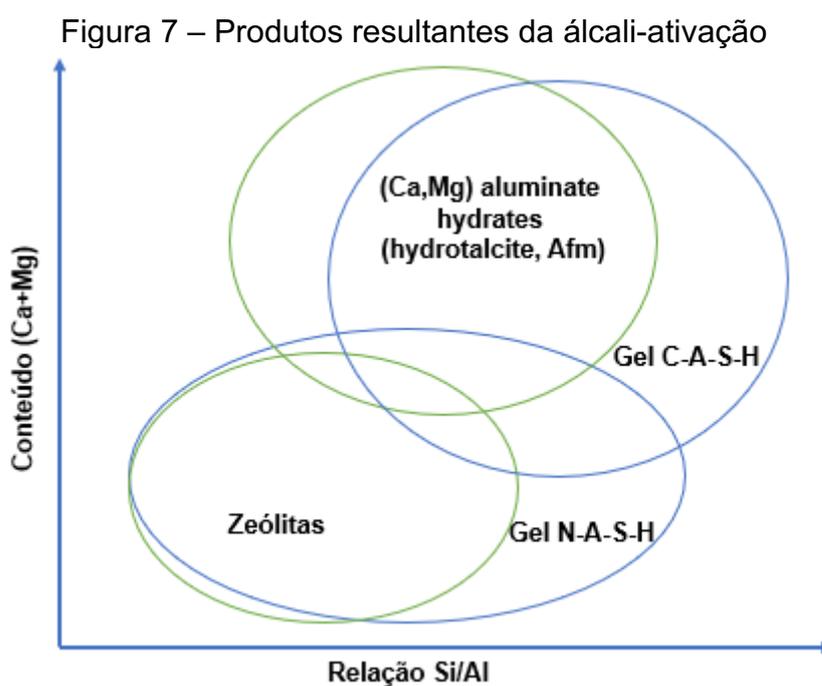
Fonte: Adaptado de Davidovits (1999).

2.1.2 Sistemas com alto teor de cálcio

Nos sistemas dos álcali-ativados, a estrutura é composta por aluminossilicato de cálcio, em que uma maior quantidade de íons Ca²⁺ torna-se necessário para o equilíbrio de carga do alumínio, contribuindo para despolimerizar a rede vítrea. Os principais cátions formadores da rede vítrea são Al³⁺ e Si⁴⁺. Os cátions Ca²⁺ e Mg²⁺, juntamente com quaisquer álcalis presentes, atuam como modificadores de rede (DUXSON, 2008).

O produto principal do MAA's é um gel de aluminossilicato de cálcio hidratado ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), de abreviatura C-A-S-H. Como possui uma estrutura semelhante ao gel resultante da hidratação do cimento Portland, o C-S-H, é comum que nesse sistema seja encontrado a formação de C-S-H cristalino (BEN HAHHA et al., 2011; PROVIS, 2014; BERNAL et al., 2014).

Além do C-A-S-H, outros produtos secundários se formam no processo de álcali-ativação, dependendo da composição química do precursor e do tipo de ativador. As fases encontradas com maiores frequências são calcita, hidrotalcita, monossulfoaluminatos de cálcio hidratado (AFm), como estratlingita, zeólitas como gismondina, sonita, katoita, gel N-A-S-H, dentre outras (LOTHENBACH; GRUSKOVNJAK, 2007; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; MYERS; BERNAL; PROVIS, 2017). A Figura 7 ilustra uma representação das possíveis fases em função da quantidade de cálcio, magnésio e da razão silício/alumínio.



Fonte: Adaptado de Provis (2014).

Além desses parâmetros, fatores como a concentração de álcalis, as relações líquido/sólido e o regime de cura também são influenciadores (PROVIS, 2014). O papel do Mg^{2+} nesse sistema está relacionado à disponibilidade de alumínio, uma vez que combinados formam hidrotalcita. Mas, sob baixos teores de

Mg²⁺, formam zeólitas como a gismondina (BERNAL et al., 2014; SHI; QU; PROVIS, 2019).

O entendimento e os conceitos sobre os mecanismos de reação química dos ligantes álcali-ativados são consolidados na literatura, baseado em estudos sobre a álcali-ativação da escória de alto forno (PUERTAS, 1995; SHI; QIAN, 2000; PROVIS; VAN DEVENTER, 2019). O desenvolvimento microestrutural ocorre em um processo de reação altamente heterogêneo, governado por quatro mecanismos: dissolução das partículas precursoras vítreas, nucleação e crescimento das fases sólidas iniciais, interações e ligação mecânica nos limites das fases formadas; e reação contínua em tempos avançados de cura (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Shi et al. (2006) e Shi et al. (2010) especificaram em cinco categorias os cimentos álcali-ativados, utilizando o critério de composição dos componentes cimentícios: cimento álcali-ativado à base de escória de alto forno; cimento álcali-ativado pozolânico; cimento álcali-ativado à base de cal-pozolana/escória; cimento álcali-ativado com aluminato de cálcio e cimento álcali-ativado com cimento Portland (cimento híbrido).

2.2 MATERIAIS PRECURSORES PARA LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS

São diversos os materiais precursores provenientes de resíduos sólidos industriais e matérias-primas naturais para produção de MAA's, sendo os mais comuns: escória granulada de alto-forno, escória granulada de fósforo, de aço e não ferrosa, sílica ativa, cinza volante, vidro vulcânico e metacaulim (SHI et al., 2011; SILVA, 2019).

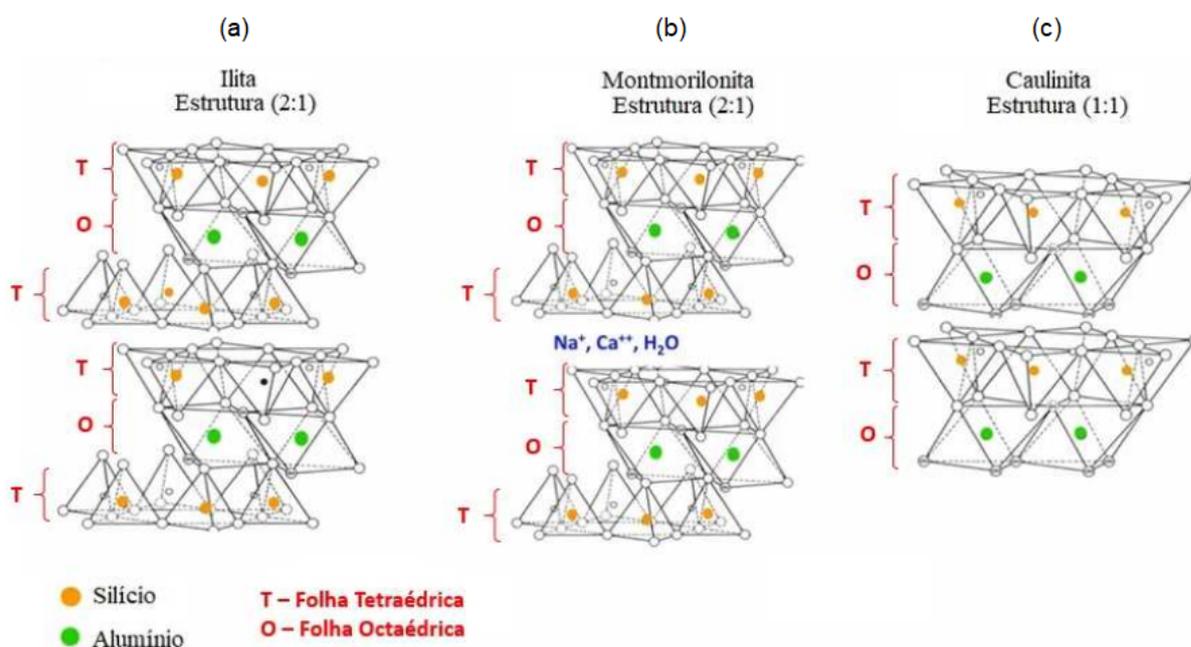
2.2.1 ARGILAS CALCINADAS

As argilas são definidas como materiais naturais de finas partículas, provenientes de um ou mais grupos de minerais, sendo denominados como argilominerais. Os argilominerais são formados quimicamente por sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) em grande quantidade, além de outros compostos químicos em menores proporções como Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺, sendo estes os responsáveis na diferenciação entre os argilominerais, juntamente com a estrutura cristalina da argila (VICENTINI, 2018).

Os argilominerais são constituídos por diversos grupos, sendo as caulinitas, montmorilonitas, e as ilitas as mais utilizadas na produção de pozolanas (VASQUES, 2019), onde as caulinitas possuem o maior potencial para desenvolver essa característica pozolânica (HOLLANDERS et al., 2016).

A estrutura atômica das argilas calcinadas é outro fator que está relacionado com sua capacidade de reagir com os produtos hidratados do cimento. De acordo com Zeng et al., (2014), a microestrutura é formada por folhas tetraédricas (T) de sílica e octaédricas (O) de alumina, sendo o arranjo dessas folhas que diferem os argilominerais entre si (Figura 8).

Figura 8 – Estrutura cristalina: (a) ilita (b) montmorilonita e (c) caulinita.



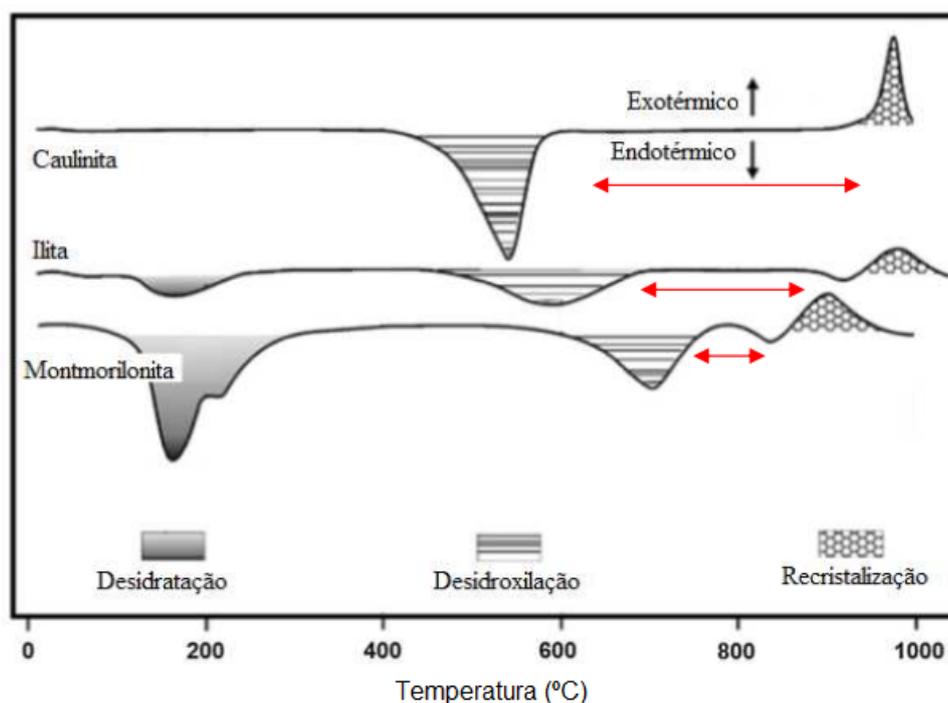
Fonte: Adaptado de Gomes (1988)

As argilas em seus estados naturais não possuem a capacidade de reagir com outros materiais devido a sua estrutura cristalina. Para tornar estes materiais reativos, é necessário submetê-los a processos de calcinação em temperaturas específicas, com a finalidade de provocar um desequilíbrio em sua microestrutura, para formação de um material amorfo. A partir disso, o material tende a buscar por estabilidade novamente, tornando as argilas altamente reativas depois de calcinadas (CALLISTER, 2016).

Durante esse tratamento térmico, ocorrem diferentes transformações químicas nas argilas, sendo imprescindível o conhecimento das temperaturas

adequadas de calcinação. O processo de calcinação das argilas ocorre a partir das etapas de desidratação e da desidroxilação que indica reatividade, podendo ocorrer a recristalização do material (Figura 9).

Figura 9 – Curvas representativas de análise térmica diferencial



Fonte: Snellings, Mertens e Elsen (2012)

A partir da Figura 9, a perda de água livre da argila ocorre entre 50°C e 200°C, em uma reação endotérmica. Em seguida, com o aumento da temperatura (entre 450°C a 800°C), ocorre a desidroxilação da estrutura da argila, com a destruição da estrutura cristalina. Esse desarranjo estrutural gera aluminossilicatos amorfos ou metacaulinitas, um produto pozolânico altamente reatividade (DE SOUZA et al., 2014).

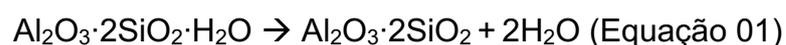
Em temperaturas de calcinação muito elevadas (900°C ou mais) a argila passa por um processo de recristalização, resultando na perda de sua capacidade reativa, progressivamente com a formação de um novo material cristalino (TIRONI et al., 2014).

O caulim é um mineral a base de aluminossilicato hidratado encontrado na superfície terrestre, muito importante para diversos setores industriais, sendo as indústrias de papel e cerâmicas seus principais consumidores (LONGHI, 2015). Para

estas finalidades, o caulim deve apresentar uma pureza superior a 90%, apesar de conter também impurezas (BARATA; ANGÉLICA, 2012).

A caulinita, que é um mineral da argila e principal componente do caulim, tem sua estrutura molecular formada por duas folhas tetraédricas de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio. Na folha octaédrica, o alumínio está coordenado com dois átomos de oxigênio e quatro de hidroxilas, apresentando-se de forma estável (PINTO, 2006).

O metacaulim (MC) é oriundo da calcinação do caulim. Nesse tratamento térmico, ocorre a perda das hidroxilas que se agrupam (desidroxilação), alternando entre uma molécula de água para uma de oxigênio e a coordenação do alumínio passa a ser tetraédrica e pentaédrica (CASCAES, 2016). A reação básica apresentada por Rashad (2013) apresenta essa modificação, conforme Equação 01:



Caulinita → Metacaulinita

A temperatura adequada para a calcinação do caulim varia conforme sua pureza. De acordo com Davidovits (1994), a temperatura ideal para promover a desidroxilação do caulim deve ser acima de 600°C e abaixo de 950°C. Temperaturas menores que 600°C são consideradas insatisfatórias pela permanência de água na argila, bem como temperaturas superiores a 950°C, devido à recristalização do material e transformação de seu caráter amorfo. Alguns autores relataram que a faixa ideal de temperatura para obter um MC altamente reativo dentro de 1 a 12 horas é de 700 °C a 850 °C (RASHAD et al., 2013; DIFFO et al., 2015).

Segundo Cascaes (2016), a qualidade do metacaulim que é formado a partir do processo de calcinação depende da composição química e mineralógica do caulim utilizado, podendo variar seu grau de finura, com uma maior ou menor superfície específica e coloração branca, creme ou levemente rosada. A razão molar Si/Al é um indicador da sua pureza, uma vez que o MK puro possui uma razão teórica de 1 (GHARZOUNI et al., 2017).

O MK tem se destacado como um excelente material para a produção de MAA's devido aos seus benefícios relatados anteriormente. Porém, é caracterizado por sua alta área superficial específica e alta demanda de água devido a sua morfologia (MEDRI et al., 2010; SAN NICOLAS et al., 2013).

2.2.2 Cinza de Casca de Arroz

A obtenção do arroz acontece por meio de moagem, ocorrendo a separação entre o grão e a casca, o que corresponde por 78% e 22% em relação ao peso, respectivamente (RAO et al., 2011). Consequentemente, a cinza da casca de arroz é um resíduo sólido agroindustrial, resultante da combustão da casca de arroz, sendo esta última geralmente usada pelas indústrias beneficiadoras de arroz como combustível na geração de calor necessário no processo de secagem dos grãos ou para geração de energia elétrica como biomassa sustentável (HE et al., 2013). As cinzas são obtidas em temperaturas até 800 °C, inferiores à produção de clínquer Portland e silicato de sódio (STURM et al., 2016).

Grande parte dessas cinzas apresentam características pozolânicas, ou seja, isoladamente, as cinzas não têm valor aglomerante, mas quando finamente moídas em presença de água e hidróxido de cálcio, formam compostos cimentantes. Com relação a classificação de resíduos sólidos conforme a ABNT NBR 10004 (2004), a CCA enquadra-se como um resíduo Classe II A, ou seja, um resíduo não perigoso e não inerte. Isso favorece a sua utilização como nanosílica para produção de cimentos pozolânicos (SINYOUNG *et al.*, 2017) e silicato de sódio alternativo para produção de materiais álcali-ativados (TCHAKOUTÉ et al., 2016).

Em relação ao aspecto físico, a casca de arroz possui uma capa protetora lenhosa que se forma durante o crescimento do grão, de baixa densidade e elevado volume. É composta por: celulose (50%), lignina (25%-30%), sílica (15%-20%) e umidade (10%-15%), além de proteínas e vitaminas que normalmente são removidas da casca durante a queima, resultando em uma estrutura celular porosa (MEHTA; MONTEIRO, 2014; CHRISTOPHER et al., 2017).

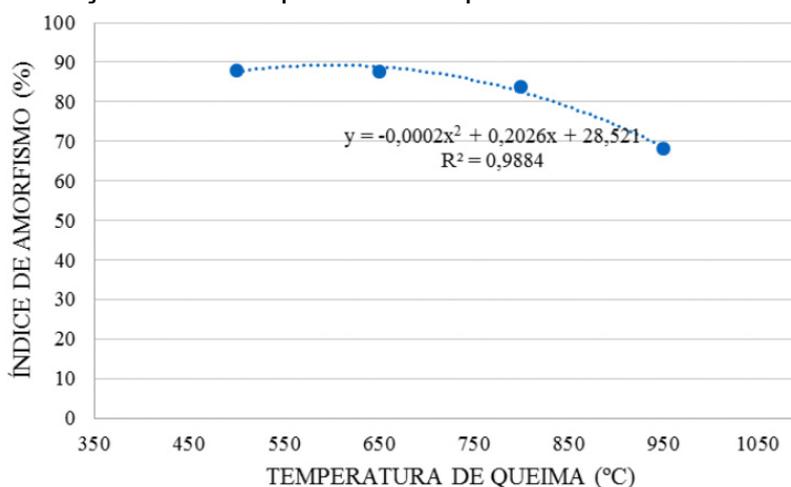
Segundo Mehta e Monteiro (2014), a coloração da cinza é atribuída ao seu conteúdo de carbono, à presença de impurezas e até mesmo às condições de queima, podendo ser preta, cinza ou branco-rosado. Quanto mais escura, maior o teor de carbono, ou seja, foi queimada parcialmente e por isso, maior a quantidade de matéria orgânica. Amostras de cinzas coletadas em várias regiões do mundo apresentam um conteúdo de sílica entre 85% e 95%, porém todo esse conteúdo não é amorfo e reativo (MEJÍA et al., 2013). As principais impurezas são os álcalis K_2O e Na_2O , sendo que o conteúdo de K_2O pode variar entre 1% e 5% e depende da quantidade de fertilizantes usados na plantação, pequenas quantidades de outras

impurezas como CaO e MgO também são encontradas. Com relação à perda ao fogo, os valores são em torno de 2% a 7% (MEJÍA et al., 2013; BOUZÓN et al., 2014; GERALDO et al., 2017; TONG et al., 2018).

Os parâmetros que definem uma CCA de boa reatividade, além do tamanho das partículas, são o tipo de queima empregado (céu aberto, fornalha tipo grelha ou leito fluidizado), a temperatura de queima e o tempo de exposição durante o processo. Segundo Isaia (1995), a cinza originada de queima controlada de 400°C a 600°C gera sílica amorfa abundante e altamente reativa, assim como a cinza queimada sob temperaturas mais altas, de 800°C a 1000°C, apresenta compostos cristalinos com menor reatividade com os hidratos de cimento. Singh (2018) afirma que a queima sob combustão controladas, resulta em material amorfo com uma estrutura porosa, elevada área de superfície específica que pode chegar a 50.000 m²/kg e tamanho de partículas de 10 µm a 75 µm.

Nos resultados obtidos por Cordeiro et al. (2014) e apresentados na Figura 10, observa-se a diminuição da quantidade de sílica reativa ao passo que se aumenta a temperatura de queima. Evidencia-se assim que a sílica com maior reatividade é obtida com o processo de queima com baixa taxa de aquecimento e inferiores a 700°C.

Figura 10 – Correlação entre temperatura de queima e índice de amorfismo da CCA



Fonte: Cordeiro et al. (2014)

Ainda, no que diz respeito à finura da CCA, no processo de moagem, não ocorre uma variação química significativa (PARK et al., 2016), porém, especialmente quando os processos de queima que não forem realizados em condições

controladas, é essencial para otimizar o tamanho e a área superficial das partículas. Logo, a temperatura de queima da casca de arroz influencia diretamente o tempo de moagem, pois, o aumento da temperatura provoca o agrupamento das partículas sendo necessário um tempo de moagem maior ou uma relação maior entre o peso de bolas do moinho e a quantidade a ser moída (BEZERRA et al., 2011).

2.2.3 Fíler Calcário

O fíler calcário (FC), uma rocha sedimentar, é uma carga mineral que contém principalmente carbonato de cálcio (CaCO_3), correntemente utilizado em cimentos nacionais e internacionais (ainda que tenha sua aplicação limitada por normas), proveniente da trituração de rochas calcárias, originando um pó extremamente fino, muito utilizado na composição de cimentos, bem como, material de preenchimento em argamassas e concretos, propiciando melhor compacidade através da melhor distribuição granulométrica das partículas. É um material com vasta disponibilidade e com baixo custo de produção, haja vista que em suma, sua obtenção envolve basicamente extração de matéria-prima e processo de moagem, resultando entre 26 e 75kgCO₂/ton (LEESE; CASEY, 2012; HABERT et al., 2013).

Este mineral pode ser encontrado em três formas: a) calcita, carbonato de cálcio, moléculas arranjadas com geometria cristalina trigonal-romboédrica, b) dolomita, carbonato de cálcio e magnésio, sistema predominante de cristais romboédricos e c) aragonita, carbonato de cálcio, sob a forma de cristais ortorrômnicos metaestáveis. Conforme Sampaio e Almeida (2008), a calcita e a dolomita são as formas mais utilizadas, sendo que, para uso como adição mineral no cimento, estudos demonstram que a calcita apresenta melhor desempenho, seguida da dolomita, nas características reológicas e propriedades mecânicas produzidas com pastas, argamassas ou concretos.

O mecanismo de ação do FC em MAA's inclui o efeito químico, efeito de nucleação, efeito de preenchimento e efeito de diluição. No efeito químico, o FC pode participar na formação de carboaluminato, mas esse mecanismo ainda não está claro. No efeito de nucleação, as partículas de fíler podem fornecer os locais de nucleação para os produtos formados dos MAA's, acelerando a policondensação e no ganho de resistência. Com o efeito de preenchimento, o pó fino pode preencher os poros e reduzir o tamanho crítico dos poros, melhorando assim a

impermeabilidade desses ligantes. O volume de poros pode ser reduzido incorporando cerca de 25% de pó de calcário, em peso, mas a incorporação de altas quantidades (40%) tornou a estrutura dos poros mais grossa. Já no efeito de diluição, como as pastas são altamente alcalinas, o FC possui baixa reatividade. O efeito de diluição do FC está relacionado ao conteúdo e tamanho de partícula. Os benefícios do efeito químico, efeito de nucleação e efeito de enchimento não são suficientes para compensar as desvantagens do efeito de diluição quando da incorporação de grande quantidade ou FC grosso, diminuindo assim o calor de policondensação e a resistência desse ligante (ZHU, 2021; MA et al., 2022).

No requisito ambiental, a preparação de ligantes álcali ativados com filer calcário não envolve o processo de liberação de altas quantidades de dióxido de carbono devido à calcinação, havendo assim menores emissões na atmosfera, podendo reduzir essas emissões em 61%, o consumo de energia em 11% e o custo de produção em 15% (PEREZ-CORTES; ESCALANTE GARCIA, 2020).

2.3 ATIVADORES ALCALINOS

Para que ocorram as reações de ativação alcalina, é fundamental um meio alcalino para a dissolução dos materiais precursores à base de aluminossilicatos e/ou à base de cálcio. O tipo e a dosagem do ativador desempenham um papel importante nas propriedades do estado fresco e endurecido desses MAA's (ZHANG et al., 2016).

Comumente, os ativadores utilizados são os silicatos ($M_2O \cdot SiO_2$) e os hidróxidos (MOH), onde M significa o elemento alcalino, seja potássio, sódio ou cálcio. O silicato fornece sílica adicional ao sistema e o hidróxido garante a alcalinidade da solução (ROCHA et al., 2018). Por outro lado, o uso de compostos como carbonato de sódio ($CaCO_3$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) também são eficazes na ativação de precursores ricos em cálcio (ABDALQADER et al., 2016; HUMAD et al., 2018). O carbonato de sódio pode elevar o pH da solução para valores próximos ao observado em materiais à base de cimento Portland, é menos agressivo ao meio ambiente, mais barato, porém é considerado como um fraco ativador devido ao seu pH mais baixo que não garante totalmente a dissolução da sílica e a formação de C-A-S-H (BERNAL et al., 2015; HUMAD et al., 2018).

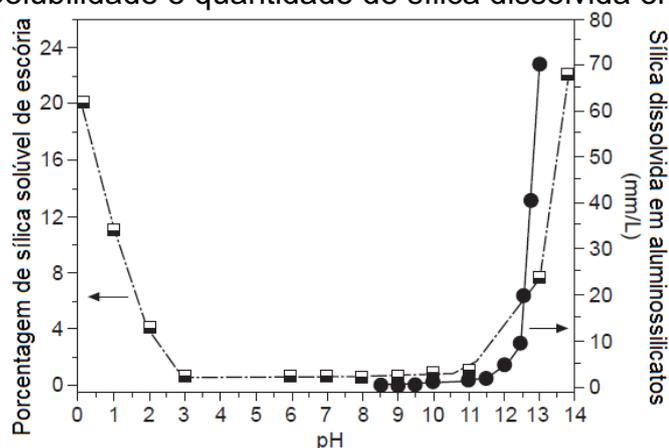
Outro papel importante está diretamente ligado ao desempenho mecânico dos MAA's, em que a escolha do ativador ideal depende da aplicação desejada, pelo fato da solução à base de sódio apresentar maior resistência mecânica e à base de potássio uma maior resistência a altas temperaturas (DE AZEVEDO et al., 2019).

A quantidade de ativador necessária em uma matriz é dada como a quantidade de óxido de sódio (Na_2O) em relação ao material precursor ou outro metal alcalino, a quantidade de silicatos solúveis no ativador e as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (módulo de sílica) e a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ZHANG et al., 2017). De maneira geral, o silicato de sódio é o mais efetivo para a maioria dos materiais precursores a geopolimerização (ZHANG et al., 2017), porém o hidróxido de sódio é a solução mais utilizada (PROVIS; BERNAL, 2014).

Segundo Robayo-Salazar e Gutierrez (2018), os fatores importantes para que o ativador apresente um desempenho satisfatório são: pH, a concentração e solubilidade, tipo de metal alcalino, e a forma física, como sólido e líquidos. Isto é, a escolha do ativador e de sua concentração deve ser dada em função da composição química, mineralógica e finura do material precursor, atentando-se aos limites para não prejudicar o desenvolvimento da resistência mecânica.

Para que a dissolução dos aluminossilicatos seja efetiva, o percentual de Si reativa é importante, uma vez que o pH de 3 a 11 ($3 < \text{pH} < 11$) apresenta baixa solubilidade e baixa dissolução do material precursor (PROVIS, 2018; GARCIA-LODEIRO et al., 2015), como pode ser visualizado na Figura 11. A dissolução da sílica ocorre com o aumento do pH, porém o aumento de OH^- não aumenta a quantidade de material dissolvido em certas concentrações.

Figura 11 – Solubilidade e quantidade de sílica dissolvida em escória x pH



Fonte: Adaptado de Garcia-Lodeiro et al. (2015).

Os ânions e os cátions dos ativadores apresentam diferentes funções dentro do sistema de ativação. Os íons de OH^- catalisam as reações de hidrólise e aumentam o pH da solução para gerar a dissolução inicial do material precursor e reações subsequentes. Porém, em concentrações elevadas de OH^- se tem uma menor dissolução do cálcio do precursor, diferente do SiO_2 e do Al_2O_3 . Já os cátions, encontram-se presentes na estrutura tetraédrica de AlO_4 do gel formado na geopolimerização, como neutralizadores de cargas negativas (GARCIA-LOUREIRO et al., 2015). A negatividade da carga pela substituição do Si^{4+} por Al^{3+} é estabilizada por cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Li^+) conforme Sagoe-Crentsil e Silva (2015). Em quantidade suficiente, os cátions otimizam as propriedades das pastas e em excesso tendem a gerar lixiviação ou cristalização dos sais solúveis (GARCIA-LOUREIRO et al., 2015).

A hidrólise dos cimentos ativados por álcalis ocorre em meio aquoso, o que torna o teor de água um importante parâmetro no desenvolvimento de resistência à compressão. A redução desse teor, mantendo a classe de trabalhabilidade, reduz a porosidade e otimiza as propriedades mecânicas. Nos MAA's, ao reduzir o teor de água, há o aumento da concentração de álcalis na fase aquosa e a dissolução do material precursor, o que resulta no ganho de resistência, porém com teores muito baixos, a homogeneização e a dissolução do material são prejudicadas e limita, portanto, o desenvolvimento da resistência. (BARBOSA et al., 2000, PANIAS et al., 2007).

Geralmente, os materiais que tendem a formar géis do tipo N-A-S-H, apresentam melhor desempenho com ativadores de hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos ou a mistura dos dois. Quando os hidróxidos são utilizados, possuem molaridade superior a 5 M e devem estar na forma sólida (PROVIS, BERNAL, 2014). De acordo com Li et al. (2010), as melhores propriedades mecânicas são alcançadas com silicato de sódio, pois o alumínio pode reagir com qualquer silicato.

No processo, a solução alcalina ataca o material precursor liberando silício e alumínio na solução, este último liberado mais rápido, reagindo assim com os silicatos livres e formando oligômeros de aluminossilicato. E os materiais que tendem a formar os géis de C-A-S-H, solicitam sais de ácidos fracos, o que gera uma alcalinidade mais moderada (GARCIA-LODEIRO et al., 2015). Ou seja, são necessários ativadores mais alcalinos para formar géis do tipo N-A-S-H e ativadores menos alcalinos para formar géis do tipo C-A-S-H.

Além disso, torna-se importante saber também o risco de uso e o impacto ambiental do ativador no momento de sua escolha. Estudos de Luukkonen et al. (2018) e de Provis; Bernal (2014) relatam que ativadores como o NaOH são corrosivos e higroscópicos, formando carbonato de sódio (Na_2CO_3) em contato com CO_2 , principalmente em concentrações muito elevadas. Em relação aos silicatos, os autores afirmam que possuem um pH mais baixo e irritam a pele humana. Apesar disso, os ativadores à base de sódio ainda são os mais utilizados do que os ativadores à base de potássio, por causa do menor custo e maior disponibilidade.

Porém, a utilização desses ativadores aumenta a energia incorporada e as emissões de dióxido de carbono devido aos processos de produção, sendo em grande parte das situações, a principal causa dos danos ambientais associados aos ligantes ativados por álcalis. Por exemplo, a fabricação de silicato de sódio envolve a calcinação de areia de sílica e carbonato de sódio sob temperaturas de 1400°C a 1500°C , possuindo assim um alto custo energético e ambiental. Estima-se que a emissão total de CO_2 por kg de silicato de sódio é de 0,30 kg a 1,514 kg (TURNER; COLLINS, 2013; HEATH et al., 2014; TCHAKOUTÉ et al., 2016; PROVIS, 2018).

Nesta perspectiva ambiental, matérias-primas originárias de resíduos sólidos podem ser incorporadas à solução de ativação, de maneira a potencializar ainda mais o viés sustentável dos MAA's. Em vista disso, Passuello et al. (2017) comprovam a viabilidade de uso da CCA quimicamente modificada nos MAA's como alternativa promissora para minimizar impactos ambientais negativos, que reduziram mais de 60% em seis das nove categorias avaliadas.

2.3.1 Cinza de Casca de Arroz como Fonte Complementar de Sílica Amorfa

O maior contribuinte nas emissões de CO_2 em MAA's é o silicato de sódio comercial, apesar do elevado pH, toxicidade e custo de aquisição. A sua utilização reflete em uma energia incorporada de 0,5 MJ/t e 3,4 MJ/t, a depender do tipo e concentração do ativador (HABERT et al., 2011; RODRIGUEZ et al., 2013).

Fontes alternativas de SiO_2 na composição de ativadores alcalinos em substituição ao silicato de sódio comercial pode minimizar os impactos ambientais associados e têm sido alvo de investigação (VILLAQUIRÁN-CAICEDO et al., 2015). Passuello et al. (2017) afirmam que a utilização de resíduos sólidos industriais como fonte de sílica amorfa combinada com álcalis pode reduzir o custo de produção dos

MAA's, bem como manter ou melhorar a resistência mecânica de sua matriz cimentícia.

Dentre esses resíduos potenciais, encontra-se a cinza de casca de arroz com mais 90% de sílica amorfa em sua composição, possui alta área superficial específica e alta reatividade, o que a torna um excelente material pozolânico como suplemento na síntese de ligantes de menor impacto ambiental. Todavia, a estrutura e as propriedades desses ligantes são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-químicas, teor de cinzas, razão molar Si/Al, tamanho de partícula, porosidade, área superficial, mineralogia, composição de fase, estruturas de poros e conteúdo amorfo da CCA (DAS et al., 2020).

De acordo com Ren et al. (2021), o efeito de enchimento e a alta reatividade das partículas de nanosílica podem refinar os micro-poros do MAA e assim, melhorar a fase de gel. Liang et al. (2019) comprovaram em seus estudos com 30% de substituição de MK por CCA uma redução do teor de água dos poros capilares, o que elevou as propriedades à prova de água e o coeficiente de amolecimentos.

Assim sendo, o silicato de sódio residual da CCA se torna uma fonte alternativa de sílica e uma opção para o reaproveitamento desse resíduo, por vezes descartado de maneira inadequada (MEHTA; SIDDIQUE, 2018). Os sistemas compostos por silicato de sódio residual são vistos como uma forma mais limpa e viável para a otimização da sustentabilidade dos geopolímeros, uma vez que a cinza supracitada pode ser dissolvida em soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio para dissolução de íons Si e Al e assim, ser utilizada como um ativador alcalino (ANTIOHOS et al., 2014; BERNAL et al., 2015; KAMSEU et al., 2017; PASSUELLO et al., 2017; TCHAKOUTÉ et al., 2016).

Duas maneiras distintas podem ocorrer para a produção do silicato de sódio a partir da CCA. A primeira, método adaptado por Bernal et al. (2012), consiste em misturar a cinza com NaOH por 10 min com posterior armazenamento do material em um recipiente de plástico selado e mantê-lo submerso em água por 24h a temperatura ambiente de 25°C. E a segunda forma, descrita por Tchakouté et al. (2016), os autores produziram primeiramente a sílica pura por lixiviação da cinza em 5M HCl por 24h, a aqueceram a 600°C por 2 horas, a dissolveram em água destilada por 2 horas a 80°C e a mantiveram em repouso por um dia.

Bernal et al. (2012) desenvolveram ativadores à base de CCA e NaOH para a ativação de formulações de metacaulim com escória de alto-forno. Os corpos de

prova permaneceram em temperatura ambiente por um dia e submetidos à cura térmica a 60 °C por um dia. Após isso, os testemunhos retornaram para cura em temperatura ambiente por 7 dias. Nos teores de substituição de 20% e 40% MK por escória, a resistência mecânica dos corpos de prova ativados com CCA alcançaram valores em torno de 35 MPa a 45 MPa, respectivamente, superiores a resistência dos corpos de prova referência, produzidos com silicato de sódio.

Bouzón et al. (2014) produziram ativadores alcalinos a partir de CCA (natural e moída) e NaOH. Duas formulações de argamassas foram preparadas utilizando o resíduo do catalisador do craqueamento catalítico fluido como precursor. As amostras foram curadas a 65 °C sob umidade relativa de 95%-100% por um dia. As argamassas à base de CCA e NaOH apresentaram valores de resistência à compressão na faixa de 31 MPa a 43 MPa, dados semelhantes aos obtidos para a argamassa referência, produzida com silicato de sódio industrial.

Mellado et al. (2014) relataram uma redução nas emissões de CO₂ utilizando um silicato de sódio comercial e silicato residual de CCA, com os quais alcançou reduções de 50% e 63% em relação ao cimento Portland, respectivamente. Passuello et al. (2017), por sua vez, constataram reduções de 7% e 22% para dois diferentes silicatos de sódio comerciais, bem como 41% e 47% em silicatos residuais de duas diferentes cinzas, em comparação com o cimento Portland.

Geraldo et al. (2017) também utilizaram ativadores à base de CCA para a ativação de metacaulim. As amostras foram curadas em temperatura ambiente (25 ± 2 °C) sob umidade relativa de 60%. Aos 28 dias, observaram que a argamassa sem lodo apresentou a maior resistência, sendo de 29,2 MPa. Já aos 90 dias, essa mesma argamassa atingiu aproximadamente 40 MPa, sugerindo a continuidade das reações em idades mais avançadas.

Kamsue et al. (2017) avaliaram a densidade da pasta de cimento diante da substituição do silicato de sódio comercial pelo silicato residual da CCA e observaram a redução na densidade do material com o aumento do teor de substituição, demonstrando a grande viabilidade e vantagem de utilizar esse resíduo na minimização das emissões de CO₂.

Por fim, Tong et al. (2018) ativaram uma mistura de 60% de cinza volante classe F com 40% de escória de alto forno com uma solução alcalina à base de CCA e NaOH. Os testemunhos foram curados à temperatura ambiente (20 ± 2 °C) e umidade relativa controlada (50 ± 5 °C). Os desempenhos mecânicos aos 28 dias

atingiram valores de 60 MPa, sendo superiores às amostras de controle produzidas hidróxido de sódio e/ou silicato de sódio.

Rajan e Kathirvel (2021) sintetizaram um ativador alcalino a partir de CCA para ativar escória de alto forno. As pastas foram curadas à temperatura ambiente com umidade relativa não superior a 90%. As resistências mecânicas aos 28 dias alcançaram valores de 37,16 MPa quando utilizaram uma relação 1:0,5 (CCA:NaOH) e 55,12 MPa para uma relação 1:1 (CCA:NaOH).

2.4 CURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E MINERALOGIA DOS MAA's

Os MAA's possuem propriedades de durabilidade e ambiental satisfatórias, no entanto a fabricação dos mesmos envolve diversos parâmetros que têm grande influência nas propriedades químicas e mecânicas dos produtos obtidos, como, por exemplo, temperatura, tempo e umidade durante o processo de cura, porém, estes fatores dependem do tipo de matéria prima (material precursor) utilizada na ativação alcalina, por vezes observando-se instabilidade mecânica ao longo do tempo, tendo uma redução da resistência à compressão (KHALE e CHAUDHARY, 2007; SEVERO et al., 2013, VARGAS et al., 2014). A bibliografia apresenta pesquisas científicas a respeito da influência das condições de cura nas reações de polimerização, consequentemente, nas propriedades da pasta, sendo que na grande maioria dos estudos realizados a influência do processo de cura mostrou-se com grande relevância para a cinética das reações químicas dos MAA's (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; VARGAS et al., 2014; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018).

A Tabela 4 apresenta um compilado de investigações sobre materiais álcali-ativados com a incorporação de metacaulim, cinzas de casca de arroz e/ou filer calcário em suas melhores performances quanto às propriedades mecânicas.

Tabela 4 – Revisão sobre cimentos álcali-ativados com diferentes precursores

| Autores | Precursor | Ativador Químico | Caracterização Mineralógica por DRX aos 28 dias | Resistência à compressão aos 28 dias (MPa) | Temperatura de Cura por 28 dias |
|--|------------------|---|---|---|---|
| Cwirzen et al. (2014) | MK + FC | NaOH | Calcita, Quartzo e Carboaluminato de cálcio | 7,0 | Cura a 20 °C |
| Pérez-Cortes e Escalante-García (2020) | MK + FC | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Calcita, Quartzo, Gismondina e Laumontita | ~60,0 | Cura a 20 °C |
| Aboulayt et al. (2017) | MK + FC | NaOH + KOH | Não realizada | ~30,0 | Cura a 40 °C |
| Liang et al. (2019) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Cristobalita, Silicato de Alumínio, Magnesita, Andaluzita, Silicato de Cálcio, Zeolita, Silicato de Cálcio e Alumínio | 30,20 | Cura úmida a 20 ± 0,5 °C |
| | 0,7MK + 0,3CCA | | | 47,47 | |
| Liang et al. (2019) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Quartzo, Silicato de Cálcio e Alumínio, Andaluzita, Silicato de Cálcio e Calcita | 46,50 | Cura a vapor a 50 °C |
| | 0,8MK + 0,2CCA | | | 56,60 | |
| Liang et al. (2021) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Não realizada | 41,40 | Cura a vapor a 50 °C |
| | 0,8MK + 0,2CCA | | | 56,53 | |
| Billong et al. (2021) | MK | NaOH | Não realizada | ~32,0 | Cura úmida a 23 ± 2 °C |
| | | Na ₂ SiO ₃ | | ~27,5 | |
| Saloni et al. (2021) | CCA | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Quartzo, Silicato de Cálcio Hidratado e Magnesioferrita | 38,33 | Cura úmida a 25 °C |
| Zhu et al. (2019) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Quartzo, Feldspato, Silicato de Cálcio, Silicato de Cálcio e Alumínio, Aluminossilicato de Sódio e Andaluzita | 46,45 | Cura a vapor a 50 ± 2 °C |
| | 0,8MK + 0,2CCA | | | 56,53 | |
| Zhu et al. (2021) | MK | NaOH | Não realizada | 44,70 | Cura a vapor a 50 ± 2 °C |
| Moudio et al. (2021) | MK | Na ₂ SiO ₃ | Quartzo e Anatásio | 49,50 | Cura úmida a 27 ± 2 °C |
| Sarkar e Dana (2021) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Quartzo | 62,50 | Cura em forno a 60 °C por 24 horas e após, armazenamento em dessecador com água |
| Liu et al. (2020) | MK | NaOH + Na ₂ SiO ₃ | Não realizada | 45,11 | Cura úmida a 25 ± 2 °C |
| | 0,85MK + 0,15CCA | | | 57,34 | |

Fonte: Elaborada pelo autor

Diante da Tabela 4, constata-se que as resistências à compressão dos MAA's apresentados variaram de 27,50 MPa a 62,50 MPa. A escolha do ativador e

da sua concentração depende da finura, composição química e mineralógica do material precursor, a buscar uma melhor dissolução dos aluminossilicatos (PROVIS, 2018). Quanto às caracterizações mineralógicas, percebe-se que as fases de quartzo, andaluzita e silicato de cálcio foram as mais presentes nas pesquisas investigadas.

A elevação da temperatura de cura acelera a dissolução dos silicatos, a difusão e a formação do gel. Como consequência, ocorre a diminuição do tempo de pega, diminuição da porosidade e um acréscimo na resistência mecânica à medida que a temperatura é aumentada (HARDJITO e FUNG, 2009; LONGHI, 2015). Entretanto, estudos mostram que existe um valor limite no qual não ocorre incrementos significativos de resistência à compressão (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011; LEMOUGNA et al., 2016).

Inclusive, van Jaarsveld et al. (2002) relatam que o prolongamento da cura, em temperaturas elevadas, pode levar à quebra da estrutura granular dos desses ligantes, resultando em desidratação e retração excessiva devido à contração de gel, fazendo com que apresentassem menores resistências mecânicas. A taxa de formação do polímero é influenciada por muitos parâmetros, logo, têm efeitos substanciais sobre as propriedades finais e a realização de uma cura adequada é fator essencial para atingir um bom desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo.

Granizo et al. (2014), avaliaram a cura de geopolímeros fundamentados em metacaulim em temperaturas entre 25°C e 85°C e concluíram que existe um aumento de silício dissolvido no sistema, indicando uma maior quantidade de ligações Si-O, com o incremento da temperatura. Consoante, Görhan e Kürklü (2014) concluíram que para que ocorra a formação de produtos de alta resistência, é necessária a cura térmica com temperaturas entre 40°C e 95°C.

Em outra pesquisa verificou-se que a cura em temperaturas superiores a 60°C mostrou-se prejudicial em idades avançadas, sendo essa considerada como a temperatura ótima para cura de geopolímeros, pois, temperaturas mais altas causaram aumento da porosidade e diminuição na resistência à compressão. A pesquisa foi desenvolvida com cura inicial de 40°C durante 2h e uma segunda cura de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 75°C e 90°C por 24h (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011).

Quando se trata do tempo de início e término de pega, com misturas utilizando como material precursor o metacaulim, Bing-Hui et al. (2014) constaram

que existe influência da cura térmica: realizando a cura em temperatura de 20°C o tempo averiguado foi de 953min para o início e 1336min para o término de pega, e com o aumento da temperatura para 100°C foram necessários apenas 20min para ambos. Contudo, segundo Liew et al. (2017) a cura submersa em água é a mais recomendada para geopolímeros, tendo em vista que seus estudos apresentaram resultados de melhora significativa de propriedades mecânicas em comparação à cura em autoclave, em especial resistência à compressão na idade de 90 dias.

Todavia, a cura e utilização dos MAA's podem ocorrer em temperatura ambiente, porém o processo de polimerização é lento, além de limitar o desenvolvimento de resistência do material. Sendo assim, verifica-se a necessidade de estudos que analisem e busquem o desenvolvimento de cimentos geopoliméricos que possuam propriedades mecânicas similares e no mínimo equivalentes ao cimento Portland convencional, sem que seja imprescindível a utilização de cura térmica para o desenvolvimento de resistência conveniente.

2.5 FORMAÇÃO DE EFLORESCÊNCIAS

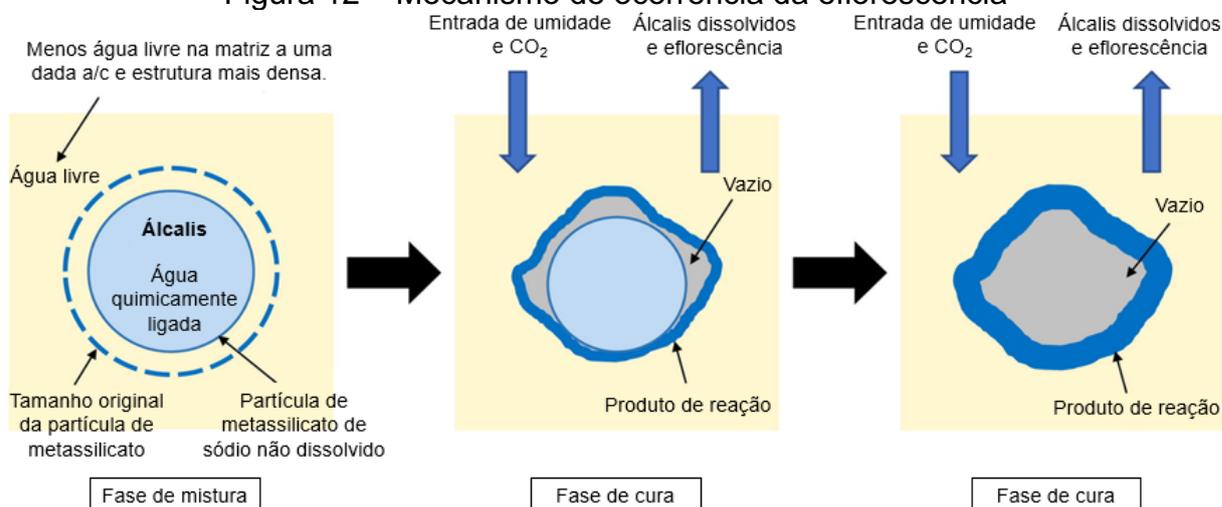
Com base na utilização e na disponibilidade dos MAA's em larga escala, torna-se importante a análise da durabilidade desses materiais produzidos com os diversos precursores que possuem distintas composições químicas, frente às diferentes condições de uso e exposição. A avaliação da durabilidade dos novos materiais necessita de um longo período de estudos, podendo uma manifestação patológica ser analisada de maneira isolada como, por exemplo, a eflorescência.

A coloração esbranquiçada dessa anomalia é decorrente da carbonatação dos álcalis lixiviados da matriz para a sua superfície, formando um sal de carbonato. Apesar da eflorescência não causar modificações nas características das matrizes geopoliméricas, a perda dos álcalis pode prejudicar as resistências mecânicas devido à pressão de cristalização dos sais e conseqüentemente, provocar danos estruturais. Assim como, cristais de sais alcalinos podem se formar no interior da rede de poros por difusão de íons carbonatos dissolvidos, denominado de subflorescência (ZHANG et al., 2018).

Diferente do cimento Portland, a eflorescência em MAA's não diminui com o tempo e pode ter sérios problemas de durabilidade (ELZEADANI et al., 2022). O mecanismo pelo qual ocorre a eflorescência está ilustrado na Figura 12, mas os

seus efeitos em MAA's a depender de inúmeros fatores a seguir ainda são incipientes.

Figura 12 – Mecanismo de ocorrência da eflorescência



Fonte: Adaptado de Dong et al. (2020)

Kani, Allahverdi e Provis (2012) relatam que os ativadores alcalinos com uma relação alta de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem proporcionar a formação da eflorescência pela presença de Na_2O em excesso e não reagido por completo com o material precursor. Para um melhor controle, o teor de Na_2O deve ser de 3% a 6% do peso do aglutinante (DONG et al., 2013). De maneira complementar, Dias (2012) recomenda que a relação entre Al/K ou Al/Na não seja superior a 1, uma vez que os cátions alcalinos tendem a ficar retidos eletricamente para equilibrar as cargas do tetraedro AlO_4 e os íons em excesso, tendem a ficar disponíveis para reagir com o CO_2 . Além disso, a fraca ligação entre os íons de sódio e de alumínio da cadeia Si-O-Al , também colaboram para o comportamento de lixiviação nos geopolímeros (ŠKVÁRA et al., 2009). Por outro lado, o uso de ativadores à base de potássio minimiza o surgimento da eflorescência quando expostos à atmosfera, assim como na produção de ligantes que serão expostos a altas temperaturas (EUROPE, 2004).

De acordo com Duxson (2005), uma alta dosagem no ativador e/ou presença de alumina não solúvel pode gerar excesso de íons alcalinos na solução dos poros e não serem quimicamente ligados. A reatividade do precursor interfere na quantidade e na estrutura do gel formado, na rede de poros e na susceptibilidade à lixiviação alcalina (ZHANG et al., 2018). Aumentar o teor de alumínio na mistura pode

controlar a eflorescência, a partir de uma extensão das reações em estágios iniciais (PROVIS, 2014; PROVIS; BERNAL, 2014).

O alto teor de álcalis utilizado na ativação pode resultar em uma lixiviação substancial entre 7% a 16% em peso dos álcalis totais e pode atingir valores maiores do que 50% em geopolímeros à base de metacaulim, segundo Longhi et al. (2019). Assim, pode resultar na remoção de íons alcalinos tanto da estrutura do gel quanto da rede porosa, o que afeta a estética visual e a resistência mecânica à compressão dos geopolímeros (YAO; YANG; ZHANG, 2016, ZHANG et al., 2018). Ao avaliar a relação Na/Al, Allahverdi et al. (2015) constataram o aumento do teor de álcalis lixiviados com o aumento dessa relação, bem como a relação 0,92 apresentou a maior resistência à compressão aos 28 dias nos compósitos geopoliméricos.

Em relação à quantidades de água, maiores teores tornam a microestrutura mais porosa e aumentam a probabilidade do surgimento de eflorescência (ALI SHAH et al., 2021). A cura selada ou com umidades acima de 95% ajudam a reduzir a incidência (WANG et al., 1995).

Conforme Zhang et al. (2014), a temperatura de cura, o teor de adição de material cimentício e a porosidade da matriz são outros fatores importantes para o surgimento da eflorescência. A cura térmica possui tendência de reduzir a formação da eflorescência na superfície dos materiais devido ao aumento do grau de polimerização da matriz, de maneira a interferir na cinética das reações (TEMUUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009). Nessa perspectiva, Kani et al. (2012) investigaram temperaturas de cura superiores a 65 °C e proporcionaram um efeito significativo na redução da eflorescência, como também um ganho na resistência à compressão com pozolana natural. O aumento da temperatura de cura promove a reação e a dissolução dos óxidos que aceleram a cinética das reações de geopolimerização (GRANIZO et al., 2014).

A movimentação dos álcalis livres na solução dos poros e suas extrações durante a lixiviação é influenciada pela porosidade, em que uma rede de poros mais densa dificulta o movimento dos cátions alcalinos (BERNAL; PROVIS, 2014, YAO; YANG; ZHANG, 2016). Salienta-se também que as propriedades físicas e químicas se relacionam fortemente para a formação da eflorescência, tendo em vista que são dependentes das proporções da mistura geopoliméricas e das condições de síntese (LONGHI et al., 2020).

Em sistemas com alto teor de cálcio, devido ao teor alcalino altamente solúvel, em condições úmidas, são mais propensos ao surgimento de eflorescências, porém esse problema pode ser resolvido sob um regime de cura adequado de maneira consistente (ŠKVÁRA et al., 2009; YAO et al., 2016; SALUDUNG et al., 2021).

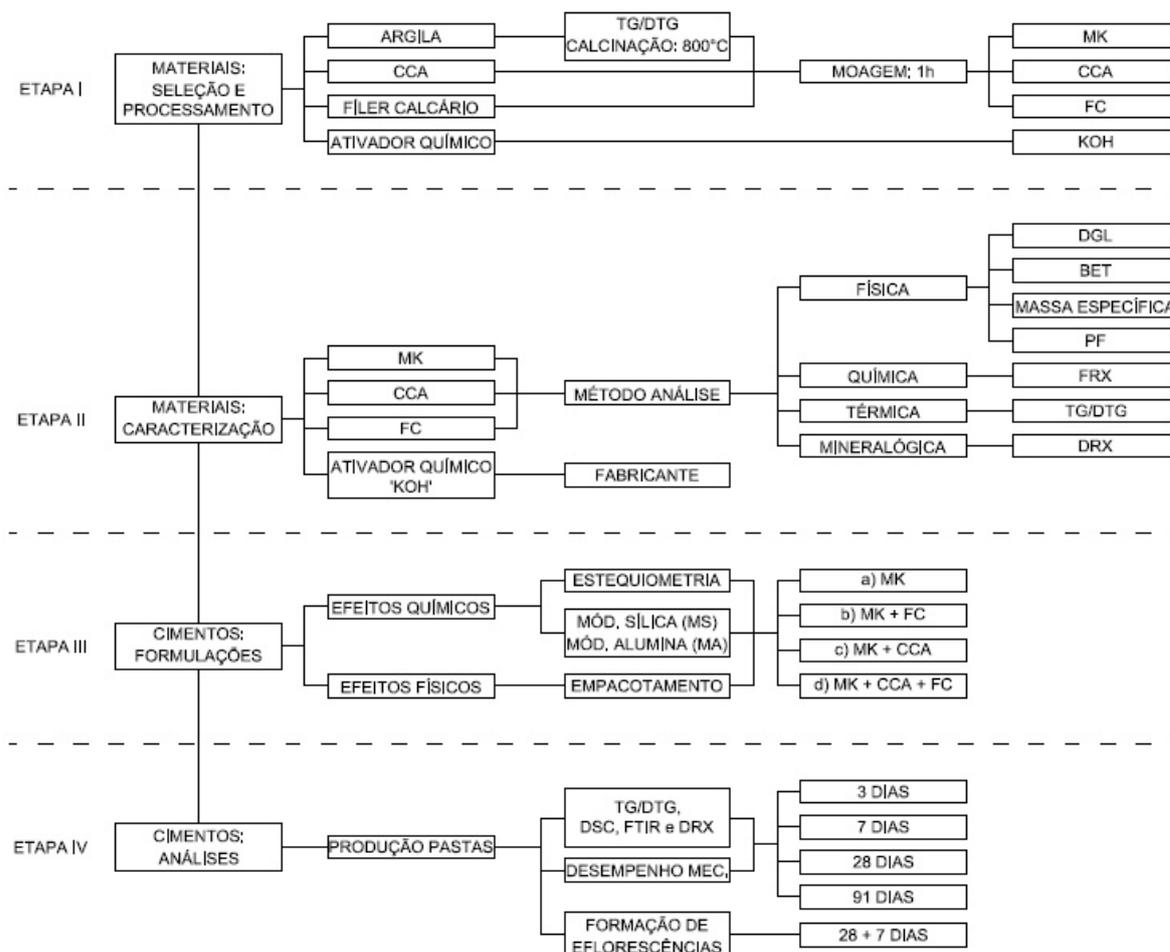
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O presente capítulo apresenta os materiais utilizados no estudo, a metodologia para o desenvolvimento e produção dos exemplares de cimentos álcali-ativados, bem como o planejamento e a descrição dos procedimentos experimentais para a obtenção de resultados e respostas de acordo com os objetivos propostos.

3.1 PLANEJAMENTO

Devido à amplitude de variáveis e a metodologia utilizada, o programa experimental foi subdividido em quatro etapas. A **primeira etapa** consiste basicamente na seleção e processamento (calcinação e moagem) das matérias-primas: argila calcinada, cinza de casca de arroz e fíler calcário. A **segunda etapa** compreende a caracterização física, química e mineralógica dos materiais supracitados. A **terceira etapa** integra o desenvolvimento e quantificação dos componentes químicos de cada mistura álcali-ativada por meio de cálculo estequiométrico, módulo de sílica e módulo de alumina. Por fim, a **quarta etapa** compreende a moldagem de pasta de cimento das misturas desenvolvidas na etapa anterior, a realização e análise dos ensaios relativos ao desempenho mecânico e surgimento de eflorescências. Sendo assim, a Figura 13 apresenta o fluxograma esquemático do programa experimental realizado.

Figura 13 – Fluxograma do programa experimental



Nota: KOH= Hidróxido de Potássio; MK= Metacaulim; FC= Fíler Calcário; CCA= Cinza de Casca de Arroz.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 FATORES DE PESQUISA

A definição das variáveis está ligada a um estudo do comportamento dos cimentos álcali-ativados, determinadas de maneira a alcançar os objetivos propostos pela pesquisa. Foram estabelecidas variáveis independentes (fixas) e intervenientes (controle), tendo em vista, a possibilidade de mensurar a influência que exercem sobre as variáveis dependentes (resposta) estabelecidas.

3.2.1 Fatores Independentes (Fixos)

- Matérias-primas: MK, CCA, FC e ativador químico (KOH);
- Temperatura de calcinação da argila= 800°C (1h);
- Relação solução/aglomerante= 0,80;

- d) Cura em sala climatizada: 23 ± 2 °C, $\approx 60\%$ UR;
- e) Idades para ensaios: 3, 7, 28 e 91 dias.

3.2.2 Fatores Intervenientes (Controle)

- a) Percentuais de matéria-prima utilizada em cada mistura;
- b) Tempo de moagem e malhas de peneiramento de cada matéria-prima.

3.2.3 Fatores Dependentes (Resposta)

- a) Resultados de resistência à compressão axial;
- b) Formação de eflorescências;
- c) Resultados de TG/DTG, DSC, FTIR e DRX.

3.3 ETAPA I – SELEÇÃO E PROCESSAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS

A argila caulinitica calcinada foi obtida por meio de uma empresa parceira localizada em Pantano Grande, no sul do Brasil, a cinza de casca de arroz é gerada na cidade de Alegrete (RS) e comercializada para o setor da construção civil como cinza de sílica de arroz, visando a sua utilização como adição pozolânica no concreto. O fíler calcário é procedente de uma mineradora localizada na cidade de Vila Nova do Sul, Rio Grande do Sul.

Foi utilizado ainda o ativador químico Hidróxido de Potássio (KOH), com caracterização fornecida pela empresa fabricante, tendo em vista principalmente um viés de menor agressividade ambiental. A água foi proveniente da rede pública de abastecimento do município de São Leopoldo – RS.

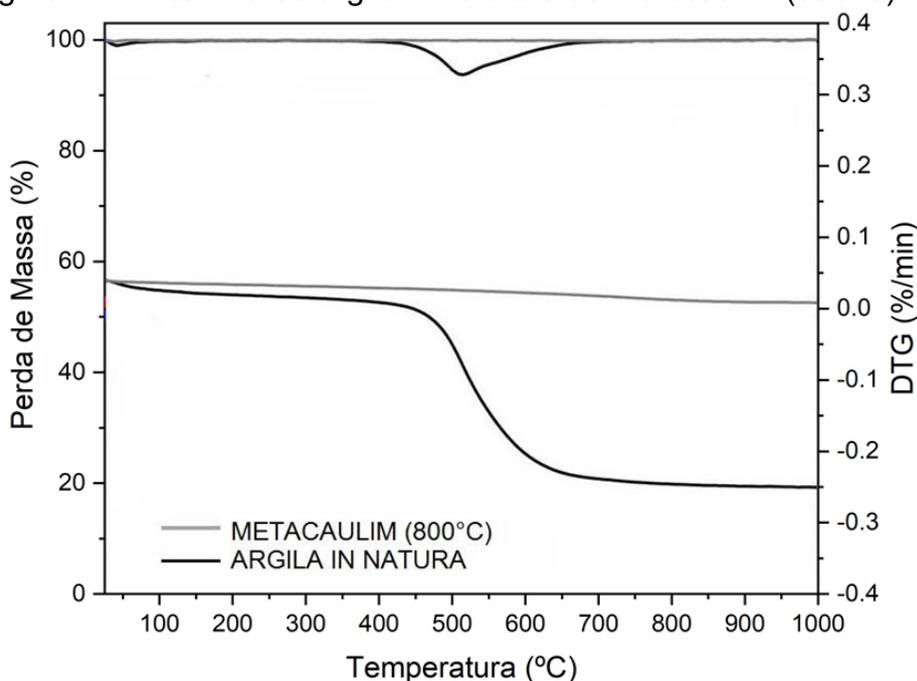
3.3.1 Calcinação

Preliminarmente a calcinação submeteu-se a argila à estufa em 100 °C para eliminar a água livre, sendo que se peneirou o material seco em peneira de malha de 2,4 µm a fim de obter-se uma calcinação mais homogênea no que diz respeito à distribuição de tamanho de partícula (PSD). Em sequência realizou-se a calcinação em forno elétrico resistivo de altas temperaturas (forno mufla), do Laboratório de

Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS, a 800 °C por 1 hora (taxa de aquecimento de 10 °C/min), finalizando-se com choque térmico.

Esta temperatura de calcinação baseou-se nos resultados da TG para atingir a desidroxilação dos principais minerais argilosos (caulinita), promovendo assim sua maior reatividade. A Figura 14 apresenta TG/DTG da argila in natura e do metacaulim (800°C), demonstrando a desidroxilação completa nesta temperatura.

Figura 14 – TG/DTG da argila in natura e do metacaulim (800°C)



Fonte: Elaborada pelo autor

3.3.2 Moagem e Peneiramento

Realizou-se a moagem da CCA e do FC em moinho excêntrico com bolas de porcelana em alta alumina, ambos durante 1 hora, com rotação de 50 RPM, sendo desconsiderada a densidade do material, ainda desconhecida. Utilizou-se 3,276 kg de esferas de Ø20 mm, 1,457 kg de esferas de Ø10 mm, para 2 kg de material, em um jarro de 7,5 l. A moagem do MK foi realizada em um moinho de facas igualmente por 1 hora. Utilizou-se o material passante na peneira de abertura máxima de 63µm.

O moinho excêntrico com bolas de alumina, bem como o moinho de facas e os equipamentos para peneiramento foram disponibilizados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS.

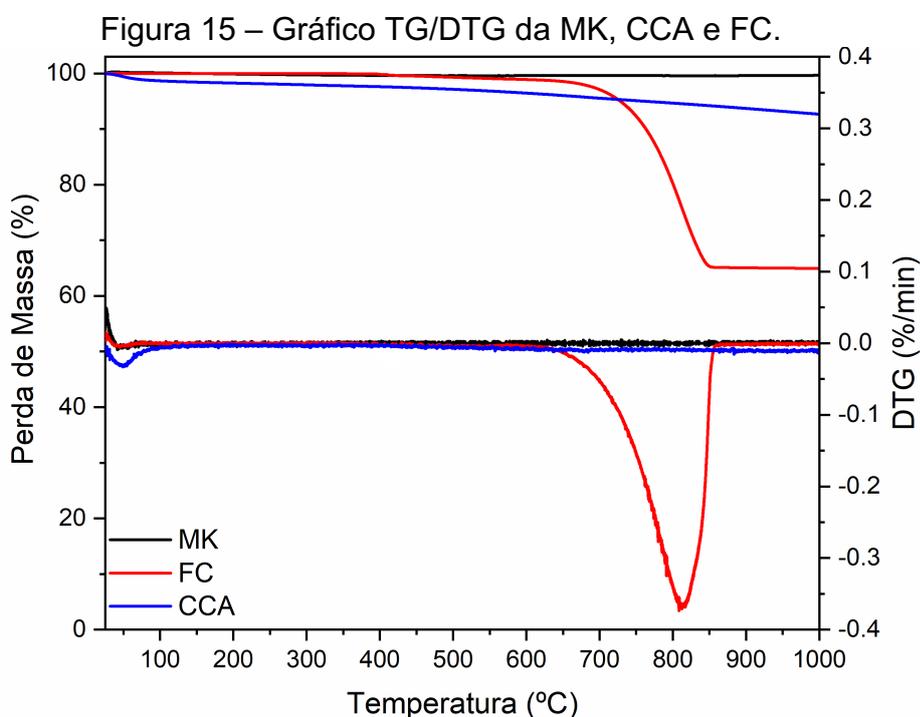
3.4 ETAPA II – CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS

Foi realizada a análise das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e atividade pozolânica dos materiais selecionados, tendo em vista que a seleção dos materiais componentes realizados metodicamente é o primeiro passo para se obter um produto que realmente tenha representatividade nos resultados.

3.4.1 Caracterização Mineralógica e Térmica

Para a determinação de características termogravimétricas do MK, da CCA e do FC foi utilizado o método TG/DTG, realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS). Utilizou-se como método complementar Difração de Raios X (DRX) para caracterização mineralógica.

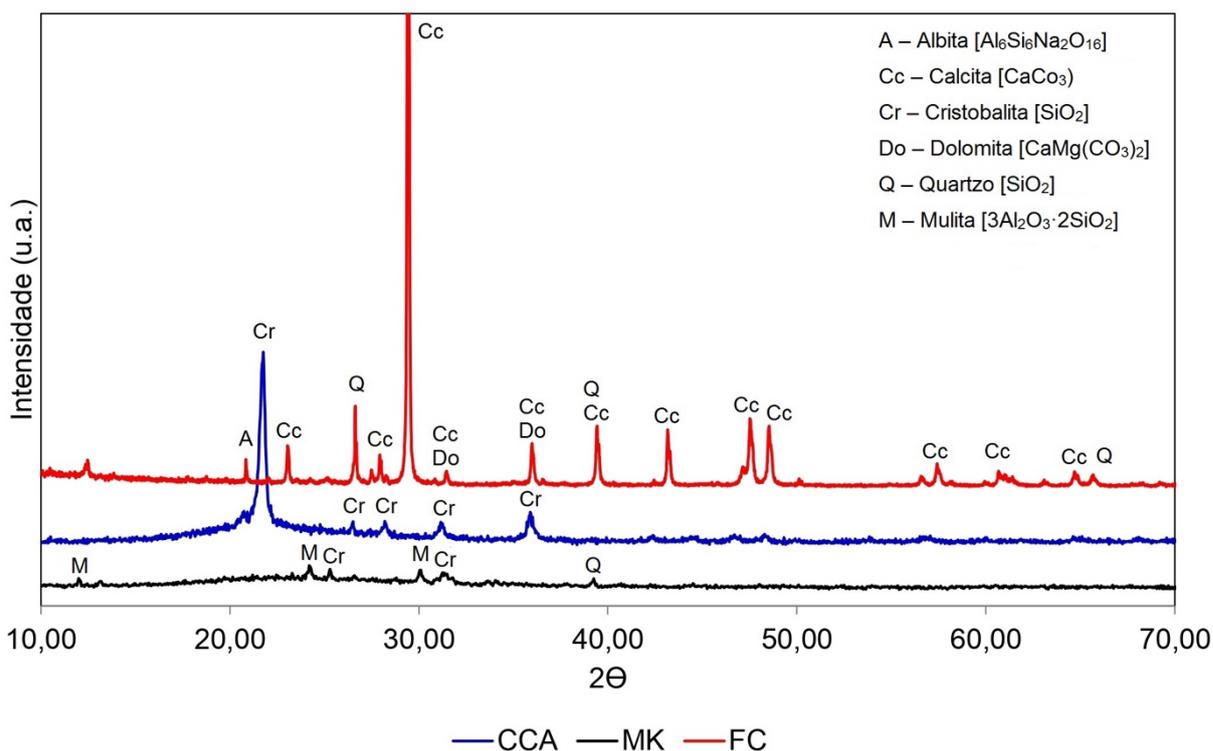
A Figura 15 apresenta o gráfico de TG/DTG e a Figura 16 o gráfico de DRX do Metacaulim (MK), Cinza de Casca de Arroz (CCA) e Fíler Calcário (FC).



Nota: MK= Metacaulim; FC= Fíler Calcário; CCA= Cinza de Casca de Arroz.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 16 – Gráfico DRX da MK, CCA e FC



Nota: MK= Metacaulim; FC= Filer Calcário; CCA= Cinza de Casca de Arroz.
 Fonte: Elaborada pelo autor

O filer calcário apresentou uma composição predominantemente composta por calcita e quartzo, com presença secundária de dolomita, indicando uma origem sedimentar típica de rochas carbonáticas. A presença de quartzo microcristalino é comum em calcários, conforme destacado por Abrahão (1983), sugerindo uma possível influência de processos geológicos na formação do material.

Já a cinza de casca de arroz mostrou uma composição quase exclusivamente composta por cristobalita, um polimorfo de sílica, indicando uma intensa modificação estrutural durante o processo de queima. Por outro lado, o metacaulim, apresentou uma composição mais complexa, com fases de quartzo, mulita e cristobalita, indicando que o caulim original sofreu uma desidroxilação completa e uma transformação estrutural significativa, resultando na formação de fases estáveis a alta temperatura. A presença de mulita e cristobalita sugere que o metacaulim atingiu uma temperatura suficiente para permitir a formação dessas fases, que são típicas de argilas termicamente tratadas.

3.4.2 Determinação de Propriedades Físicas e Químicas

A distribuição granulométrica foi realizada por meio do ensaio de granulometria à laser, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS, bem como os ensaios de área superficial específica por adsorção de nitrogênio (BET) e massa específica por picnometria a gás hélio. O ensaio de Perda ao Fogo das matérias-primas foi realizado de acordo a norma CEMP nº 120 (ABIFA, 2003) no Laboratório de Metalurgia Física da UNISINOS.

A determinação das propriedades químicas foi realizada utilizando-se a Fluorescência de Raios-X (FRX) por dispersão de energia com análise semi-quantitativa da composição química dos materiais em estudo no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS. A Tabela 5 apresenta a caracterização físico-química dos materiais utilizados na presente pesquisa e a Figura 17 apresenta as suas distribuições granulométricas.

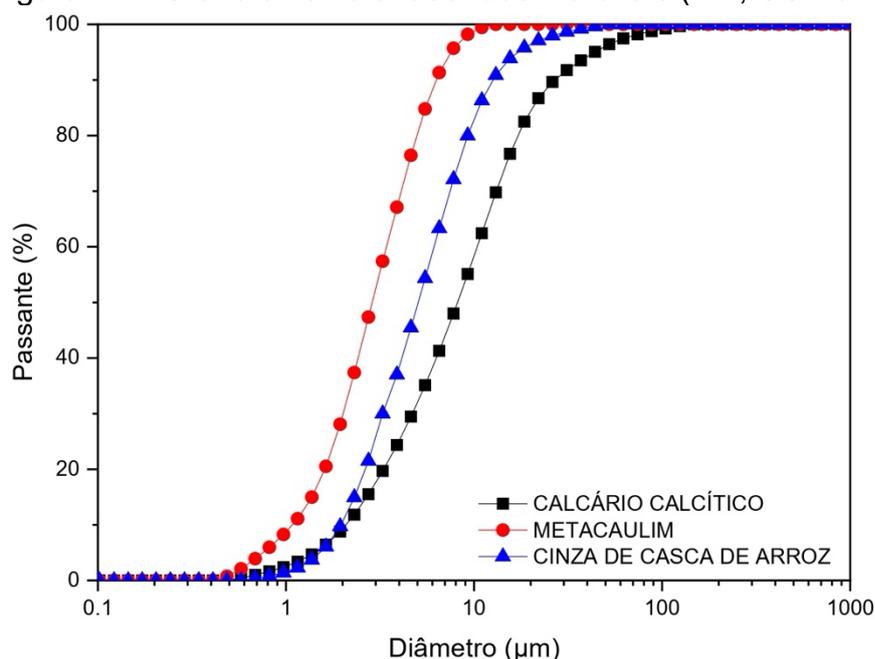
Tabela 5 – Composição físico-química dos materiais

| Composição Química | Metacaulim (MK) | Cinza de Casca de Arroz (CCA) | Fíler Calcário (FC) |
|--|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 49,09 | 85,45 | 19,43 |
| Al ₂ O ₃ | 33,73 | - | 3,47 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,78 | 0,05 | 1,30 |
| CaO | - | 0,17 | 37,77 |
| MgO | 0,39 | - | 0,75 |
| SO ₃ | - | 0,06 | - |
| Na ₂ O | 0,10 | - | 0,92 |
| K ₂ O | 0,10 | 0,69 | 0,69 |
| MnO | - | 0,03 | 0,04 |
| P ₂ O ₅ | 0,19 | 0,19 | 1,16 |
| TiO ₂ | 1,02 | - | 0,18 |
| P. F. | 10,08 | 8,36 | 35,02 |
| Caracterização Física | | | |
| Área Superficial por BET (m ² /g) | 13,93 | 17,75 | 1,98 |
| Massa Específica (g/cm ³) | 2,45 | 2,19 | 2,69 |
| D ₁₀ (µm) | 1,09 | 1,96 | 2,09 |
| D ₅₀ (µm) | 2,88 | 5,05 | 8,18 |
| D ₉₀ (µm) | 6,28 | 12,60 | 26,89 |
| D _M (µm) | 3,24 | 5,90 | 10,18 |

Nota: Análise granulométrica por via úmida

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 17 – Granulometria à laser dos materiais (MK, CCA e FC)



Fonte: Elaborada pelo autor

O hidróxido de potássio (KOH) utilizado foi produto sólido em forma de escamas, decoloração branca ou quase branca, altamente higroscópicas, sem odor, com peso molecular de 56,11 g/mol, PA (para análise/uso laboratorial) com grau de pureza de 98%.

3.5 ETAPA III – DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES

Foram desenvolvidas quatro formulações distintas, sendo todas à base de metacaulim para que à medida de incorporação de matérias-primas, os produtos das reações pudessem ser bem identificados. Para obtenção de maior sinergia entre os componentes de cada composição realizou concomitante a formulação das misturas breve estudo de empacotamento de partículas através do software EMMA (Elkem Material Mix Analyzer), auxiliando na avaliação e determinação das melhores proporções de cada material para obtenção da maior densidade possível.

A Tabela 06 apresenta os traços em massa utilizados para cada mistura de cimentos álcali-ativados produzidos com precursor metacaulim, cinza de casca de arroz e filer calcário.

Tabela 6 – Traços em massa para cada mistura de cimento álcali-ativado.

| Mistura | MK | CCA | FC | KOH (MK) | Relação a/ag | Relação Si:Al | Densidade (Kg/m ³) |
|------------------|------|------|------|----------|--------------|---------------|--------------------------------|
| MK | 1,00 | - | - | 0,15 | 0,80 | 1:1,17 | 2,40 |
| MK+FC | 0,80 | - | 0,20 | 0,15 | 0,80 | 1:1,09 | 2,45 |
| MK+CCA | 0,80 | 0,20 | - | 0,15 | 0,80 | 1:0,81 | 2,35 |
| MK+CCA+FC | 0,80 | 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,80 | 1:0,93 | 2,40 |

Nota 01: MK= Argila Calcinada; FC= Filer Calcário; CCA= Cinza de Casca de Arroz; KOH= Hidróxido de Potássio.

Nota 02: Massa de KOH calculada em razão da massa de MK (precursor).

Nota 03: Relação Si:Al= relação molar.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.6 ETAPA IV – PRODUÇÃO DE PASTAS E ANÁLISES

A produção das pastas cimentícias foi realizada de acordo com as misturas de cimentos álcali-ativados apresentadas na Etapa III, com controle das condições de operação, armazenamento e análises. As moldagens e ensaios, bem como, a cura das amostras/corpos de prova foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS.

O preparo das soluções ativadoras para produção das pastas foi dado pela mistura do KOH e H₂O, ambos nas proporções determinadas conforme os fatores de controles adotados. As soluções foram preparadas com antecedência de uma hora à mistura com o precursor, mantidas em sala climatizada (23 ± 2 °C, $\approx 60\%$ UR).

Inicialmente os materiais componentes de cada amostra (com seus devidos percentuais de massa) foram homogeneizados durante 1 minuto com o auxílio de um bastão metálico. Em sequência adicionou-se 100% da solução ativadora/aglomerante e procedeu-se com a mistura inicial das pastas durante outro minuto de forma manual (novamente com o auxílio de um bastão metálico). Posteriormente as pastas, contendo todos os materiais, foram misturadas por mais 10 minutos em um misturador mecânico, adaptado, com rotação de 1.000 ± 200 RPM, com disco dispersor dentado, produzido em aço inox, de 40 mm de diâmetro e espessura de 1,5 mm.

Para a moldagem foram utilizadas formas com base de encaixe para tubos de PVC (diâmetro 25mm e altura de 50mm) produzidas em impressora 3D. Utilizou-se óleo desmoldante nas laterais dos CPs e ao fundo (na base de encaixe) parafina a fim de regularizar a superfície áspera e facilitar a desmoldagem. O adensamento

foi realizado em duas camadas, preenchendo-se a forma até a metade do molde, com batidas suaves da forma na bancada, com o intuito de reduzir possíveis vazios.

Após a moldagem, vibrou-se por 30 segundos em chapa elétrica vibratória com o objetivo de retirar o ar aprisionado pela moldagem. As formas então moldadas e vibradas foram vedadas com lâmina de vidro, impedindo a evaporação da água da mistura, e postas em cura na sala climatizada (23 ± 2 °C, $\approx 60\%$ UR). Adaptou-se o procedimento de moldagem conforme os procedimentos utilizados por Lemougna et al. (2014), Djobo et al., (2014), Lemougna et al. (2013) e Tchakoute et al. (2013b).

A Figura 18 apresenta as formas utilizadas, bem como, o aspecto e armazenamento dos materiais pré mistura e consistência pós mistura e moldagem.

Figura 18 – Formas utilizadas, aspecto e armazenamento de materiais pré mistura e consistência pós mistura e moldagem.



Fonte: Elaborada pelo autor

Posteriormente para o ensaio de resistência a compressão axial, os corpos de prova foram retificados em lixa mecânica, de gramatura 80 com rotação de 1180 RPM. Realizou-se o acabamento manual da superfície com lixa de gramatura 1000.

3.6.1 Análises Térmicas

As análises térmicas realizadas foram termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a fim de avaliar perdas e ganhos de massa de amostras sob ciclos de aquecimento contínuo ou uniforme, e a cinética das reações de decomposição térmica. Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS. As análises foram realizadas aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade das amostras em pó, com intervalo entre 25°C a 1020°C, e incremento de temperatura de 10°C/min.

3.6.2 Análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Biologia Molecular, Microbiologia e Toxicologia na UNISINOS, objetivando investigar e determinar a presença de grupos funcionais, compostos e composição química nos ligantes álcali-ativados. As análises foram realizadas aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade com amostras em pó. Equipamento utilizado da marca Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR, varreduras por amostra= 30, verificações em segundo plano= 30, resolução= 4cm⁻¹, faixa= 4,000.00 – 650.00, apodização= Happ-Genzel.

3.6.3 Análises de Difração de Raios X – DRX

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), objetivando a investigação mineralógica das amostras, por meio de análise qualitativa e semiquantitativa (*Reference Intensity Ratio* – RIR) dos produtos gerados pelas mesmas. As análises foram realizadas aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade das distintas amostras, em pó. Nas amostras em pó o material pulverizado ou desagregado foi depositado em um porta amostra específico para pó procurando-se preservar a desorientação das partículas onde todos os minerais ou estruturas cristalinas são analisados.

A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - θ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. A amostra em pó foi analisada no intervalo angular de 2 a $72^\circ 2\theta$ em passo de $0.05^\circ/1s$ utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0.6 mm no detector.

3.6.4 Análises de Desempenho Mecânico

Para as análises de desempenho mecânico foram moldados quatro corpos de prova para cada mistura por idade, com $\varnothing 25\text{mm}$ e altura de 50mm para posterior rompimento aos 3, 7, 28 e 91 dias, em prensa hidráulica disponível no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS (EMIC DL 2000, com capacidade de carga de 2000 kgf, com erro menor que 0,5% e com velocidade de deslocamento da prensa igual a 0,008 mm/s). Para as análises térmicas (TG/DTG e DSC), FTIR e DRX utilizaram-se dos fragmentos rompidos nos testes de compressão axial, em suas respectivas idades (3, 7, 28 e 91 dias).

3.6.5 Análises de Formação de Eflorescências

Para as análises de formação de eflorescências foi utilizado método adaptado ao proposto por Zhang et al. (2014); Kani et al. (2012); Kani, Allahverdi, Provis (2012) e Zhang et al. (2018). Para tanto, a técnica consiste no seguinte: moldagem de dois corpos de prova ($\varnothing 25\text{mm}$ e altura de 50mm) por mistura, os quais foram mantidos em cura em ambiente climatizado ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) até a idade de 28 dias, para a estabilização de sua umidade interna. Logo após, foram introduzidos em lâmina constante de 3mm de água durante sete dias, sendo verificado diariamente a necessidade de ajuste e reposição de água, avaliado com o uso de paquímetro, a fim de, manter-se o padrão inicial. A análise qualitativa da formação de eflorescências foi realizada através de registro fotográfico (do corpo de prova com maior degradação) diário e ao final do período de ensaio, as amostras foram classificadas visualmente em duas categorias: sem degradação e com degradação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo em vista o que teoricamente foi discutido nos capítulos anteriores e, considerando a necessidade de se adotar uma sequência lógica e coerente, desde a proposta dos objetivos e das questões da pesquisa até as respectivas conclusões, bem como, a conexão entre eles, neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental. Os ensaios foram realizados com os corpos de prova em diferentes idades, conforme exposto na metodologia experimental, possibilitando assim analisar e avaliar o comportamento e o desempenho de todos os materiais e de todas as misturas desenvolvidas a curto e médio prazo, verificando e discutindo a viabilidade técnica das mesmas.

4.1 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas desempenham um papel crucial na caracterização de cimentos álcali ativados, fornecendo informações valiosas sobre o comportamento térmico desses materiais inovadores. Através de técnicas como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTG), é possível monitorar as mudanças de temperatura e peso em uma amostra à medida que ela é submetida a diferentes condições térmicas. Essas análises permitem a identificação de eventos térmicos, como a desidratação, a carbonatação, a formação de fases cristalinas e outras reações, oferecendo uma visão detalhada das transformações que ocorrem nos cimentos álcali ativados em resposta ao calor.

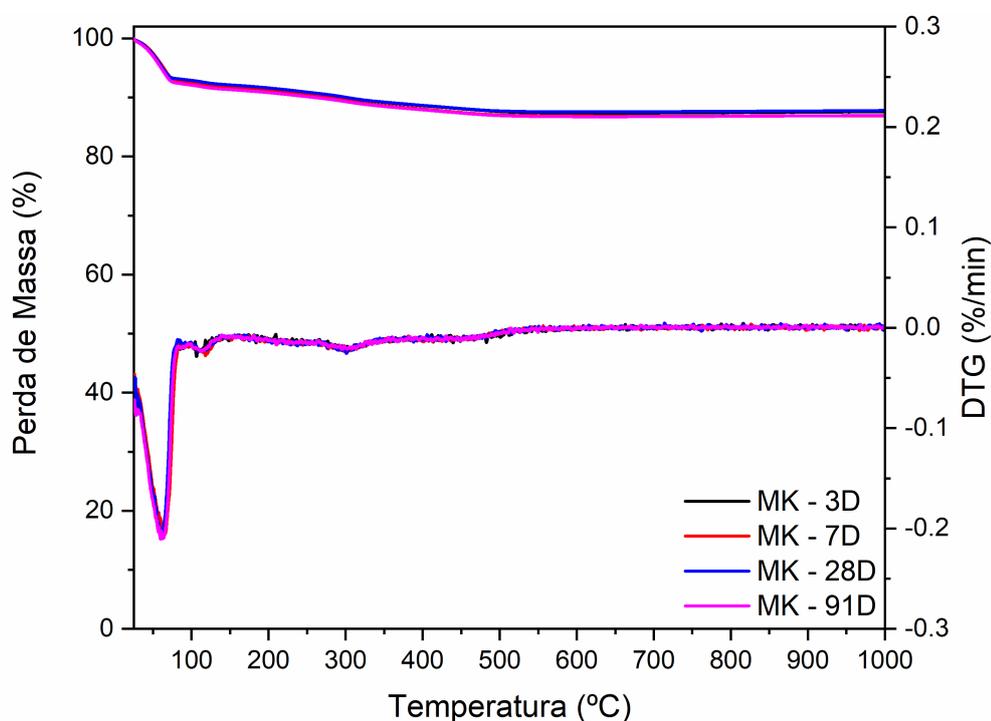
A análise térmica também é fundamental para avaliar a estabilidade térmica desses materiais em aplicações práticas, como na construção civil. Ela ajuda a prever o comportamento dos cimentos álcali ativados em situações de exposição a altas temperaturas, sendo crucial para garantir a durabilidade das estruturas. Além disso, as análises térmicas permitem estudar as cinéticas de ativação alcalina, revelando os mecanismos e as velocidades das reações que levam à formação das fases desejadas. Esse conhecimento é essencial para o desenvolvimento de formulações de cimentos álcali ativados mais eficazes e sustentáveis, contribuindo para a inovação na construção e a busca por materiais de baixo impacto ambiental. Em resumo, as análises térmicas desempenham um papel fundamental na pesquisa

e no avanço dos cimentos álcali ativados, proporcionando insights essenciais para a sua aplicação prática na indústria da construção.

4.1.1 Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

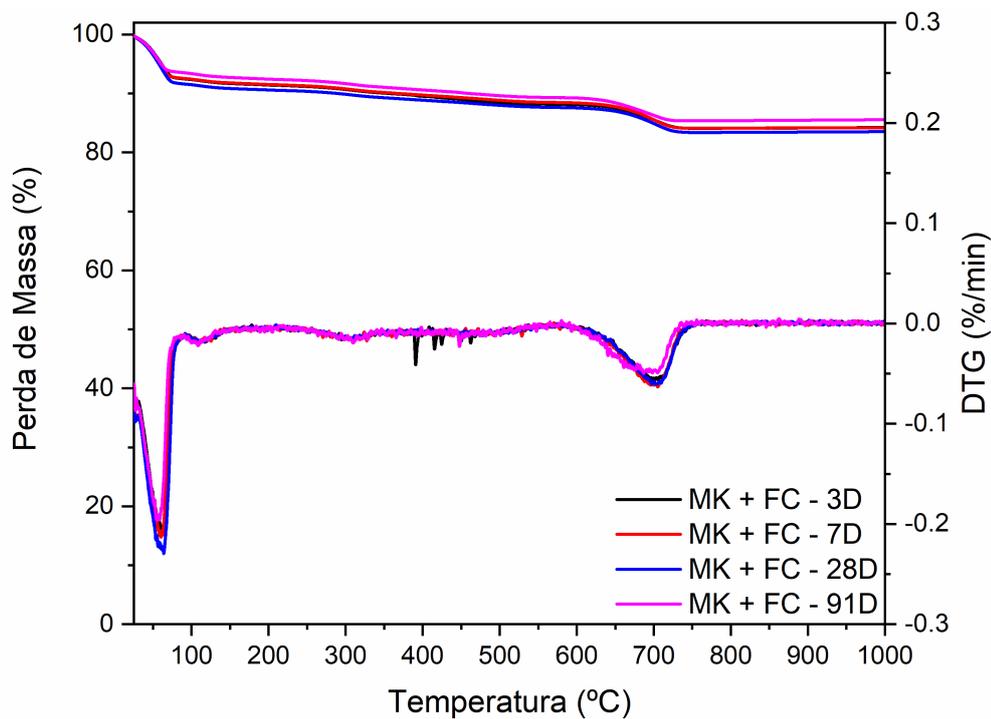
Em resumo, as análises termogravimétricas (TG/DTG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são ferramentas indispensáveis na pesquisa e desenvolvimento de cimentos álcali ativados, colaborando especialmente na previsão de possíveis problemas de degradação quando expostos a altas temperaturas, contribuindo assim para a inovação e na busca por soluções mais sustentáveis em consonância com as demandas da construção civil e sua evolução. Por conseguinte, as Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam os gráficos de TG/DTG, e posteriormente são apresentados os gráficos de DSC para as misturas estudadas nas diferentes idades.

Figura 19 – Gráfico TG/DTG para mistura MK em diferentes idades



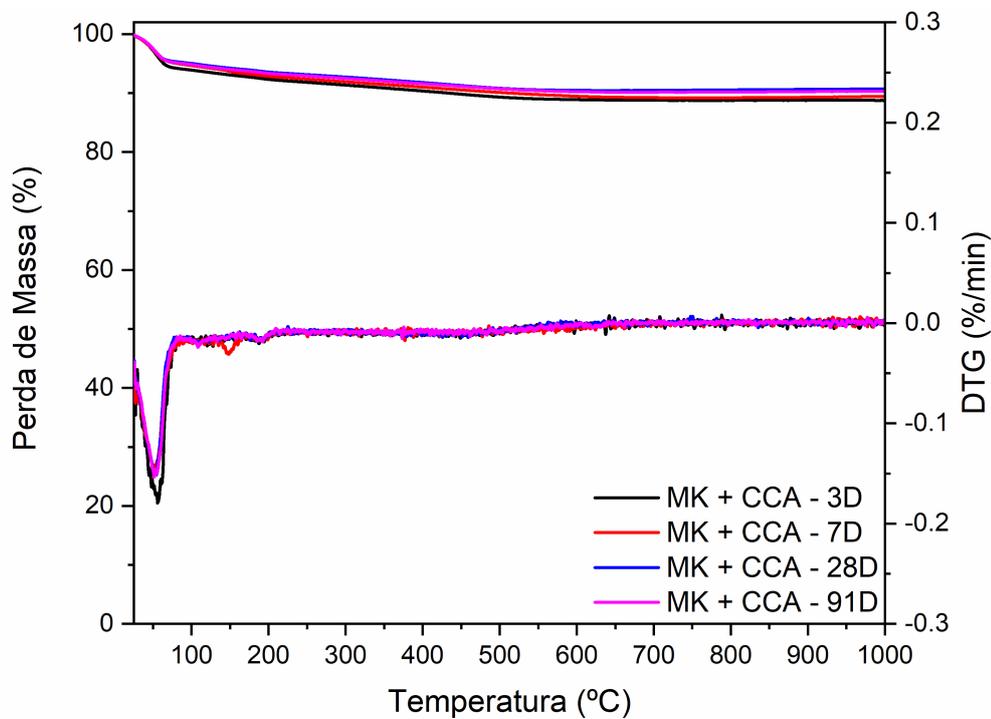
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 20 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+FC em diferentes idades



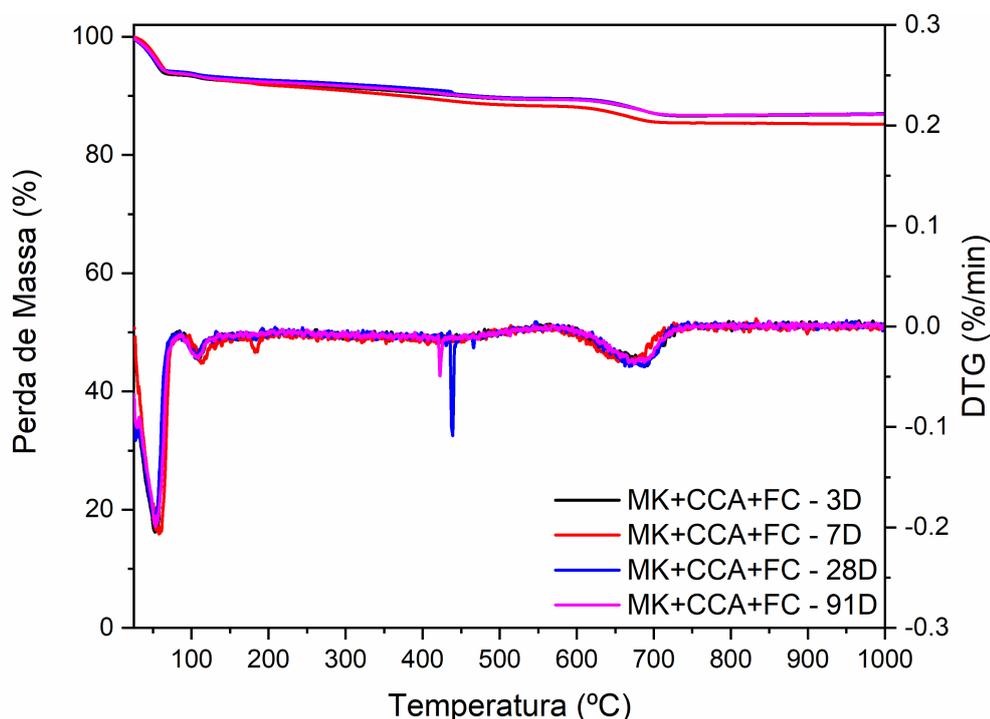
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 21 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+CCA em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 22 – Gráfico TG/DTG para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

Dado o exposto, verificando-se e analisando-se as Figuras 19, 20, 21 e 22 nota-se inicialmente a presença de alguns pico/vales nos gráficos de TG/DTG das distintas amostras, ou seja, ocorrência de perdas de massa das mesmas em intervalos de temperaturas específicas. De maneira geral tem-se a diminuição dos picos/vales com o aumento das idades, no entanto, são diminuições ínfimas que apresentam pouquíssimas diferenças entre as mesmas.

Sendo assim, observa-se que os picos que ocorrem entre 25°C a 100°C, bem como, 100°C a 200°C estão presentes em todas as amostras, MK, MK+FC, MK+CCA e MK+CCA+FC, sendo que incluem e se dividem em duas etapas, denominadas etapas 1 e 2, respectivamente. A etapa 1 (cerca de 25–100°C) e a etapa 2 (cerca de 100–200°C) correspondem ao processo de evaporação da água livre, ao processo de evaporação da água adsorvida fisicamente e ao processo de evaporação de água quimicamente combinada (FERNANDEZ et al., 2011; AIKEN et al., 2018; LIUA et al., 2020; ZAWRAH et al., 2020; ZHENG et al., 2022).

Além disso, os picos endotérmicos entre 135°C a 190°C, aproximadamente, são relativos à perda de água ligada ao produto de reação resultante da álcali ativação (KHAN et al., 2016). Indiretamente, a perda de água ligada aos géis dá uma estimativa da presença de produto da reação (NATH et al., 2016). Tais moléculas

podem ser intercrystalinas ou interagir com a rede de cristais que formam os géis de aluminossilicato (NERGIS et al., 2020).

Para MK e MK+FC existe a presença de pico entre 250°C a 350°C, sendo que se divide em uma etapa, denominada etapa 3. A perda de massa na etapa 3 (cerca de 250–350°C) ainda atribui-se à desidroxilação da água quimicamente combinada liberada de moléculas Si-O-H (KHAN et al., 2016). Posteriormente relaciona-se às transformações estruturais de óxido de ferro mal ordenado da composição do metacaulim (cristalizado em hematita) e a eliminação dos hidróxidos de alumínio (SOUZA, 2008; PROVIS, et al. 2009; ALUJAS et al., 2015).

Para as amostras MK, MK+FC, MK+CCA e MK+CCA+FC existe a presença de vale entre 350°C a 600°C (ainda que discretamente acentuado), denominando-se como etapa 4 e corresponde a formação dos géis amorfos, principalmente, C-A-S-H e N(K)-A-S-H, e possivelmente C-S-H e C-(N)-A-S-H. A formação desses géis é um processo endotérmico, observando-se uma área ampla e suave de perda de massa na curva DTG, ou seja, uma taxa de precipitação térmica mais baixa e mais ampla. A taxa de segurança térmica diminui à medida que os géis amorfos se formam, o que resulta em um vale nessa faixa de temperatura.

Um estudo recente investigou o comportamento de cimentos obtidos da mistura de cinza volante, escória de alto forno e metacaulim. Essa mistura ternária apresentou uma microestrutura homogênea e densa, com o desenvolvimento de vários géis como C-S-H, C-A-S-H, N(K)-A-S-H e C-(N)-A-S-H (KAMATH; PRASHANTH; KUMAR, 2021). Ismail et al. (2014) observaram a coexistência de géis C-A-S-H e N(K)-A-S-H em misturas de cinza volante e escória de alto forno. Entretanto, em sistemas em que o teor de escória era igual ou inferior ao de cinza volante, um gel do tipo híbrido de aluminossilicato de cálcio-sódio hidratado [CaO-(Na₂O)-Al₂O₃-SiO₂-H₂O], cuja abreviatura é C-(N)-A-S-H, se destaca.

A incorporação de cálcio, ocasionada pela mistura de precursores de alto e de baixo teor de cálcio, como cinza volante e escória de alto forno, respectivamente, promove a coexistência dos géis N(K)-A-S-H, C-A-S-H e C-S-H. Além disso, um tipo de gel híbrido C-(N)-A-S-H também é formado. Esse terceiro grupo intermediário agrega as vantagens dos dois sistemas primários e parece promissor para o aproveitamento de variados tipos de precursores combinados. Por outro lado, em sistemas de baixo teor de cálcio predomina o gel do tipo N(K)-A-S-H, que apresenta

estruturas amorfas a semicristalinas, e fases zeolíticas cristalinas (COSTA; CABRAL; NOGUEIRA 2022).

Para as amostras MK+FC e MK+CCA+FC existe a presença de pico entre 600°C a 750°C. A etapa 5 (cerca de 600–750°C) esta associada a decomposição de carbonatos (ISMAIL et al., 2013; LONGHI et al., 2022), como ocorre com a calcita, que geralmente se decompõe em CaO e CO₂ (LIANG et al., 2019a; SHI; YE; ZHANG, 2020). Segundo El-Hassan; Shao; Ghoulch (2013), a perda de massa do CaCO₃ pode ocorrer entre 550°C e 720°C quando ele está pouco cristalino ou entre 720°C e 950°C quando o CaCO₃ está cristalino (na forma de calcita).

Também associa-se à desidroxilação decomposição dos argilominerais (caulinita residual) presentes nos materiais (MEDINA, 2011; ALUJAS et al., 2015). Ainda, o pico localizado entre 600°C e 750°C pode ser atribuído à reação de álcali com a sílica amorfa (KHAN et al., 2016; SOARES, 2020), a partir de 700°C havendo fenômenos associados a recristalização das pseudo zeólitas e/ou geopolímeros (SORE et al., 2016).

Ainda, faz-se relevante a verificação da presença de picos nas amostras MK+FC e MK+CCA+FC, para idades isoladas (MK+FC em 3 dias, MK+CCA+FC em 28 e 91 dias), entre 350°C e 450°C de ambas. De acordo com as temperaturas de ocorrência dos picos, bem como, a maneira isolada em que eles acontecem, atribuem-se os mesmos a possíveis impurezas presentes nas amostras.

A Tabela 7 apresenta, de maneira resumida, os picos que foram observados e analisados, propiciando assim uma visão facilitada para o entendimento e comparação das informações coletadas no contexto desta análise.

Tabela 7 – Resumo dos picos/vales do ensaio TG/DTG das amostras

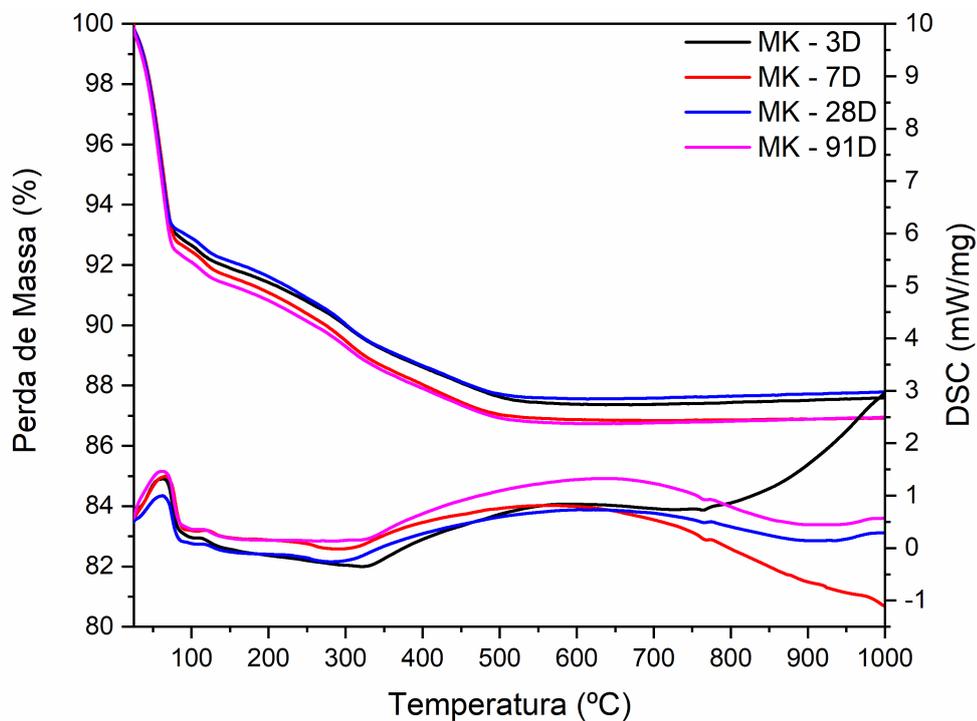
| Amostra/Mistura | MK | MK+FC | MK+CCA | MK+CCA+FC |
|-----------------|----|-------|--------|-----------|
| 25/100°C | X | X | X | X |
| 100/200°C | X | X | X | X |
| 250/350°C | X | X | | |
| 350/600°C | X | X | X | X |
| 600/750°C | | X | | X |
| *350/450°C | | X | | X |

NOTA: *= Picos/vales isolados.

Fonte: Elaborada pelo autor

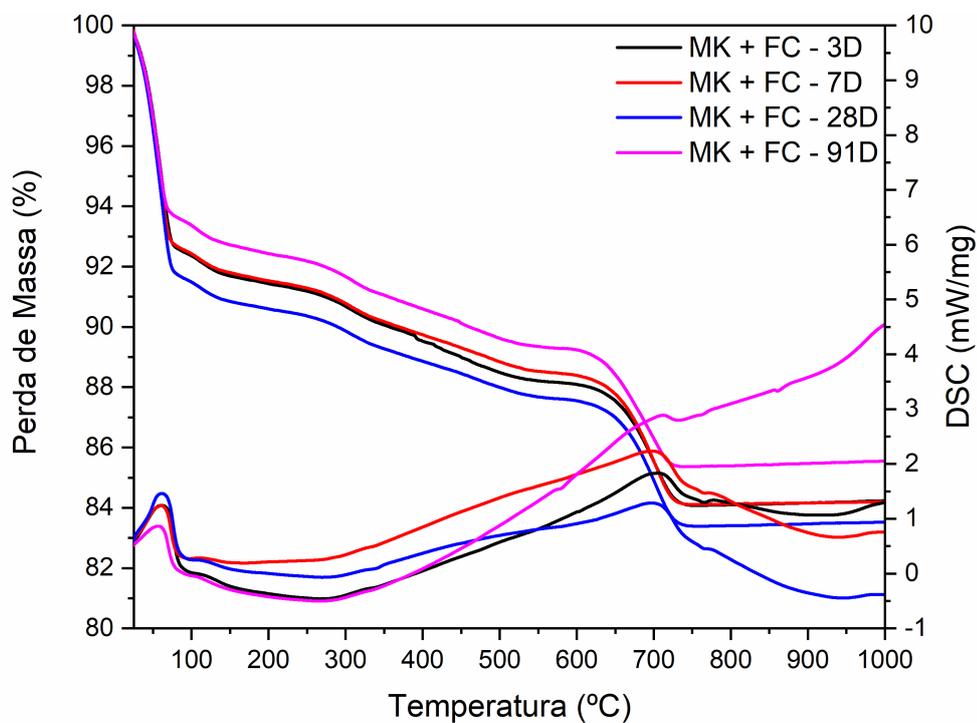
Em sequência, as Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam os gráficos de DSC para as misturas estudadas nas diferentes idades.

Figura 23 – Gráfico DSC para mistura MK em diferentes idades



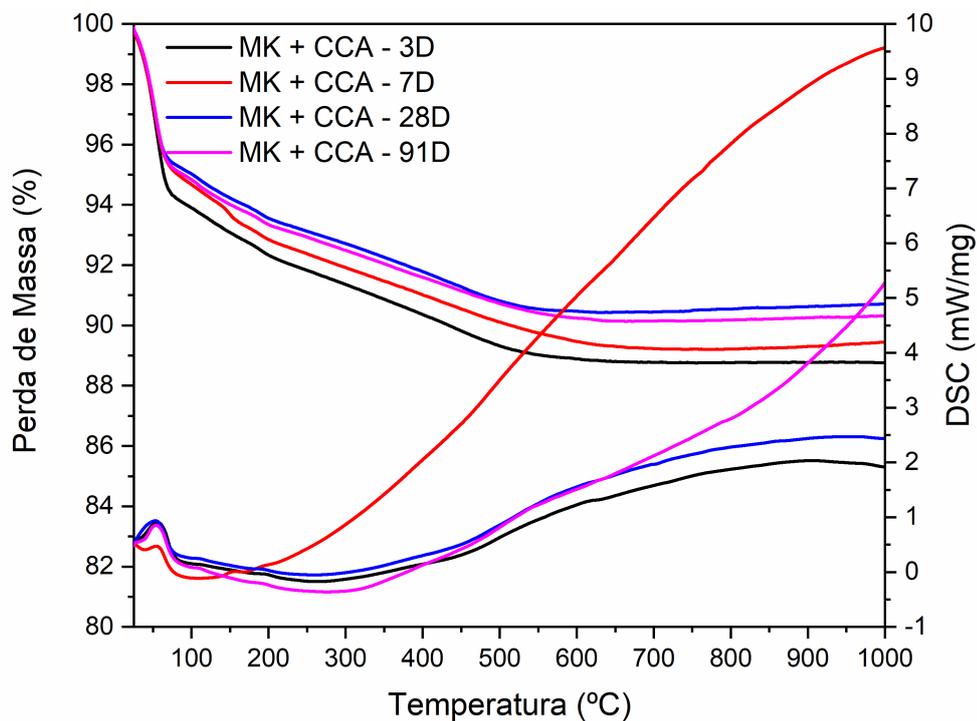
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 24 – Gráfico DSC para mistura MK+FC em diferentes idades



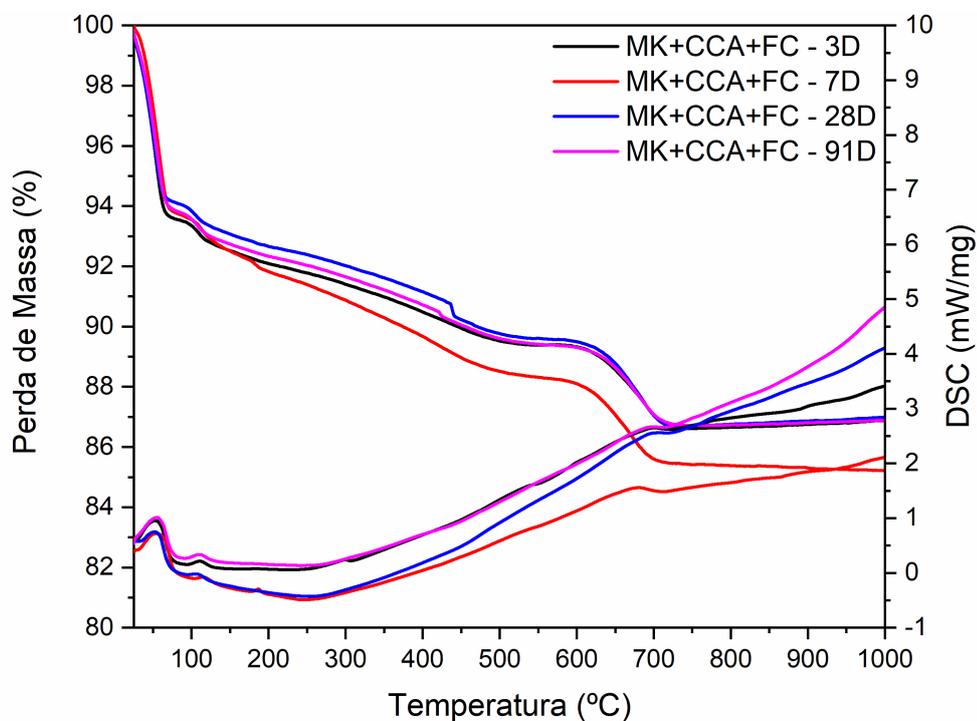
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 25 – Gráfico DSC para mistura MK+CCA em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 26 – Gráfico DSC para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

De modo geral os picos/vales observados encontram-se nas mesmas temperaturas que os picos/vales observados nos ensaios de TG/DTG, especialmente no que diz respeito às temperaturas de 25°C a 100°C, 100°C a 200°C, 350°C a 600°C, que possuem picos exotérmicos presentes em todas as amostras, ou seja, MK, MK+FC, MK+CCA e MK+CCA+FC. Percebe-se também nas misturas/amostras MK e MK+FC pico endotérmico entre as temperaturas de 250°C a 350°C, sendo essa tendência também sutilmente presente nas amostras MK+CCA e MK+CCA+FC, sendo que nas amostras MK+FC e MK+CCA+FC tem-se a presença de pico exotérmico entre as temperaturas de 600°C a 750°C. Nota-se ainda, que a exemplo de TG/DTG as diferenças entre os picos/vales são mínimas entre as distintas idades de ensaio.

A calorimetria dos geopolímeros, ou neste caso, de cimentos álcali ativados, pode ser dividida especialmente em três fases: a primeira fase de 20°C a 100°C, indicando perda de massa devido à água fisicamente ligada, ou seja, água evaporada. A segunda fase de 100°C a 300°C que indica perda de massa devido a água quimicamente combinada, e acima dos 300°C relacionando a desidroxilação dos grupos OH e policondensação nas ligações Si-O-Si ligando partículas geopoliméricas próximas (RAHIER;WASTIELS,1996; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; DAVIDOVITS, 2015).

Nos ensaios de DSC, os resultados obtidos revelam uma notável consistência com os dados provenientes dos ensaios de TG/DTG, tendo em vista que são técnicas que de certa forma se complementam. A análise comparativa entre essas duas técnicas revela uma concordância excepcional nos padrões de transições térmicas, oferecendo uma validação mútua dos resultados obtidos, reforçando a precisão e a confiabilidade das informações adquiridas durante o processo experimental, corroborando assim a integridade dos dados apresentados consolidando assim a compreensão aprofundada do comportamento térmico e das transformações de materiais das amostras estudadas.

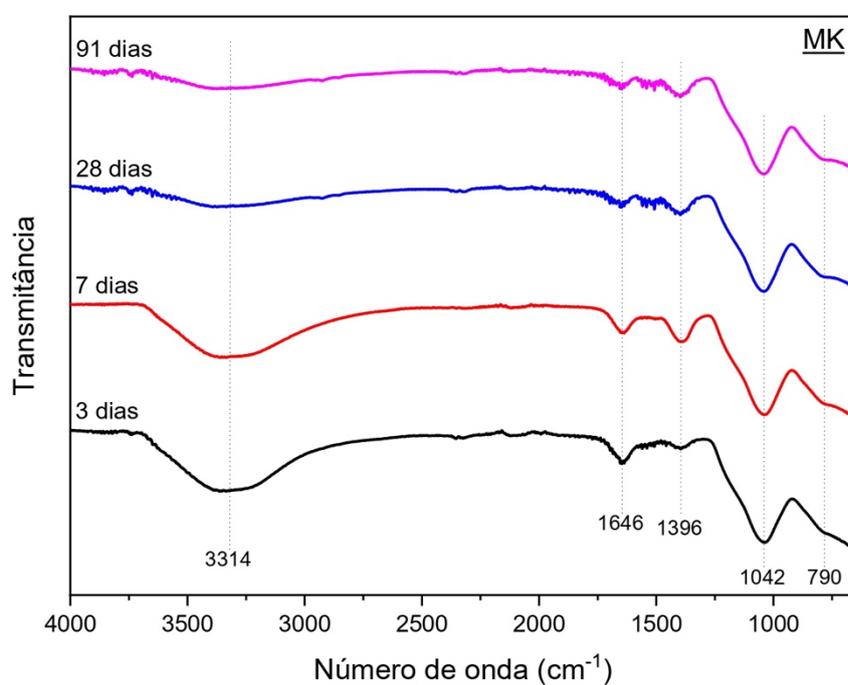
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, conhecida como FTIR, é uma técnica que utiliza a absorção de radiação infravermelha pela

amostra para identificar grupos funcionais de compostos presentes no material. No contexto dos cimentos álcali ativados, o FTIR é utilizado para mapear as características químicas das fases envolvidas, como silicatos e aluminatos, bem como para monitorar a evolução das reações químicas durante a ativação alcalina.

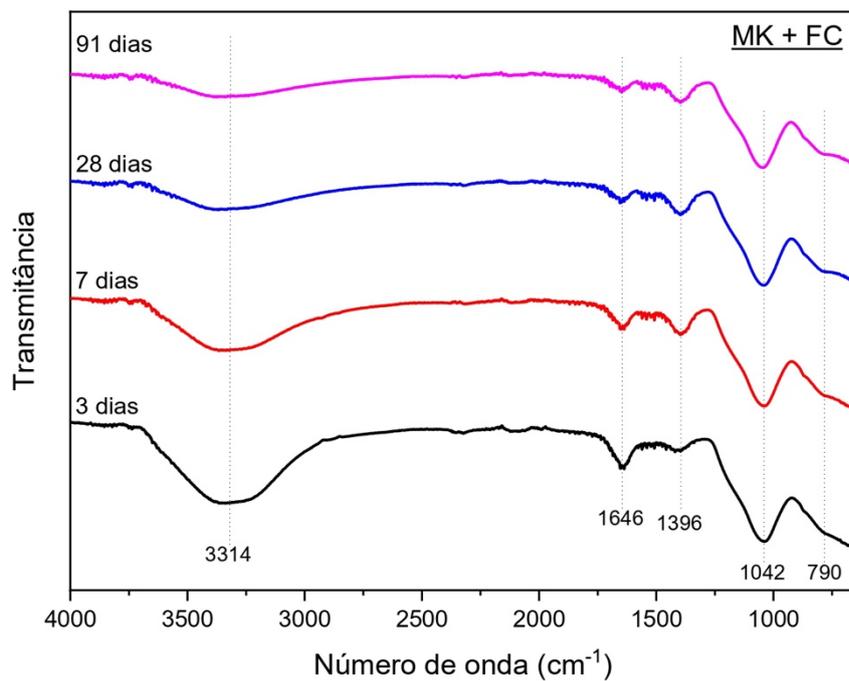
A vista disso, as Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam os gráficos de FTIR com suas respectivas bandas para as misturas MK, MK+FC, MK+CCA e MK+CCA+FC nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 27 – Gráfico FTIR para mistura MK em diferentes idades



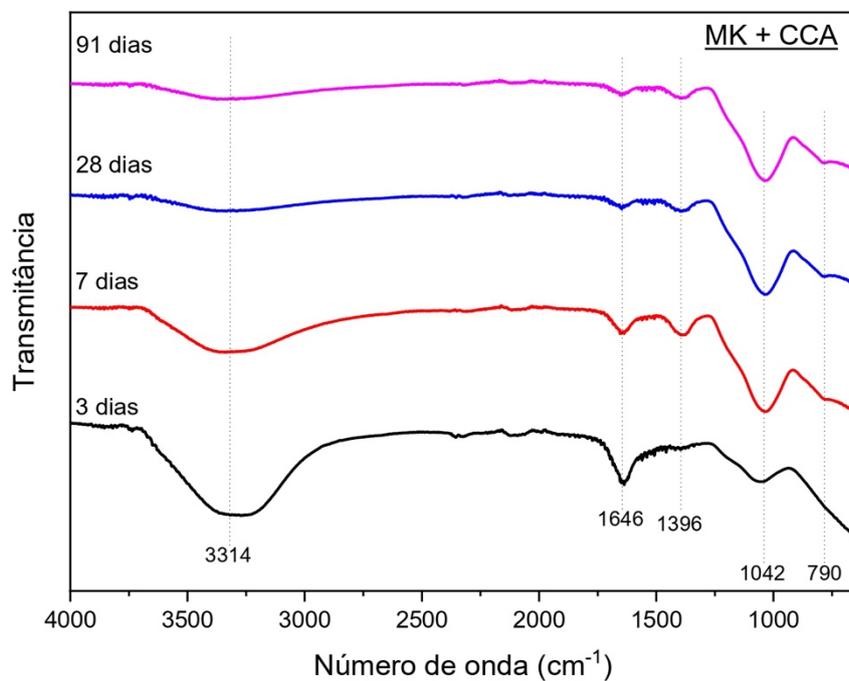
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 28 – Gráfico FTIR para mistura MK+FC em diferentes idades



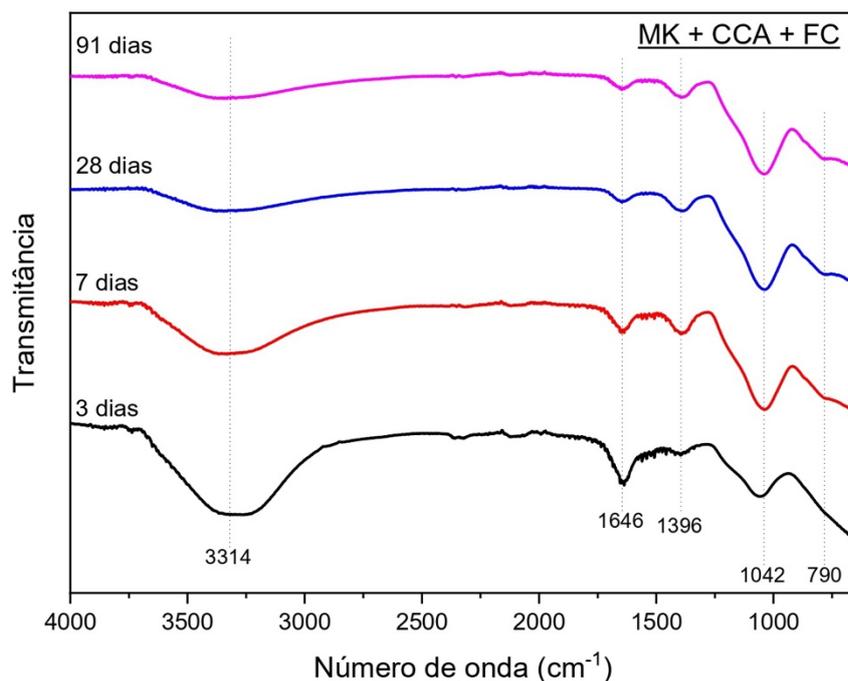
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 29 – Gráfico FTIR para mistura MK+CCA em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 30 – Gráfico FTIR para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades



Fonte: Elaborada pelo autor

A face dos gráficos apresentados, verificando-se e analisando-se os mesmos, Figuras 27, 28, 29 e 30 visualiza-se a presença de algumas bandas nos gráficos de FTIR das distintas amostras. De modo generalista, as bandas apresentadas em todas as mostras apresentam uma relativa semelhança, com mudanças basicamente na intensidade da ocorrência de cada uma delas, destacando-se as bandas em número de onda de 3314cm^{-1} , 1646cm^{-1} , 1396cm^{-1} e 1042cm^{-1} , as quais serão discutidas de forma individual na sequência. Evidencia-se ainda uma banda de menor intensidade aproximadamente em 790cm^{-1} .

Nota-se primeiramente a banda em 3314cm^{-1} , visto que a mesma está presente em todas as amostras analisadas, comportando-se de maneira semelhante, ou seja, havendo a atenuação da sua intensidade com o aumento das idades em todas as misturas desenvolvidas, apresentando-se de maneira mais discreta aos 91 dias. A banda no espectro 3314cm^{-1} para transmitância em um cimento álcali ativado à base de metacaulim associa-se a vibrações de grupos funcionais específicos, sendo que nessa região geralmente está relacionado a grupos funcionais H-OH.

Em sequência tem-se uma banda 1646cm^{-1} , que a exemplo da banda existente em 3314cm^{-1} está presente em todas as amostras analisadas, reagindo de

maneira similar, ou seja, havendo a redução da sua intensidade em idades mais avançadas em todas as misturas, especialmente aos 28 e 91 dias. Nesta região do espectro FTIR ($1600\text{-}1700\text{cm}^{-1}$), encontram-se bandas associadas a vibrações de grupos O-H. Percebe-se que a presença das bandas compreendidas entre $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ e $1630\text{-}1650\text{cm}^{-1}$, atribuídas ao modo de vibração grupos H-OH e O-H respectivamente, apontam a formação de produtos hidratados nas amostras analisadas (ISMAIL et al., 2014).

As bandas próximas e/ou entre 3430cm^{-1} e 3440cm^{-1} e/ou entre 1630cm^{-1} e 1650cm^{-1} relacionam-se às vibrações no grupo O-H da água molecular e estrutural das amostras (LEE; LEE, 2015; KAZE et al., 2022; SÁ RIBEIRO et al., 2022), visto que as moléculas de água superficiais ou fracamente ligadas aos geopolímeros são encontradas para vibrações de estiramento da ligação -OH em $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ (ZAHARAKI; KOMNITSAS; PERDIKATIS, 2010). Ainda as regiões de estiramento aproximadamente em 3700 , 3650 e 3620cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramentos (-OH) representando os grupos funcionais que estão relacionados à caulinita, montmorilonita e illita (ROSSEL et al., 2008; MADHAVAN et al., 2016).

As bandas entre 1650cm^{-1} e 1630cm^{-1} são atribuídas a estiramentos H-O-H, as quais indicam a presença de interações fracas de moléculas de H_2O que são adsorvidas na superfície ou estão presas nas regiões interlamelares da estrutura geopolimérica (NASCIMENTO, 2013; KAZE et al., 2022). À medida que se processa a cura das argamassas geopoliméricas, nesse caso, cimentos álcali ativados, estas bandas apresentam uma redução da sua intensidade, ainda esta redução também podendo ficar a dever-se à presença de estruturas zeolíticas (fases cristalinas) que necessitam de mais moléculas de água do que a fase geopolimérica (amorfa) (THARI et al., 2016).

A banda visualizada em 1396cm^{-1} , ao contrario das bandas observadas em 3314cm^{-1} e 1646cm^{-1} apresenta-se de maneira crescente em todas as amostras com o avançar das idades, tendo em vista que o incremento mais expressivo ocorre dos 3 para os 7 dias de idade dos CP's. Neste ponto do espectro FTIR (1396cm^{-1}), obtém-se bandas relacionadas a vibrações de ligações O-C-O, especialmente grupos funcionais dos carbonatos.

A banda de 1396cm^{-1} associa-se ao alongamento assimétrico e vibrações das ligações O-C-O do CO_3^{2-} (banda do carbonato), indicativas e comprovativas da ocorrência de alguma carbonatação atmosférica das diferentes amostras de cimento

álcali ativado no processo (FERNANDEZ-JIMENEZ; PALOMO, 2005; NAN et al., 2008; BERNAL et al., 2011b; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014; THARI et al., 2016). Salienta-se ainda que é comum em materiais álcali-ativados a formação de sais alcalinos, ocorrendo principalmente na superfície em contato com ácido carbônico atmosférico (LONGHI et al., 2019; ROBAYO-SALAZAR; RIVERA; GUTIÉRREZ, 2017), logo, o surgimento das bandas em torno de 1390 a 1550cm^{-1} são atribuídas ao fenômeno da eflorescência obtida da reação entre o hidróxido de sódio, ou nesta situação, hidróxido de potássio e o dióxido de carbono. Geralmente estão relacionados ao excesso de álcalis na matriz geopolimérica (GARCÍA, 2013; BELMOKHTAR et al., 2017).

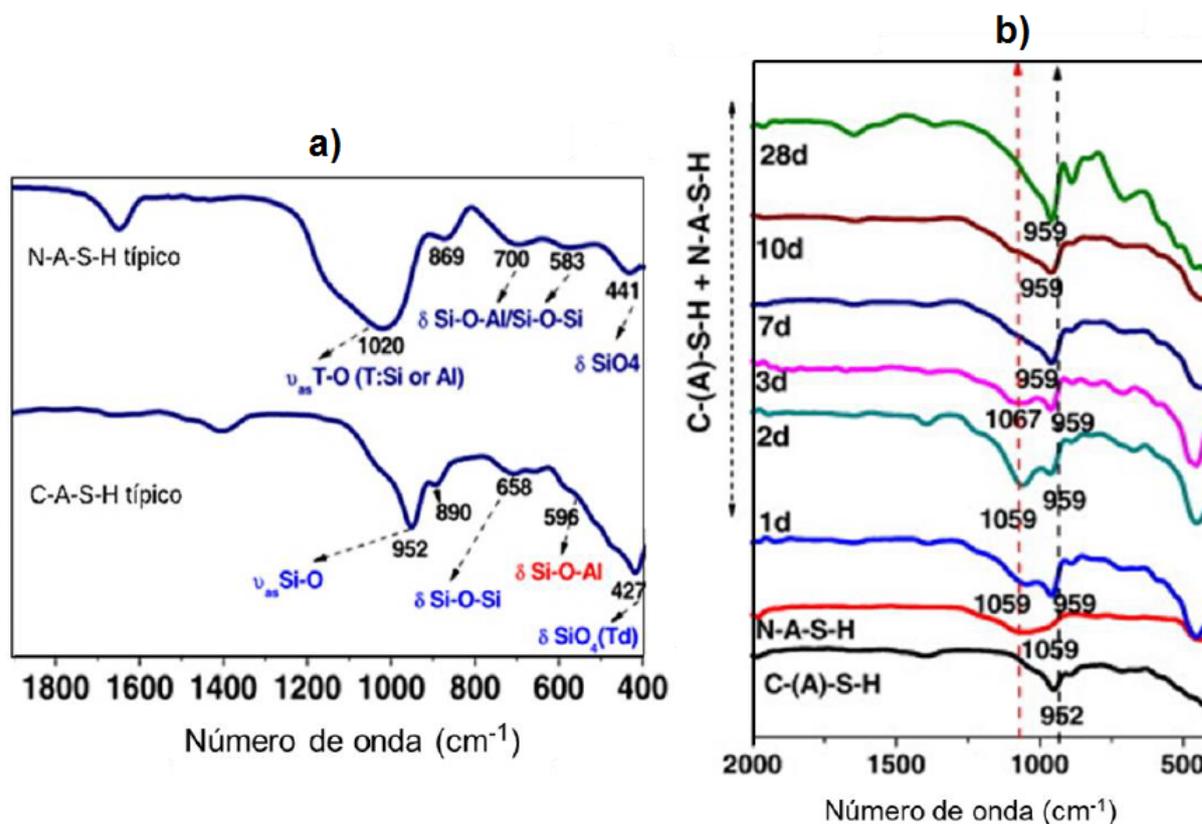
Por fim, tem-se a banda em 1042cm^{-1} , que a exemplo do pico visualizado em 1396cm^{-1} mostra-se de forma progressiva em todas as amostras com o aumento das idades, tendo em vista que o acréscimo mais expressivo também ocorre dos 3 para os 7 dias de idade dos CP's. A presença de uma banda em 1042cm^{-1} sugere que há grupos específicos que contêm ligações Si-O-Si/Si-O-Al nas amostras. Essas ligações estão associadas a grupos siloxano, que são comuns em materiais à base de silicato, como o metacaulim.

Em bandas aproximadamente entre 1200 a 900cm^{-1} , em matérias-primas, que contêm silício e alumínio, as mesmas são atribuídas às vibrações assimétricas da ligação T-O-Si (T = Si ou Al) que são resultados da reorganização da molécula de TO_4 , ou seja, do SiO_4 e AlO_4 durante a reação de geopolimerização (ABDALQADER; JIN; AL-TABBAA, 2016; KAYA; SOYER-UZUN, 2016; BOŠKOVIĆ et al., 2019). Pode-se perceber modos vibracionais entre 1000 - 1030cm^{-1} caracterizando o processo de geopolimerização através da formação de um gel; podendo-se considerar o grau de geopolimerização através destas bandas características, que são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al (NASCIMENTO, 2013; TCHAKOUTÉ et al., 2016).

Ao examinar as propriedades intrínsecas dos sistemas formados pelos géis N-A-S-H e C-A-S-H, Garcia-Lodeiro et al. (2011) obtiveram os perfis individuais de FTIR de ambos os géis (Figura 37 (a) e enfatizam a banda mais importante em aproximadamente 1000cm^{-1} , associada à vibração do alongamento assimétrico da ligação Si-O (Si-O-Si), que é de aproximadamente 960cm^{-1} para o CASH e 1020cm^{-1} para o N-A-S-H. Além do mais, ao investigarem a progressão do sistema de combinação formado pelos géis N-A-S-H e C-A-S-H ao longo do tempo (Figura 31

(b), observando uma redução gradual na posição das principais bandas de absorção em direção à faixa relacionada ao C-A-S-H, em torno de 960cm^{-1} .

Figura 31 – Espectros de FTIR: a) para os géis; b) da mistura C-A-S-H + N-A-S-H



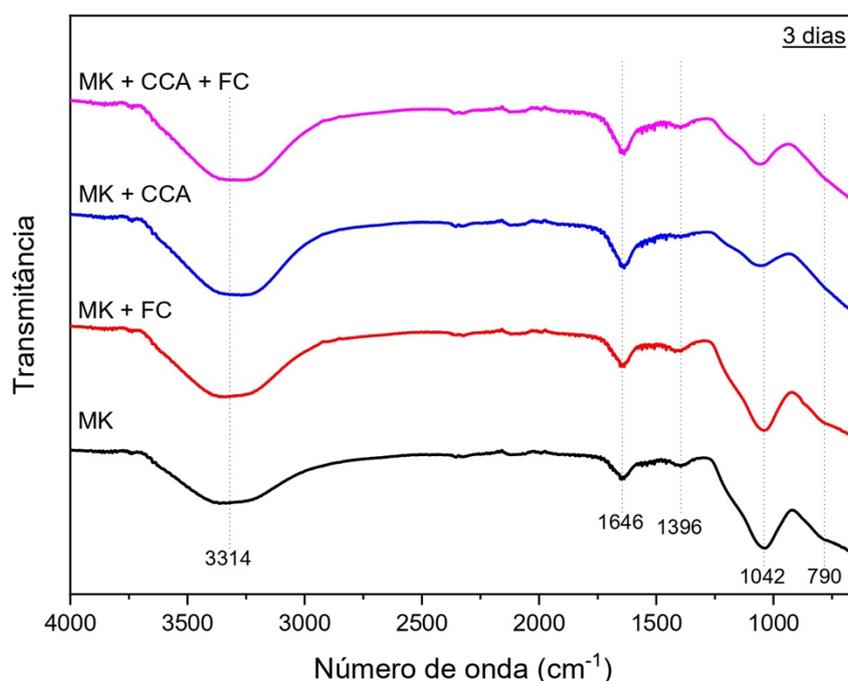
Fonte: Adaptado de Garcia-Lodeiro et al. (2011)

As bandas em 777 , 1345 e 469cm^{-1} são características do MK (APOLONIO et al., 2020), sendo que as bandas em torno de 770cm^{-1} a 790cm^{-1} estão relacionados à ligação Si-O-Si da sílica, além de vibrações de flexão de ligações como O-Al-O e O-Si-O (MUCSI et al., 2015; NG et al., 2018; BOŠKOVIĆ et al., 2019; FANG; ZANG, 2020; MENDES et al., 2022b). No MK, a banda localizada em aproximadamente 770cm^{-1} está associada à vibração do alongamento do Al-O, e as bandas nas regiões entre $400\text{--}500\text{cm}^{-1}$ referem-se à formação de material cristalino através das ligações Si-O-Al e Si-O-Si (TCHAKOUTE et al., 2012; SUN; VOLLPRACHT, 2019). As bandas próximas à região de 460cm^{-1} são relacionadas aos planos de curvatura de Al-O e Si-O podendo ser encontrados na faixa de 460 a 670cm^{-1} (TCHAKOUTÉ et al., 2016). Logo, menores intensidades de bandas próximas de $500\text{--}800\text{cm}^{-1}$ associam-se com a dissolução de espécies de tipo Al-O e

Si-O e posterior formação da estrutura Si-O-Al que promove o ganho de resistência mecânica no cimento álcali ativado/geopolimérico (KAYA; SOYER-UZUN, 2016b).

Observa-se ainda que as bandas, bem como, a intensidade das mesmas para todas as misturas são muito semelhantes em todas as idades. No entanto, evidencia-se pico menos intenso na posição de banda em 1042cm^{-1} , aos 3 dias para as amostras MK+CCA e MK+CCA+FC, de acordo com a Figura 32.

Figura 32 – Gráfico FTIR para todas as mistura em 3 dias



Fonte: Elaborada pelo autor

Tendo em vista isto, verifica-se que a cinza da casca de arroz retarda o tempo de pega em cimentos álcali ativados, permitindo que as reações de geopolimerização tenham início de forma mais gradual. Esse efeito oferece mais tempo para que as reações químicas de ativação dos materiais pozolânicos, como o metacaulim ocorram, contribuindo para a formação dos géis amorfos que compõem a matriz. Logo, neste contexto a cinza de casca de arroz desempenha um papel fundamental na dinâmica das respostas de geopolimerização, influenciando o desenvolvimento da matriz cimentícia.

A Tabela 8 apresenta resumidamente as bandas que foram observadas e analisadas, bem como, os grupos funcionais e a vibração.

Tabela 8 – Resumo das bandas do ensaio FTIR das amostras

| Comprimento de Onda (cm ⁻¹) | Grupo Funcional | Vibração |
|---|--|--|
| 3314 | Água molecular e estrutural; Caulinita, Montmorilonita e Ilita | H-OH (Estiramentos) e O-H |
| 1646 | Água molecular e estrutural; Produtos hidratados | H-O-H |
| 1396 | Carbonatos | O-C-O |
| 1042 | Silicatos | Si-O-Si/Si-O-Al |
| 790 | Material cristalino | Al-O/Si-O; Si-O-Al/Si-O-Si; O-Al-O/O-Si-O |

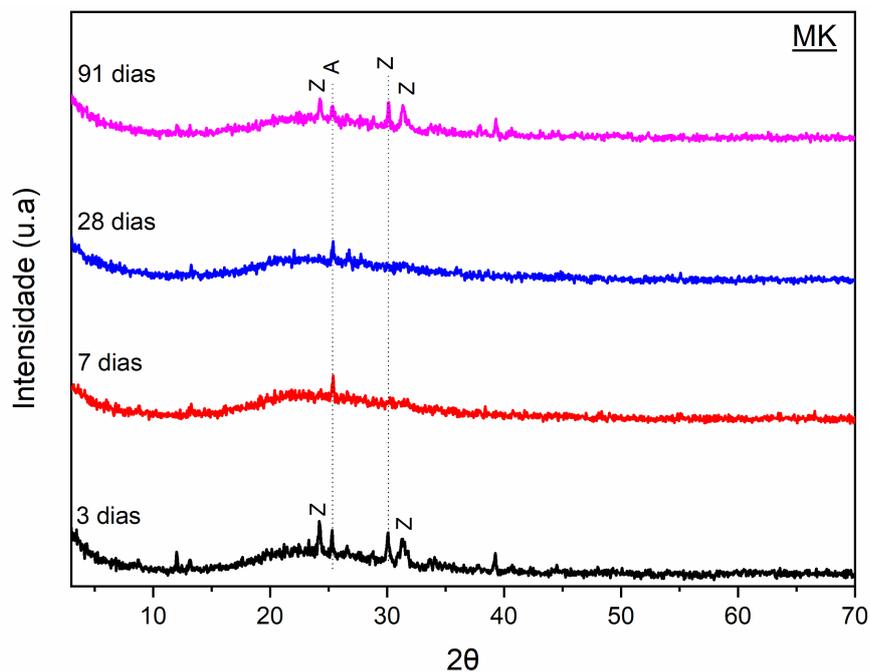
Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

Uma das principais aplicações da DRX na análise de cimentos álcali ativados é a identificação de fases amorfas e cristalinas. Isso é fundamental para monitorar a formação das fases desejadas e evitar a presença de fases indesejadas que podem afetar a resistência e a durabilidade do material. Além disso, a DRX é amplamente utilizada na caracterização das propriedades mecânicas dos cimentos álcali ativados, auxiliando na compreensão da relação entre as estruturas cristalinas e o desempenho mecânico desses materiais.

As Figuras 33, 34, 35 e 36 fornecem uma análise detalhada dos padrões de DRX correspondentes às diferentes combinações estudadas incluindo a mistura simples MK, as misturas binárias MK+FC e MK+CCA, e a mistura ternária MK+CCA+FC. Através da interpretação destes padrões, busca-se identificar as fases cristalinas presentes em cada amostra e analisar as mudanças na estrutura cristalina que ocorrem durante a ativação alcalina e consequentemente policondensação/geopolimerização, contribuindo para uma compreensão mais profunda das propriedades desses materiais.

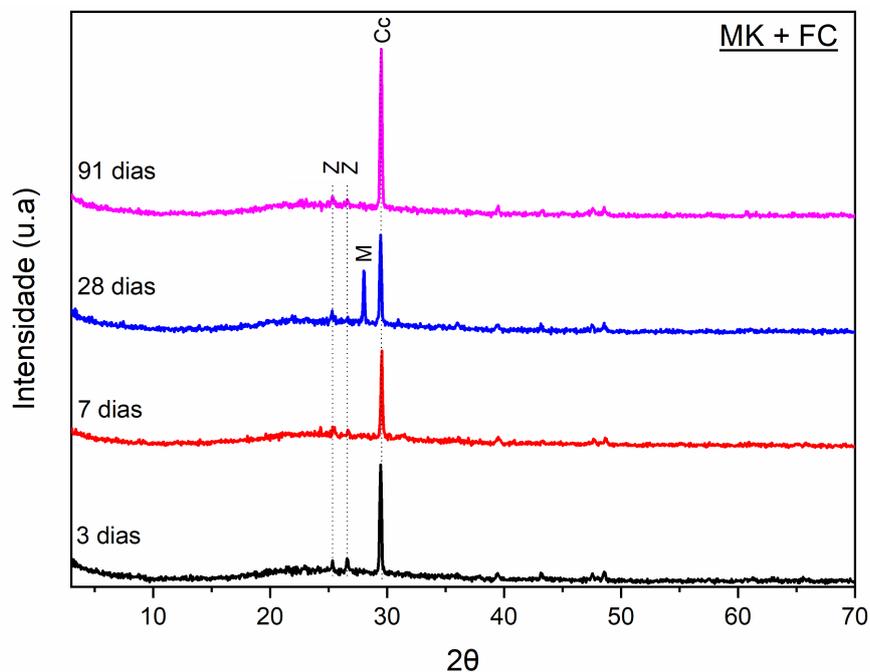
Figura 33 – Gráfico DRX para mistura MK em diferentes idades



Nota: Z= Zeólita; A= Anatase.

Fonte: Elaborada pelo autor

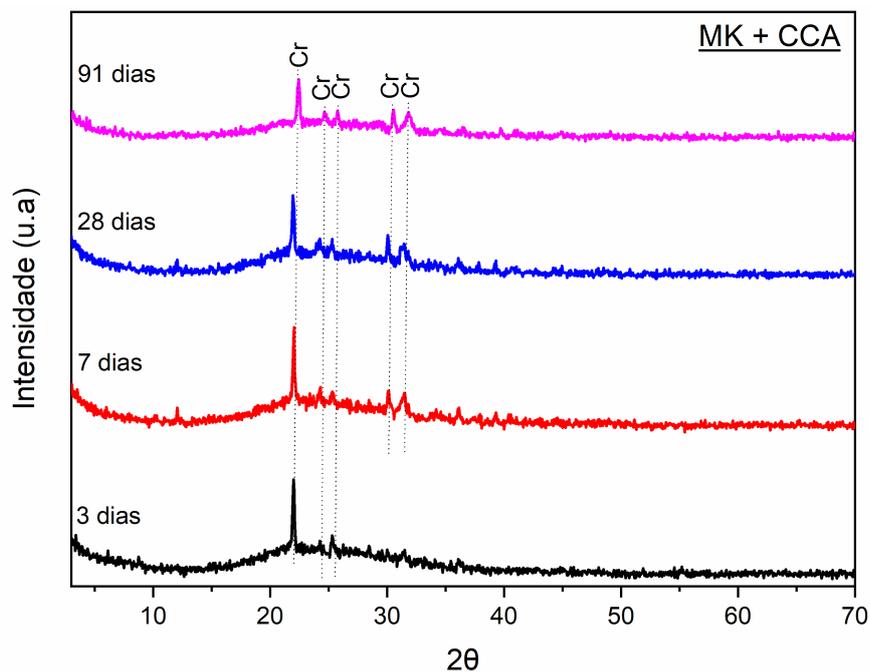
Figura 34 – Gráfico DRX para mistura MK+FC em diferentes idades



Nota: Z= Zeólita; M= Margarita; Cc= Calcita.

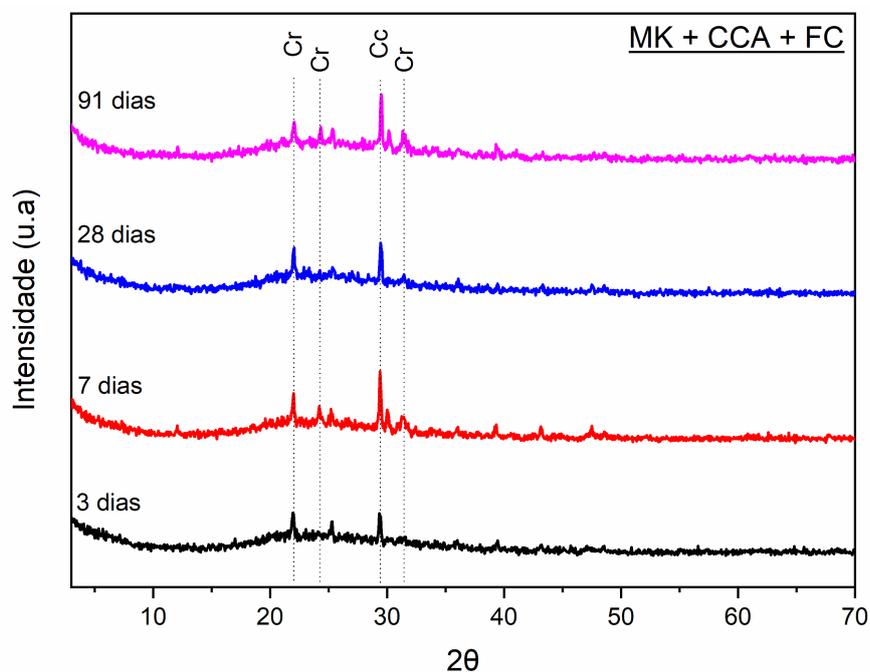
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 35 – Gráfico DRX para mistura MK+CCA em diferentes idades



Nota: Cr= Cristobalita.
 Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 36 – Gráfico DRX para mistura MK+CCA+FC em diferentes idades



Nota: Cr= Cristobalita.
 Fonte: Elaborada pelo autor

De modo geral, a presença de quantidades significativas de materiais amorfos nas misturas/amostras modificou a linha de base dos difratogramas,

verificando-se inicialmente nos padrões de DRX de todas as misturas/amostras um halo amorfo, comum aos difratogramas de materiais pozolânicos ou cimentos com pozolanas e/ou materiais com fase vítrea. Tendo em vista a difração de raios X os materiais álcali-ativados de metacaulim são majoritariamente amorfos, e segundo Davidovits (1994), Lecomte et al. (2003), Lizcano et al. (2018) e Zhang et al. (2020), normalmente, possuem um pico de halo difuso aproximadamente em $27-30^{\circ}2\theta$.

Já Ruiz-Santaquiteria et al. (2012) e Mejía et al. (2016) observaram halos nos difratogramas de pastas com metacaulim como precursor entre $2\theta = 18^{\circ}$ a 35° , sendo que esses halos indicam a presença de fases amorfas nas misturas. Comumente, o gel aluminossilicato N-A-S-H, ou nesse caso específico, devido a utilização de KOH como solução ativadora, gel K-A-S-H, apresenta um halo amorfo entre 20 a $35^{\circ}2\theta$ (GOMEZ-ZAMORANO et al., 2017), sendo que essa elevação/ampliação dos valores angulares do halo amorfo também indica a formação de gel de aluminossilicato alcalino (CRIADO et al., 2007; DUXSON et al. 2007; SUN; VOLLPRACHT, 2018).

Para as misturas MK e MK+FC o halo amorfo apresenta-se aproximadamente em 18 a $30^{\circ}2\theta$, enquanto para as misturas MK+CCA e MK+CCA+FC esta compreendido aproximadamente entre 15 a $35^{\circ}2\theta$, sendo que para a mistura binária com substituição parcial do MK por CCA visualiza-se o halo amorfo de maneira mais acentuada que as demais misturas. Esta informação está de acordo com as maiores resistências à compressão axial apresentadas por MK+CCA e MK+CCA+FC, visto que esse halo amorfo indica a formação de géis de alumíniossilicato ou material amorfo, devido à grande quantidade. (NATH et al., 2015; TAMBARA JUNIOR, 2016).

Logo, de acordo com os dados apresentados nas análises de FTIR, segundo os autores Abdalqader, Jin, Al-Tabbaa (2016), Kaya, Soyer-Uzun (2016), Tchakouté et al. (2016) e Bošković et al. (2019), a banda entre $900-1200\text{cm}^{-1}$ refere-se a vibrações de alongamento Si-O-Si e Si-O-Al, além dos autores, Qian, Sun, Tay (2003), Yunsheng et al. (2007), Longhi, (2015), e Hanitsuwan et al., (2018), que também sugerem que a geopolimerização ocorre nesta banda. Salientam ainda, que esta banda refere-se à elevada reatividade das composições/misturas, ocorrendo à dissolução dos alumíniossilicatos e a formação dos géis de geopolimerização, ratificando os halos identificados nas difrações de raios X, e ainda as informações obtidas por meio de TG/DTG e DSC.

Visualiza-se uma rápida diminuição da intensidade do halo amorfo nas idades mais avançadas em todas as misturas. Nota-se também que para as misturas/amostras com a presença de filer calcário, o halo amorfo apresenta-se de forma mais discreta, evidenciando que ao menos, no que diz respeito à reatividade do material, e conseqüentemente resistência, referindo-se a efeitos químicos, o mesmo não tem participação, no entanto, sendo de grande importância em relação aos efeitos físicos e, conseqüentemente também para a formação de eflorescências.

Verifica-se que em todas as misturas/amostras, além do halo amorfo, existem e visualizam-se picos cristalinos. Na mistura MK tem-se picos cristalinos de Zeólita (Z) e Anatase (A) (TiO_2), enquanto na mistura MK+FC, notam-se picos cristalinos de Zeólita (Z), Margarita (M) ($\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e Calcita (Cc) ($\text{Ca}(\text{CO})_3$). Na mistura MK+CCA e MK+CCA+FC, identificam-se apenas picos cristalinos de Cristobalita (Cr) (SiO_2).

Nem sempre os precursores são completamente convertidos em gel, o que pode fazer com que a relação Si/Al efetiva do gel seja diferente da calculada baseada nos precursores e ativadores (WAN et. al., 2017). Mesmo com o gel N-(K)-A-S-H sendo, de forma geral, amorfo, este pode apresentar, dependendo da composição e das condições de síntese, fases cristalinas, semelhantes às zeólitas, identificadas pela difratometria de raios-X, que inclusive pode identificar fases cristalinas não dissolvidas do material precursor (DUXSON et. al., 2007a).

A presença dos picos cristalinos de Zeólita, Anatase, Margarita e Cristobalita se devem principalmente a grande presença nas misturas e composição química de Sílica, Alumina e Cálcio que reagiram, no entanto, precipitaram-se de outras formas não participando diretamente da formação de gel amorfo. A calcita, identificada especialmente nas amostras analisadas com maior percentual de substituição do MK por FC, advém da reação do cálcio presente na solução com o dióxido de carbono presente no ar atmosférico (BERNAL et al., 2010), e resultado da hidratação do cálcio presente no filer calcário.

Logo, ocorre influência na formação de eflorescências, afetando a durabilidade das misturas, mas não interferem significativamente na reatividade do sistema geopolimérico, sendo que ainda pode ter havido um efeito benéfico das próprias partículas de alumina, sílica e outros componentes não reagidos, que podem melhorar o empacotamento e reduzir a porosidade da matriz, conforme foi observado por SING et. al. (2018).

Sendo assim, de acordo com os dados e resultados apresentados, inclusive a caracterização dos materiais, principalmente a composição química dos mesmos, tendo em vista a utilização de solução ativadora química de KOH, e basicamente a ausência de Na (sódio) em MK, FC e CCA, tem-se a formação do gel K-A-S-H (Potássio-Alumina-Sílica-Hidrato) característico da reação geopolimérica, constatada na análise de DRX para todas as composições, ainda que em intensidades distintas.

A intensidade e a extensão desses halos variam conforme a composição das misturas, com destaque para a mistura MK+CCA, que apresenta o halo mais intenso, indicando maior reatividade da sílica amorfa presente na CCA. Essa reatividade está diretamente relacionada ao aumento da resistência mecânica, comprovando a eficiência da CCA na formação do gel K-A-S-H, que requer um ambiente rico em alumina e sílica ativada.

Aventa-se ainda a possibilidade da ocorrência da formação de gel amorfo secundário C-A-S-H, a depender da disponibilidade de alumina nas misturas com substituição parcial do MK por FC (MK+FC e MK+CCA+FC). A introdução do FC, com sua limitada reatividade química, contribui para a estabilidade da microestrutura, promovendo um empacotamento mais denso e flexível à porosidade, o que resulta em maior resistência e durabilidade pasta álcali-ativada. No entanto, não foi possível verificar e confirmar/descartar essa hipótese, sendo necessária a realização de outros testes/ensaios e até mesmo simulação termodinâmica em *softwares* adequados e compatíveis com cimentos álcali-ativados.

A presença de zeólitas e anatase na amostra MK está relacionada à composição mineralógica do metacaulim. As zeólitas se formam pela interação do MK com a solução ativada, enquanto a anatase provém de impurezas no metacaulim, tendo em vista a caracterização química do MK que apresente 1,02% de TiO₂ em sua composição. Na mistura MK+FC, o fíler calcário não interfere na formação de outras fases, permitindo a formação de zeólitas, que atuam como microenrijecedores, influenciando a porosidade e a resistência das pastas.

A presença de margarita na mistura MK+FC, detectada apenas aos 28 dias, reflete uma ocorrência temporária entre o cálcio do fíler calcário e os silicatos presentes no sistema. Esse pico está ausente nas idades de 3 e 7 dias e desaparece novamente aos 91 dias, indicando que a margarita se forma em uma fase de policondensação tardia, devido a ausência de cura térmica. Esse comportamento sugere que a margarita se forma devido à lenta dissolução dos

componentes do FC e à formação de produtos cristalinos à medida que as reações avançam. Sua ausência nas idades mais extremas sugere que a margarita não se mantém estável após o estágio inicial de formação, sendo consumida ou convertida em outras fases ao longo do tempo e evolução da pasta.

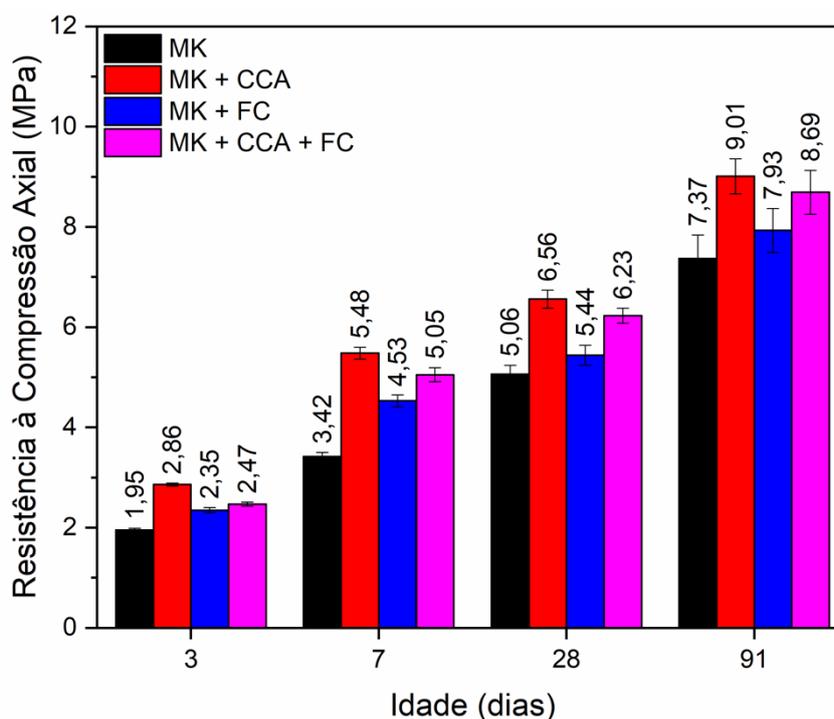
4.4 DESEMPENHO MECÂNICO

Na sequência serão apresentados e discutidos os dados de resistência à compressão axial aos 3, 7, 28 e 91 dias das distintas misturas, bem como, uma breve análise de empacotamento de partículas realizada utilizando-se do software Elkem Materials Mix Analyzer (EMMA).

4.4.1 Resistência à Compressão Axial

As médias dos resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão axial para as diferentes misturas e idades (3, 7, 28 e 91 dias) são apresentadas na Figura 37.

Figura 37 – Resistência à Compressão Axial das misturas aos 3, 7, 28 e 91 dias



Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando-se a Figura 37 verificou-se inicialmente a média de resistência total entre as misturas levando em consideração para a análise todas as idades de ensaio, ou seja, 3, 7, 28 e 91 dias. Nota-se que a melhor média de resistência foi obtida pela mistura MK+CCA, atingindo 5,98MPa, seguida pela mistura MK+CCA+FC com média de resistência de 5,61MPa, MK+FC com média de 5,06MPa e MK com 4,45MPa.

De tal maneira, no que diz respeito a percentuais, é possível afirmar que a mistura MK+CCA obteve em média uma resistência à compressão axial 6,22%, 18,18% e 34,38% melhor que as misturas MK+CCA+FC, MK+FC e MK, respectivamente. Logo, observa-se que a mistura binária em que utilizou-se CCA obteve a melhor média de resistência, seguida pela mistura ternária MK+CCA+FC, e posteriormente pela mistura binária MK+FC e mistura simples MK, que obteve a menor média das quatro misturas analisadas.

Em sequência analisou-se às diferenças e ganhos de resistência à compressão axial global entre as idades, ou seja, considerando todas as misturas. A média de resistência aos 3 dias foi de 2,41MPa, aos 7 dias foi de 4,62MPa, aos 28 dias de 5,82MPa e as 91 dias de 8,25MPa. Percebe-se que os maiores incrementos de resistência em média ocorreram em idades iniciais, sendo assim, dos 3 para 7 dias, houve média de aumento de 91,70%, enquanto os menores incrementos obtidos foram dos 7 para os 28 dias, e dos 28 para os 91 dias, com incrementos de 25,97% e 41,25%, respectivamente.

Verificando-se os ganhos de resistência no universo particular/isolado de cada mistura nota-se que a mistura que obteve melhores incrementos de resistência em idades iniciais (3 para 7 dias) foi a mistura MK+CCA+FC com incremento de resistência de 2,58MPa, que corresponde a 104,45%, seguida pelas misturas MK+FC, MK+CCA e MK, com ganho de resistência de 2,18MPa (92,77%), 2,62MPa (91,61%) e 1,47MPa (75,38%), respectivamente. De 7 para 28 dias a mistura que atingiu melhores ganhos de resistência foi a mistura MK com incremento de resistência de 1,64MPa, que corresponde a 47,95%, seguida pelas misturas MK+CCA+FC, MK+FC e MK+CCA, no entanto sem diferenças significativas entre as mesmas, que apresentaram respectivamente incrementos de resistência de 1,18MPa (23,37%), 0,91MPa (20,09%) e 1,08MPa (19,71%).

Enquanto a mistura que obteve os melhores incrementos e ganhos de resistência em idade mediana, ou nessa situação específica pode-se dizer em idade

avançada (28 para 91 dias) foi MK+FC, seguida pela mistura MK, sendo que a diferença em percentual basicamente é insignificante (0,12%=0,18MPa), tendo em vista que o incremento de resistência para MK+FC foi de 2,49MPa (45,77%) e para MK foi de 2,31MPa (45,65%). As misturas MK+CCA+FC e MK+CCA também apresentaram pequenas diferenças de resultados entre si, ou seja, incremento de 2,46MPa (39,49%) e 2,45MPa (37,35%), respectivamente.

De modo geral consuma-se e sintetiza-se que em média os melhores resultados de resistência à compressão axial foram obtidos pelas misturas com presença de CCA, sendo a melhor delas uma mistura binária e a segunda melhor uma mistura ternária; enquanto as duas piores médias foram atingidas por uma mistura binária com a presença de FC e uma mistura simples, composta somente por MK. Percebe-se ainda que os maiores incrementos de resistência à compressão axial aconteceram em idades iniciais das amostras, ou seja, dos 3 para os 7 dias, sendo que os melhores resultados nesse sentido foram apresentados pela amostra com mistura ternária com a presença de CCA e FC, além do material precursor MK.

No que concerne à utilização da CCA, verifica-se que principalmente quando produzida sob combustão controlada contém 80-96% de sílica amorfa, tornando-a adequada como ligante cimentícios (CORDEIRO, FILHO; FAIRBAIRN, 2009). Zhu et al. (2019) investigaram os tempos de pega de pastas geopoliméricas MK em função do teor de CCA e estabeleceram uma relação entre as adições de CCA e o tempo de pega dos MAA's, sendo que no referido estudo observou-se claramente que o tempo de pega foi retardado com a incorporação da CCA. O retardo no tempo de pega foi atribuído à dissolução mais lenta do SiO₂ da estrutura em camadas da CCA, o que consequentemente posterga o processo de geopolimerização (HOSSAIN; ROY; BAE, 2021).

Liang et al. (2019) investigaram o efeito da incorporação de CCA em o desempenho mecânico de MAA's baseados em MK. Relatou-se que a resistência à compressão melhora com o aumento das dosagens de CCA em até no máximo 30%, sendo que percentuais superiores propiciam efeito prejudicial. Essas melhorias nas propriedades de resistência podem ser atribuídas a dois fatores principais: (a) a formação de fases de gel mais robustas, resultantes do mecanismo de síntese das ligações Si-O-Si devido ao elevado teor de espécies de sílica lixiviadas da CCA, e (b) o alto teor de CCA, combinado com uma elevada área superficial específica,

resultando em produtos finais altamente dúcteis, contribuindo significativamente para o aprimoramento das propriedades de resistência (DAS et al., 2022).

No que tange a utilização de FC muitos estudos confirmaram que o mesmo ou o CaCO_3 podem ser prejudiciais à resistência à compressão dos MAA's à base de metacaulim (YIP et al., 2008; MORSY et al., 2019; PEREZ-CORTES; ESCALANTE-GARCIA, 2020; PEREZ-CORTES; CABRERA-LUNA; ESCALANTE-GARCIA, 2021; KABIROVA et al., 2022), embora alguns efeitos positivos também tenham sido relatados (YIP et al., 2008; CWIRZEN et al., 2014; JIANG; MU, 2015). As influências benéficas são atribuídas principalmente ao efeito de enchimento, ou seja, efeito físico/empacotamento de partículas (compactação), locais de nucleação extras e estrutura de gel refinada (N(K)-A-S-H) fornecida pelos aditivos, enquanto os impactos adversos podem ser atribuídos à estrutura mais porosa.

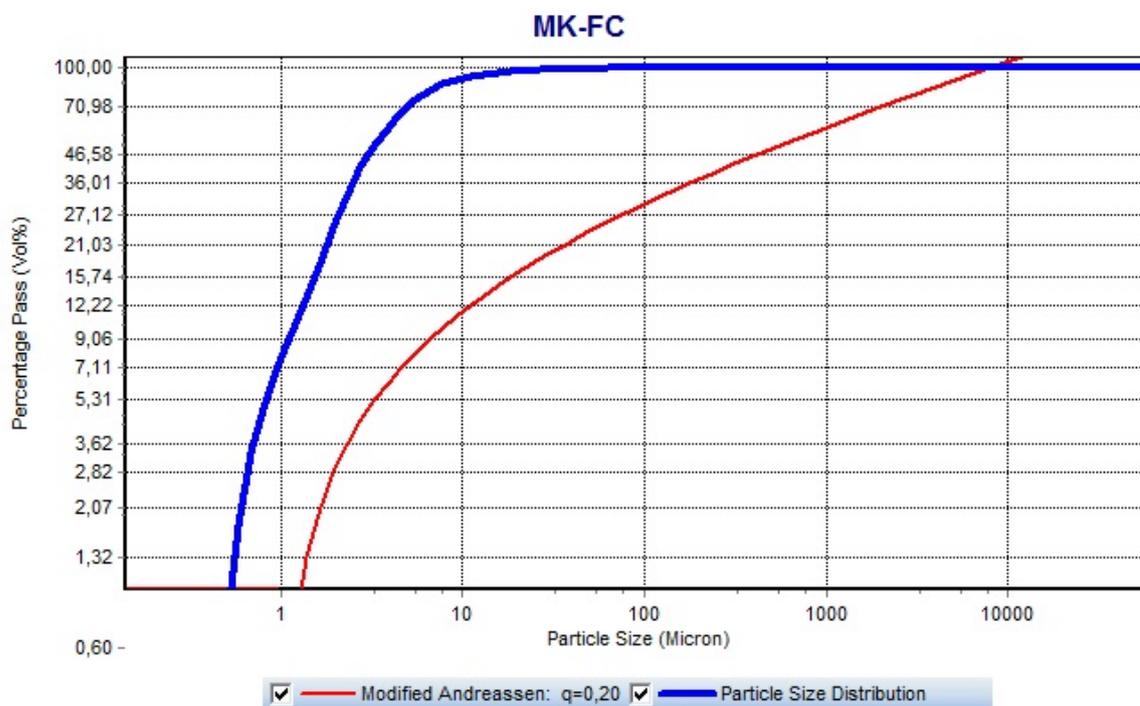
Sendo assim, a fim de produzir e esclarecer hipóteses a serem verificadas e /ou confirmadas na sequência a respeito dos efeitos físicos e químicos (no que diz respeito única e exclusivamente sobre os resultados de resistência a compressão axial) produzidos pelos materiais utilizados na composição das misturas/amostras estudadas, realizou-se sintetizada análise de empacotamento de partículas (efeito físico), utilizando-se do software Elkem Materials Mix Analyzer (EMMA). A seguir são apresentadas as Figuras 38, 39, 40 e 41, referentes aos gráficos das curvas de empacotamento de partículas para as diferentes misturas analisadas, elaboradas de acordo com o método Andreassen Modificado.

Figura 38 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK



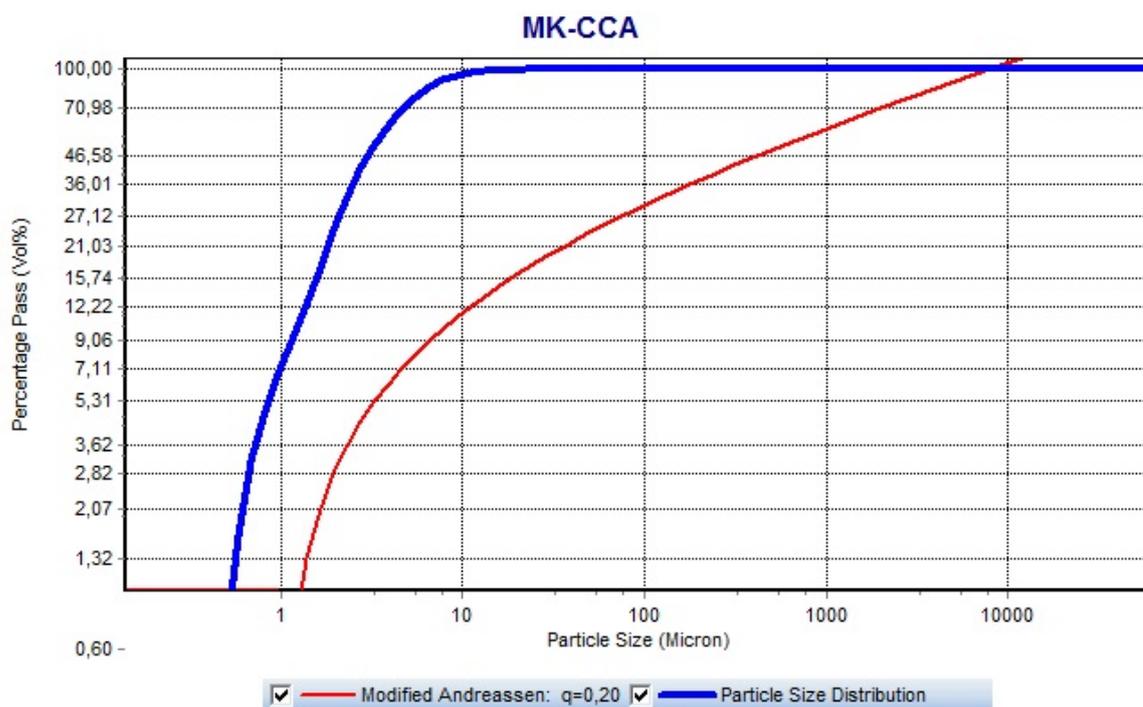
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 39 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+FC



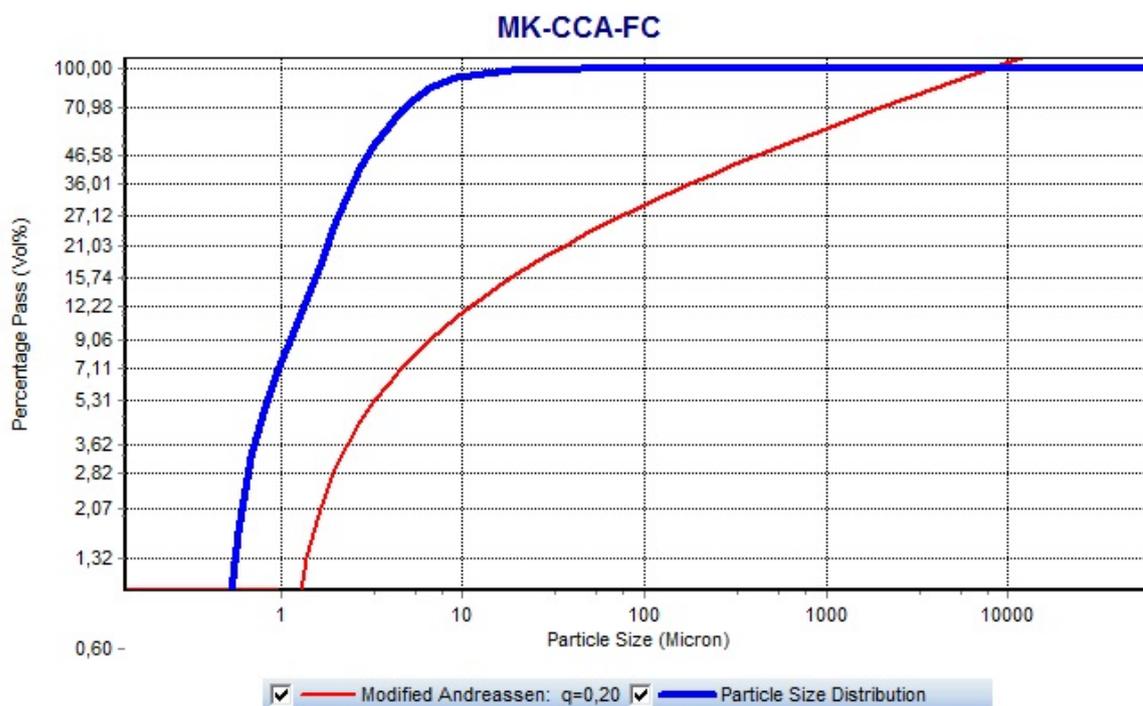
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 40 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+CCA



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 41 – Gráfico de empacotamento de partículas para mistura MK+CCA+FC



Fonte: Elaborada pelo autor

As curvas em azul são dos materiais componentes das distintas misturas enquanto a curva em vermelho é a obtida segundo o modelo Andreassen

Modificado. Verifica-se que as curvas dos materiais utilizados (azuis), ou seja, das misturas e as curvas do modelo (vermelhas) externam uma determinada distância, sendo que o objetivo principal nessa situação é aproximá-las, a fim de que o somatório das áreas superiores e inferiores à curva do modelo sejam próximos a zero, indicando assim um maior grau de empacotamento das partículas.

Além do mais, a fim de facilitar o entendimento, outro fator que externa o grau de empacotamento das partículas e traz indícios a respeito de ganhos de resistência devido a efeitos físicos e, conseqüentemente também melhor compreensão em relação à parcela de ganho de resistência devido a efeitos químicos é a densidade das misturas, também obtidas no software EMMA. Verifica-se que a mistura que apresentou maior densidade é a MK+FC, com 2,45 Kg/m³, seguido pelas misturas MK e MK+CCA+FC, ambas com 2,40 Kg/m³, e com a menor densidade dentre todas, a mistura MK+CCA com 2,35 Kg/m³.

De posse das informações de densidade das misturas, constata-se inicialmente que correlacionando as mesmas com as devidas informações a respeito dos resultados de resistência a compressão axial, que a mistura MK+CCA, que atingiu a menor densidade (2,35 Kg/m³), ou seja, pior grau de empacotamento entre as quatro misturas estudadas, foi a mistura que obteve o melhor resultado em média de resistência a compressão axial, média geral de 5,98MPa. Logo, infere-se e atribui-se que os ganhos de resistência da mistura MK+CCA aconteceram majoritariamente devido aos efeitos químicos, tendo menor participação e importância dos efeitos físicos, ou seja, de empacotamento de partículas.

A mistura que apresentou o melhor empacotamento de partículas, MK+FC, com densidade de 2,45 Kg/m³ foi a segunda pior em relação à resistência a compressão axial, com média geral de 5,06MPa. Verifica-se assim que os ganhos de resistência para a mistura MK+FC relacionam-se especialmente com efeitos físicos de empacotamento de partículas, além do efeito químico propiciado predominantemente pelo MK. Nessa etapa não é possível precisar os percentuais de contribuição para os ganhos de resistência dos efeitos físicos e químicos.

As misturas MK e MK+CCA+FC totalizaram densidade ambas de 2,40 Kg/m³, no entanto tendo em vista a resistência a compressão axial, a mistura MK+CCA+FC atingiu média geral de 5,61MPa, enquanto a mistura MK atingiu média geral de apenas 4,45MPa. Enfatiza-se assim, novamente a importância especialmente da CCA nos ganhos de resistência das misturas referentes aos

efeitos químicos, bem como, possivelmente, mas em parcelas menores, pequenos ganhos de resistência alusiva aos efeitos químicos do FC. Naturalmente o MK participa majoritariamente dos ganhos de resistência, sejam devido aos efeitos químicos ou físicos das misturas devido a ser o material de precursor de todas elas.

De maneira generalista, as misturas elaboradas não desenvolveram resistência à compressão axial elevada para utilização em concretos estruturais, no entanto, passíveis de utilização para produção de blocos de concreto sem função estrutural, por exemplo (CONCEIÇÃO, 2019; KOPPE, 2021; CONCEIÇÃO, 2023). O melhor resultado foi obtido com a mistura MK+CCA, aos 91 dias de idade, registrando uma média de apenas 9,01MPa, conforme citado anteriormente. Portanto, diante disso, torna-se possível e imperativo considerar e explorar algumas hipóteses relevantes e cruciais relacionadas aos resultados atingidos.

Primeiramente devido à escolha para investigação da realização de cura dos corpos de prova em temperatura ambiente, ou seja, sem aplicação e influência de cura térmica em temperaturas elevadas. De acordo com Elzeadani, Bompa e Elghazouli (2022), os MAA's monocomponentes podem ser curados em condições de temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas, no entanto, na cura ambiente, a resistência à compressão aumenta a partir dos 7 e 28 dias de idade (ZHUANG et al., 2016b), evidenciando-se que os maiores incrementos de resistência para todas as misturas ocorreram após os 3 dias, sendo que nessa idade os resultados foram os mais baixos.

A cura térmica de MAA's compostos de diferentes bases precursoras, incluindo escória granulada de alto-forno, metacaulim, tufos vulcânicos, bentonita e dolomita, contribui para uma melhoria significativa na resistência à compressão (PENG et al., 2017; KADHIM et al., 2021; W. GUO et al., 2022). Diversos resultados com diferentes temperaturas e condições de cura, considerando principalmente como material precursor o MK, CCA e FC podem ser verificados na Tabela 4, apresentada anteriormente.

A temperatura elevada e a solução alcalina altamente concentrada auxiliam em maior grau de condensação e dissolução, respectivamente, atingindo assim maior resistência à compressão. Acredita-se que com maior molaridade, o processo de lixiviação do Si fica mais lento, levando à polimerização intensiva (XU; VAN DEVENTER, 2000. KAUR; SINGH; KAUR, 2018). Misturas feitas de precursores com baixo teor de cálcio, como, por exemplo, MK, normalmente requerem cura

térmica em temperaturas acima de 40°C para atingir um desenvolvimento razoável de resistência. Enquanto isso, misturas sintetizadas usando precursores com alto teor de cálcio, como, por exemplo, cinzas volantes (classe C) e escória granulada de alto-forno, podem desenvolver resistências apropriadas com cura em temperatura ambiente (20/30°C) (ELZEADANI; BOMPA; ELGHAZOULI, 2022).

Como segundo fator determinante visualiza-se a relação água/aglomerantes utilizada, que foi estabelecida necessariamente em 0,80 (no mínimo), com o objetivo de alcançar uma melhor trabalhabilidade das misturas, passível de moldagem dos corpos de prova. O teor de água em MAA's, principalmente em monocomponentes é determinado pela quantidade necessária para garantir a dissolução completa do ativador, logo, qualquer excesso de água além desse limite resulta na diminuição da resistência, ou seja, a porosidade e a absorção de água dos MAA's também têm uma relação indiretamente proporcional com a resistência à compressão (ELZEADANI; BOMPA; ELGHAZOULI, 2022).

Além do mais, a relação água/aglomerantes utilizada é um parâmetro considerado para a produção de MAA's (CHENG et al., 2015; MA et al., 2019), sendo que naturalmente representa a proporção de materiais de aluminossilicato e ativador alcalino utilizados, afetando as propriedades dos MAA's, pois determina a quantidade de material sólido e líquido em termos de mistura homogênea (GAO et al., 2013; CHENG et al., 2015). Ainda a composição química envolvida no processo de ativação alcalina também é controlada diretamente pela relação água/aglomerantes, tendo em vista que uma relação ideal é necessária para permitir que ocorra a ativação alcalina adequada e, conseqüentemente, produzir excelentes MAA's (MA et al., 2019; AZIZ et al., 2020).

Enfim, a relação água/aglomerantes ideal para cimentos álcali ativados à base de metacaulim pode variar dependendo da aplicação específica, dos materiais utilizados e dos objetivos de desempenho, não existindo uma relação única e ideal que seja universal para todos os casos, pois ela pode ser influenciada por diversos fatores. No entanto, geralmente, uma relação água/aglomerante mais baixa é associada a uma maior resistência mecânica e durabilidade do cimento/concreto, que ocorre porque menos água na mistura resulta em uma matriz mais densa e na formação de menos porosidade. Porém, relações água/aglomerantes mais altas podem ser necessárias para melhorar a trabalhabilidade da mistura, tornando-a mais fácil de moldar e aplicar, todavia, podem provocar variações em termos de

resistência final do material, sendo o ideal considerar um equilíbrio entre resistência, trabalhabilidade e outros fatores específicos de projeto.

4.4.2 Análise Estatística

Algumas das análises apresentadas dos resultados obtidos foram testadas e validadas através de métodos estatísticos, cuja ferramenta adotada para este fim foi à análise de variância (ANOVA). A ferramenta escolhida indica se há ou não a existência de significância para as variáveis escolhidas individualmente, assim como as possíveis interações entre as mesmas diante dos resultados obtidos, adotando-se grau de confiança de 95%.

Destaca-se que ao empregar técnicas estatísticas, podem-se estabelecer padrões e identificar correlações significativas entre as partes envolvidas, assim, oferecendo uma compreensão mais profunda do cenário em estudo, fornecendo percepções importantes, corroborando e fundamentando as contribuições e resultados obtidos. Sendo assim, com o propósito de estabelecer hipóteses sobre o comportamento das variáveis de resposta, tendo como base as variáveis de controle, foi conduzida de maneira sucinta a presente análise estatística.

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam a ANOVA relacionando a resistência à compressão axial da amostra de referência que teve sua mistura formulada apenas com a utilização de MK com as amostras desenvolvidas com substituição parcial na mistura de MK por FC (20%), CCA (20%) e FC+CA (10%+10%, mistura ternária). Ressalta-se que para essa análise foram considerados os resultados obtidos das misturas/amostras em todas as idades estudadas, ou seja, 3, 7, 28 e 91 dias.

Tabela 9 – ANOVA relacionando MK x MK+FC.

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | Valor -P | F crítico |
|-------------------|---------|----|---------|---------|----------|-----------|
| MK x MK+FC | 2,25707 | 1 | 2,25707 | 0,50908 | 0,48304 | 4,30095 |

Nota: SQ= soma quadrada, GL= grau de liberdade e MQ= média quadrada, F= valor calculado; valor-P = significância; F crítico= valor tabelado para nível de significância 0,05
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 10 – ANOVA relacionando MK x MK+CCA.

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | Valor -P | F crítico |
|-------------------|----------|----|----------|---------|----------|-----------|
| MK x MK+CCA | 14,03010 | 1 | 14,03010 | 2,86047 | 0,10490 | 4,30095 |

Nota: SQ= soma quadrada, GL= grau de liberdade e MQ= média quadrada, F= valor calculado; valor-P = significância; F crítico= valor tabelado para nível de significância 0,05
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 11 – ANOVA relacionando MK x MK+CCA+FC.

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | Valor -P | F crítico |
|-------------------|---------|----|---------|---------|----------|-----------|
| MK x MK+CCA+FC | 8,10844 | 1 | 8,10844 | 1,62742 | 0,21536 | 4,30095 |

Nota: SQ= soma quadrada, GL= grau de liberdade e MQ= média quadrada, F= valor calculado; valor-P = significância; F crítico= valor tabelado para nível de significância 0,05

Fonte: Elaborada pelo autor

Verifica-se analisando a relação entre os resultados obtidos de resistências à compressão axial para a mistura/amostra de MK com vista às demais misturas/amostras, ou seja, MK+FC, MK+CCA e MK+CCA+FC, que para todas tem-se $F < F_{\text{crítico}}$, assim, não existem diferenças estatisticamente significativas. A média de resistência para MK foi de 4,45MPa, enquanto para MK+FC foi de 5,06MPa, ou seja, 13,71% maior; para MK+CCA e MK+CCA+FC as médias foram de 5,98MPa e 5,61MPa, respectivamente, ou seja, 34,38% e 26,07% maiores que MK.

A Tabela 12 apresenta a ANOVA relacionando a resistência à compressão axial das amostras de maneira global relacionando-as somente as idades de ensaios estudadas, ou seja, 3, 7, 28 e 91 dias.

Tabela 12 – ANOVA relacionando de modo global idades de ensaios.

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | Valor -P | F crítico |
|-------------------|----------|----|----------|----------|-------------|-----------|
| 3 dias x 7 dias | 29,30460 | 1 | 29,30460 | 75,83129 | 1,40408E-08 | 4,30095 |
| 7 dias x 28 dias | 8,66402 | 1 | 8,66402 | 16,15601 | 0,00058 | 4,30095 |
| 28 dias x 91 dias | 35,38082 | 1 | 35,38082 | 70,81453 | 2,5232E-08 | 4,30095 |

Nota: SQ= soma quadrada, GL= grau de liberdade e MQ= média quadrada, F= valor calculado; valor-P = significância; F crítico= valor tabelado para nível de significância 0,05

Fonte: Elaborada pelo autor

Para as relações de resistência à compressão axial entre as idades, sem considerar o tipo de mistura/amostra, realizando a análise de maneira global, todas as análises apresentaram $F > F_{\text{crítico}}$, assim, existem diferenças estatisticamente significativas. Naturalmente os incrementos de resistência foram significativos em todas as idades, no entanto, especialmente quando se trata de 3 dias para 7 dias, com aumento de 91,70% (2,21MPa).

De maneira geral, apesar da utilização de FC e CCA (através da substituição parcial do MK) na composição da mistura das amostras não ter apresentado resultados de resistência à compressão axial estatisticamente significativos, os ganhos/incrementos de resistência são substancialmente importantes, aliando este fato principalmente a possíveis melhorias em outros aspectos, como, por exemplo, a

mitigação da formação de eflorescências e até mesmo trabalhabilidade. Como esperado, os cimentos álcali ativados elaborados apresentaram maior desenvolvimento de resistência em idades iniciais, ainda que, em todas as idades estudadas os incrementos de resistência à compressão axial foram estatisticamente significativos, e evidentemente importantes.

4.5 ANÁLISE DE DURABILIDADE

A durabilidade dos cimentos álcali ativados à base de metacaulim é um aspecto crítico para as suas diversas aplicações. Logo, desempenha um papel central no seu desenvolvimento e possível utilização em estruturas para que as mesmas permaneçam seguras, funcionais e obtenham índices de desempenho adequados ao longo de sua vida útil. De tal modo, naturalmente, isto requer uma abordagem holística, visto as inúmeras incógnitas a serem consideradas no seu desenvolvimento, salientando-se que um dos fatores mais importantes em relação à durabilidade são a prevenção e possível resolução da formação de eflorescências.

4.5.1 Formação de Eflorescências

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos testes de formação de eflorescências realizados neste estudo, incluindo observações visuais e demais reflexões pertinentes com relação às análises.

Sendo assim, a formação de eflorescências em cimentos álcali ativados, especialmente neste estudo à base de metacaulim é um tópico de pesquisa significativa, buscando entender suas causas, mecanismos e estratégias de mitigação, visto que a escolha dos materiais e o controle dos parâmetros de produção são essenciais para minimizar essas preocupações. Os resultados obtidos fornecem insights importantes sobre os fatores que contribuem para a formação de eflorescências em cimentos álcali ativados, incluindo, sobretudo, informações a respeito de substituição/adição de materiais cimentícios suplementares (cinza de casca de arroz e fíler calcário), relação água/aglomerantes e dosagem/tipo de ativador químico utilizado, bem como, influência da cura em temperatura ambiente.

A Figura 42 apresenta o aspecto visual das amostras, ou seja, dos corpos de prova ao longo dos sete (07) dias de realização dos ensaios de Formação de Eflorescências, conforme descrito anteriormente no item 3.6.2.

Figura 42 – Aspecto visual dos corpos de prova para formação de eflorescências

| DIA | MK | MK+FC | MK+CCA | MK+CCA+FC |
|-----|---|---|--|---|
| 01 |  |  |  |  |
| 02 |  |  |  |  |
| 03 |  |  |  |  |
| 04 |  |  |  |  |
| 05 |  |  |  |  |
| 06 |  |  |  |  |
| 07 |  |  |  |  |
| ND | CD | SD | CD | SD |

Nota: ND= Nível de Degradação; SD= Sem Degradação; CD= Com Degradação
Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando-se a Figura 42 verificou-se inicialmente que as amostras MK e MK+CCA apresentaram Degradação (CD) ao final do sétimo dia de ensaio. Nota-se ainda, que as amostras que basicamente não apresentaram formação de eflorescências ao final do período investigado, permanecendo e obtendo a classificação final como SD, ou seja, Sem Degradação foram às elaboradas com MK+FC e MK+CCA+FC.

Logo, no que tange as misturas/amostras MK+FC e MK+CCA+FC é notável a ausência de eflorescências, amostras classificadas como Sem Degradação (SD). Esse resultado indica inicialmente a eficácia da formulação na prevenção da migração de sais solúveis para a superfície do corpo de prova, incluindo substancialmente a escolha e cuidados com os materiais (MCS's) e parâmetros de cura, bem como, relação água/aglomerantes e dosagem/tipo de ativador químico utilizado, que nesta situação foi o hidróxido de potássio (KOH). A ausência de eflorescências não apenas contribui para a estética, mas também sugere um potencial e promissor material em termos de durabilidade.

As misturas/amostras MK e MK+CCA basicamente não apresentaram formação de eflorescências nos três primeiros dias, sendo visualizadas a partir do 4º/5º dias, evidenciando-se que a formação de eflorescência se deu por meio de uma fina camada em torno de todo o perímetro dos CP's, perfazendo praticamente toda a área superficial externa de maneira uniforme, sem identificação de pontos específicos com manchas ou depósitos visíveis de sais. No entanto, acerca da mistura/amostra MK notou-se ainda a formação de eflorescências principalmente nos poros visualizados na superfície do corpo de prova, os mesmos basicamente tendo processado o seu preenchimento pelos sais ao longo do período de ensaio (07 dias), chegando ao último dia em sua grande maioria saturados.

Desse modo, classificou-se a mistura/amostra MK+CCA como apresentando Degradação (CD). A mistura/amostra MK também foi classificada como apresentando Degradação (CD), no entanto a formação de eflorescências aconteceu em um "subnível" superior a mistura/amostra MK+CCA. Destaca-se que todos os CP's mantiveram-se praticamente íntegros e inalterados no que diz respeito ao seu formato geométrico.

O surgimento de eflorescência nas misturas/amostras MK e MK+CCA em nível superior ao ocorrido (ou não ocorrido) nas misturas MK+FC e MK+CCA+FC se

deve ao fato da composição das misturas, tendo em vista que nas duas amostras com ocorrência de eflorescências não realizou-se a adição/substituição de parte do MK por FC. Nota-se também a maior formação de eflorescências na amostra MK em relação à MK+CCA, sendo que isso ocorre porque o filer calcário e cinza de casca de arroz atuam como materiais diluentes da concentração de álcalis no sistema, reduzindo assim a probabilidade de formação de eflorescências. Além disso, o filer calcário e a cinza de casca de arroz reagem com os álcalis presentes na mistura, formando produtos menos solúveis que diminuem a mobilidade dos íons e, conseqüentemente, a migração dos sais solúveis para a superfície.

Logo, outro fator que possui certa influência pensando-se em formação de eflorescências é a densidade das misturas/amostras, pois, quanto menos densa e inerentemente mais porosa, facilita-se a migração dos sais para, nesse caso, a superfície do corpo de prova. Tais poros são canais para o transporte de agentes agressivos e para a lixiviação de álcalis que podem resultar em eflorescência (ZHANG et al., 2019).

A possibilidade de formação de eflorescências está relacionada aos parâmetros de síntese, envolvendo principalmente as matérias-primas (precursores de aluminossilicatos sólidos, ativadores alcalinos) (NAJAFI KANI et al., 2012; BERNAL, 2016; LONGHI et al., 2022), modalidades de MAA's e condições de cura (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010; NAJAFI KANI et al., 2012). Logo, apesar da maior facilidade de obtenção, a resistência à compressão dos produtos baseados em MAA's de parte única têm se mostrado inferior àquelas alcançadas por materiais à base de MAA's de mistura em duas partes (STURM et al., 2016a), sendo que o desenvolvimento de eflorescência também deve ser considerado (KE et al., 2015).

MK é um precursor sólido de aluminossilicato com baixo teor de cálcio, obtido pela calcinação do caulim natural a 650–800 ° C (SABIR, WILD, BAI, 2001). Devido à alta reatividade do metacaulim em ambientes alcalinos, o mesmo é frequentemente utilizado em estudos de MAA's. Longhi et al. (2022) realizaram estudos sistemáticos sobre a eflorescência de MAA's à base de metacaulim, logo, apontaram que os MAA's à base de metacaulim geralmente apresentavam pouca formação de eflorescências devido à sua alta reatividade (LONGHI et al., 2020; LONGHI et al., 2021; LONGHI et al., 2022).

Outrossim, maiores teores de sílica solúvel no ativador aumentam o grau de reação e a formação de gel (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2010). Longhi et

al. (2022) chegaram a conclusões semelhantes, onde a adição de sílica solúvel ao ativador aumentou o grau de formação de gel e a relação Si/Al na estrutura do gel. A adição de cimento de aluminato de cálcio (CAC) como fonte adicional de cálcio e alumina também foi eficaz na redução da eflorescência porque o material adicionado permite maior ligação de Na^+ no ponto de equilíbrio de carga em géis MAS(-H), como relatado anteriormente (NAJAFI KANI; ALLAHVERD; PROVIS, 2012).

A cinza de casca de arroz é um importante subproduto agrícola com desafios de processamento, incluindo alto teor de sílica, e tem sido investigada como precursora de MAA's. Pode ter boas propriedades de ebulição e tem sido usado para elaboração de concretos especiais (HABEEB; MAHMUD, 2010; HE et al., 2013). Descobriu-se que a CCA usado em MAA's influencia o calor de hidratação das misturas melhorando a taxa de reação por álcali ativação, resultando em menos lixiviação de cátions alcalinos (HE et al., 2013).

Ainda, revelam-se indícios de excesso de água na composição específica das misturas MK e MK+CCA devido à maneira uniforme como ocorreu à formação das eflorescências nas amostras. Quando a cura térmica não é realizada, a taxa de hidratação é mais lenta permitindo que os sais solúveis se dissolvam e se dispersem de forma mais uniforme na matriz do material, em vez de se acumularem na superfície. Em cimentos álcali ativados à base de metacaulim, quando não é aplicada a cura térmica, a taxa de ocorrência das fases cimentícias é mais gradual, significando que a matriz do material tem mais tempo para acomodar e dispersar os sais solúveis formados durante a hidratação, em vez de permitir que eles migrem rapidamente para a superfície e causem eflorescências visíveis e/ou pontuais.

A cura ambiente é sempre pensada, na prática, como um processo que requer esforço mínimo e quase nenhum custo adicional (NEMATOLLAHI et al. 2017). Embora os MAA's curados em temperaturas ambientes (normalmente entre 20 e 30 °C, com umidade relativa (UR) geralmente exercida de 40-95%) sejam convenientes para aplicações de engenharia, os materiais podem perder/adsorver água rapidamente sob essa condição.

A diferença de umidade interna e externa do material leva à migração de água livre, que por vezes traz os cátions alcalinos livres para a superfície, onde reagem com CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , etc.; logo, devido à umidade no interior do material, os cátions migram para a superfície através da evaporação da água. Por outro lado, aumenta-se a captura de CO_2 quando a umidade externa está acima de 90%, e o

CO_2 reage com OH^- na solução dos poros para formar $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^{2-}$ através da absorção capilar de água. Em seguida, quando a concentração está supersaturada, os cátions alcalinos combinam-se com $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^{2-}$ para formar um carbonato sólido aparente (WU et al., 2022).

Além disso, a cura ambiente também leva a reações incompletas ativadas por álcalis, resultando na lixiviação de cátions alcalinos e promovendo a formação de cristalização na superfície do concreto (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; TEMUJIN; WILLIAMS; VAN RIESSEN; 2009). Portanto, a melhor estratégia para reduzir a lixiviação de cátions alcalinos livres envolve promover a reação ativada por álcali, aumentando a compactação do material e evitando a fluidez da água (XUE et al. 2018; CHINDAPRASIRT; JITSANGIAM; RATTANASAK, 2022).

Todavia, essa abordagem deve ser equilibrada com outros fatores de projeto e considerações, pois, a cura térmica, ou seja, aceleração das reações dos cimentos álcali ativados normalmente propiciam a diminuição das eflorescências. No entanto, nesse caso realizou-se cura em temperatura ambiente (sem aplicação de elevadas temperaturas), associado com a utilização na composição das misturas de FC e CCA, observando-se que as misturas com utilização de FC desenvolveram menos ou não chegaram a apresentar eflorescências, indícios de que o FC não é um material, inerte (ao menos a respeito da formação de eflorescências). Ainda, de maneira relevante, aliou-se os dois fatores já apresentados com a realização de ativação química com hidróxido de potássio (KOH) como solução, ao invés de hidróxido de sódio (NaOH) e/ou derivados/semelhantes, a fim de atenuar a formação de eflorescências, além da maior compacidade propiciada nas misturas com FC.

Relata-se que os ativadores à base de potássio desenvolvem menos eflorescência nos MAA's do que os ativadores à base de sódio, por exemplo. Bortnovsky et al. (2008) demonstraram que o comportamento exibido pelo geopolímero de cinza volante, e em geral por cimentos álcali ativados por Na é devido à presença de Na^+ móvel abundante na solução dos poros em consequência da alta concentração de álcalis gerando fracas ligações de Na^+ em matrizes geopoliméricas (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2010).

A vista disto verifica-se maior reatividade do potássio do que do sódio, pois, o raio atômico do potássio é maior que o do sódio, fazendo com que o elétron mais externo seja perdido mais facilmente do que no sódio. Misturas ativadas com uma

solução à base de potássio combinam-se facilmente com k^+ , o que mostra que contêm menores teores de cátions alcalinos livres não reagidos ou lixiviados (MAGHSOODLOORAD; ALLAHVERDI, 2016), ou seja, o potássio está mais fortemente ligado à estrutura do gel de aluminossilicato (DUXSON et al., 2006). Logo, a utilização de KOH no lugar de NaOH, por exemplo, e outros ativadores semelhantes como solução ativadora reduz a formação de eflorescências, e ainda os cristais de carbonato de potássio são geralmente menos evidentes visualmente do que os de carbonato de sódio (DUXSON et al., 2006; SKVARA et al. 2008).

Em suma, para obter resultados eficazes na redução da formação de eflorescências, é muitas vezes necessário adotar uma abordagem multifacetada, combinando diversas técnicas. A utilização simultânea de três técnicas, como a incorporação de fíler calcário (FC) e cinza de casca de arroz (CCA) sem a necessidade de cura térmica, juntamente com o uso de hidróxido de potássio (KOH), pode ser uma estratégia promissora para mitigar o problema das eflorescências.

Os nanomateriais têm sido amplamente utilizados como aditivos em modificações de materiais (CUI; CHANG, 2022). A nano-sílica e o nano SiO_2 são propostos como aditivos para a produção de MAA's. Além disso, nano-alumina, nano- $CaCO_3$ e nano- TiO_2 também são considerados aditivos potenciais (ZHOU et al., 2018; ZHOU et al., 2018; CUI et al., 2021) No entanto, é importante lembrar que a eficácia dessas técnicas pode variar dependendo das condições específicas do projeto e da composição do cimento álcali ativado, tendo a escolha e a combinação das técnicas cuidadosamente avaliadas em cada caso.

5. CONCLUSÃO

No quinto capítulo do estudo explana-se a respeito das considerações finais, compreendendo principalmente às respostas dos objetivos propostos, bem como, apresenta sugestões para trabalhos futuros, a fim de dirimir possíveis dúvidas e principalmente suprimir necessidades de investigação que o presente estudo originou. As possíveis soluções e respostas para as metas propostas e informações fundamentais em destaque são apresentados na sequência.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo generalista, inicialmente com relação ao desempenho mecânico de cimentos álcali ativados, explorou-se a resistência à compressão axial das diferentes amostras com composições diversas. Os resultados revelaram que as misturas contendo CCA, notadamente a combinação de MK+CCA, obtiveram as médias mais elevadas de resistência em comparação com as amostras que não continham CCA. A resistência apresentou incrementos importantes com o tempo, com os maiores ganhos obtidos (percentualmente) em idades precoces (3 para 7 dias). Destaca-se também a influência direta da relação água/aglomerantes e da ausência de cura térmica nas propriedades mecânicas dos cimentos álcali ativados.

De forma geral, as misturas não desenvolveram resistência à compressão axial elevada para utilização em concretos estruturais. Atribui-se, em parte, à escolha de realizar a cura dos corpos de prova em temperatura ambiente, sem a influência do tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, visto que a cura térmica foi identificada nos estudos anteriores como um fator determinante para melhorar a resistência de cimentos álcali-ativados. Adicionalmente, a relação água/aglomerantes estabelecida em 0,80, necessária para garantir a trabalhabilidade mínima das misturas, também impactou direta e negativamente nos níveis de resistência atingidos.

No que diz respeito à análise de durabilidade dos cimentos álcali ativados elaborados com material precursor baseado em MK, constata-se que a mesma é uma etapa crítica na sua aplicação, sobretudo com relação à formação de eflorescências, que é um dos principais desafios a serem superados visto que pode afetar tanto a estética quanto a integridade das estruturas. As amostras MK e

MK+CCA foram classificadas como apresentando Degradação (CD), enquanto as amostras MK+FC e MK+CCA+FC obtiveram classificação Sem Degradação (SD).

Sendo assim, os resultados indicam que a inclusão de cinza de casca de arroz (CCA) e especialmente filler calcário (FC) na composição dos cimentos álcali ativados, é uma estratégia eficaz para minimizar a formação de eflorescências, devido ao aumento da alcalinidade das misturas visto a substituição parcial do MK por FC e CCA, bem como, maior grau de empacotamento de partículas e conseqüentemente maior densidade, propiciado nas misturas pelo FC. Além disso, a preferência por ativadores à base de potássio, nessa situação ao uso de hidróxido de potássio (KOH) como ativador químico, em vez de sódio, por exemplo, mostrou-se uma escolha acertada na redução das eflorescências, destacando a relevância de combinar diversas técnicas para melhorar a durabilidade dos cimentos álcali-ativados à base de metacaulim.

A fim de consolidar os resultados encontrados nas análises de desempenho mecânico (resistência a compressão axial) e de durabilidade (formação de eflorescências), realizaram-se Análises Termogravimétricas (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As referenciadas técnicas de análises térmicas complementam-se ao fornecer informações sobre as taxas de variação de massa em relação à temperatura e as transições térmicas em amostras de cimentos álcali ativados/geopoliméricos, uma vez que, análises de DSC complementares aos dados do TG/DTG trouxeram informações sobre a cinética das reações e entalpias envolvidas, confirmando os dados encontrados.

Os picos exotérmicos entre 25°C e 100°C e 350°C a 600°C ocorreram em todas as amostras e relacionam-se respectivamente ao processo de evaporação da água livre, ao processo de evaporação da água adsorvida fisicamente, ao processo de evaporação de água quimicamente combinada e formação de gel amorfo, principalmente, K-A-S-H (visto a utilização de solução ativadora química a base de KOH e basicamente a ausência de Na em todas as misturas) e possivelmente gel secundário C-A-S-H, a depender da disponibilidade de alumina no processo, a qual não foi possível identificar. Nas misturas MK e MK+FC visualizaram-se picos na faixa de temperatura entre 250°C e 350°C relativos à desidroxilação da água quimicamente combinada liberada de moléculas Si-O-H, transformações estruturais de óxido de ferro mal ordenado da composição do metacaulim (cristalizado em hematita) e a eliminação dos hidróxidos de alumínio. Além disso, a decomposição de

carbonatos, a desidroxilação de argilominerais (caulinita residual) presentes nos materiais e à reação de álcali com a sílica amorfa, fenômeno associado a recristalização das pseudo zeólitas e/ou geopolímeros ocorrem entre 600°C e 750°C.

A aplicação do FTIR permitiu pormenorizar as características químicas das fases componentes dos cimentos álcali-ativados. As bandas espectrais, especialmente as que gravitam em torno de 3314cm⁻¹, 1646cm⁻¹, 1396cm⁻¹ e 1042cm⁻¹. As bandas em 3314 e 1646cm⁻¹, relacionada aos grupos funcionais H-OH/O-H, foi vista de forma ubíqua em todas as amostras, com uma nítida diminuição da intensidade ao longo do tempo, ligada à presença de água molecular e estrutural. De importância significativa a banda em 1396cm⁻¹ se correlaciona com vibrações de ligações OCO, predominantemente associadas a grupos funcionais de carbonatos. Esta banda se intensificou ao longo do tempo devido à ocorrência de carbonatação atmosférica nas amostras e a decomposição de carbonatos, conforme visualizado nas análises de TG/DTG e DSC.

Um dos resultados visualizados mais notáveis foi a banda em 1042 cm⁻¹, relacionada às ligações Si-O-Si/Si-O-Al, que demonstrou uma progressão constante em todas as amostras ao longo do tempo. Essa banda deve-se a formação de grupos siloxano, uma característica intrínseca dos materiais de base silicato, tais como o metacaulim. A formação de ligações Si-O-Si/Si-O-Al está inequivocamente associada à reorganização das moléculas de TO₄ (SiO₄ e AlO₄) durante o processo de geopolimerização, resultados alinhados de forma consistente com as conclusões obtidas nas análises de DRX, que identificaram predominantemente o gel K-A-S-H como a fase amorfa preponderante.

As análises de DRX apresentaram de maneira inquestionável a presença de grandes quantidades de fases amorfas nas amostras/misturas que são características intrínsecas e fundamentais dos cimentos álcali ativados à base de metacaulim (MK). Os espectros de DRX exibem os halos amorfos, evidenciando a presença e predominância de gel aluminossilicato K-A-S-H, que quando se utiliza KOH como ativador e tem-se ausência de sódio, é documentada na literatura.

Dado o exposto, conclui-se que a produção de cimentos álcali ativados com cura em temperatura ambiente, tendo como material precursor o MK, sobretudo quando realizada a substituição parcial do mesmo por FC e CCA em misturas binárias (two-parts) e ternárias (three-parts) é possível, obtendo-se boas resistências à compressão axial, desde que desenvolvido estudo e controle adequado das

proporções e tipos de MCS's empregados, bem como, da relação água/aglomerantes utilizada nas misturas. Tem se ainda, na CCA uma excelente fonte alcalina complementar de sílica, visto que com a substituição parcial de MK por 20% de CCA atinge-se relação Si:Al de 1,23:1 (1:0,81), sendo necessária a substituição, neste contexto, de aproximadamente 43% para se atingir a relação ideal de 2:1 (cimentos com baixa emissão de CO₂), conforme Tabela 3.

Para a durabilidade dos cimentos álcali ativados, a fim de mitigar ou eliminar totalmente a formação de eflorescências, tem se como técnicas promissoras, desde que empregadas simultaneamente, a utilização dos MCS's já citados e testados, FC e CCA, concomitante a solução ativadora química a base de hidróxido de potássio (KOH). Embora o FC seja considerado quimicamente inerte em relação às propriedades de desempenho mecânico do ponto de vista de efeitos químicos, não se pode subestimar sua relevância da perspectiva de durabilidade, e conseqüentemente formação de eflorescências, sendo um equívoco nessa situação considera-lo como um MCS inerte, visto que, altera a alcalinidade das misturas/amostras, bem como, participa das reações de carbonatos, que influenciam diretamente nessa propriedade, sendo componente ativo nesse processo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

I. Análise e desenvolvimento de aditivos químicos específicos, por exemplo, superplastificantes, hiperplastificantes e defloculantes, para cimentos álcali ativados/geopoliméricos, inclusive em misturas binárias e ternárias, verificando a possibilidade da incorporação no aditivo químico de ativadores químicos, em uma única mistura/material;

II. Verificar a influência da ordem de mistura dos componentes (material precursor, água, solução ativadora, aditivos químicos, etc.) no desenvolvimento de resistência a compressão axial e durabilidade, tendo em vista as reações químicas;

III. Elaboração de cimentos álcali ativados/geopoliméricos com altos teores (>20%) de substituição parcial do material precursor por cinza de casca de arroz e fíler calcário, em misturas binárias e ternárias;

IV. Verificação de impacto ambiental (eficiência energética e redução de emissões de carbono) através de Análise do Ciclo de Vida e Custo do Ciclo de Vida (life cycle cost and life cycle) de cimentos álcali ativados/geopoliméricos;

V. Desenvolvimento de modelos matemáticos para prever o comportamento de cimentos álcali ativados/geopoliméricos à base de metacaulim sob diferentes condições de desenvolvimento e cura, inclusive realizando testes prévios em softwares de simulação termodinâmica.

REFERÊNCIAS

ABDALQADER, A. F.; JIN, F.; AL-TABBA, A. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 66-75, 2016.

ABELSON, P. H. Global change. **Science**, v. 245, n. 4917, p. 449, 1989.

ABOULAYT, A.; RIAHI, M.; OUZZANI TOUHAMI, M.; HANNACHE, H.; GOMINA, M.; MOUSSA, R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 2393-2401, 2017.

ABRAHÃO, I. O. **Rochas calcárias e sua ocorrência**. Estudo Nacional do Calcário Agrícola – Estudo da FINEP, vol. I, 1983.

AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. O Desafio da Sustentabilidade na Construção Civil. **Série Sustentabilidade**, volume 5. São Paulo: Blücher, 2011.

AIKEN, T.; KWASNY, J.; SHA, W.; SOUTSOS, M. Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 23-40, 2018.

ALI SHAH, S. F.; CHEN, B.; AHMAD, M. R.; HAQUE, M. A. Development of Cleaner One-part geopolymer from lithium slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, 2021.

ALLAHVERDI, A.; KANI, E. N.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. Methods to control efflorescence in alkali-activated cement-based materials. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concrete**, p. 463 - 843, 2015.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTERENA, F. Pozzolanic reactivity of lowgrade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94-101, 2015.

ANDEREGG, F. O. Grading Aggregates: II. **Ind. Eng. Chem.** v. 23, p. 1058-1064, 1931.

ANTIOHOS, S. K., PAPADAKIS, V. G., CHANIOTAKIS, E., TSIMAS, S. Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes. **Cement and Concrete Research**. v. 37, p. 877-885, 2007.

ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61-62, p. 20 – 27, 2014.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, pp. 1579-1589, Dez. 2012.

ANTONIO CHINELATTO, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; SOUZA, A. M.; MANOSSO, M. K.; CHINELATTO, A. L.; TOMASSI, R. Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. Sintering of Ceramics - **New Emerging Techniques**, 2012.

APOLONIO, P. H.; LIMA, J. S.; MARINHO, E. P.; NOBREGA, A. C. V.; FREITAS, J. C. O.; MARTINELLI, A. E. Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica. **Cerâmica**, 66 (2020) 172-178.

AQEL, M.; PANESAR, D. K. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 359–368, 2016.

ARUP, 2013. Disponível em: <https://www.arup.com/projects/global-change-institute>. Acesso em: 15 Jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) **Nº 120**: Materiais para Fundição – Determinação da Perda ao Fogo. São Paulo, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697** – Cimento Portland - Requisitos. São Paulo; ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752** – Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. São Paulo; ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5753** – Cimento Portland – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. São Paulo; ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215** – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. São Paulo; ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004** – Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653** – Materiais pozolânicos – especificação. São Paulo; ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15113** – Resíduos sólidos da construção civil e resíduos inertes - Aterros - Diretrizes para projeto, implantação e operação. São Paulo; ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895** – Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. São Paulo; ABNT, 2010.

ASTM C618-05, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete C618-05, 2005.

ATHIRA, V. S.; CHARITHA, V.; ATHIRA, G.; BAHURUDEEN, A. Agro-waste ash based alkali-activated binder: Cleaner production of zero cement concrete for construction. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125429, 2021.

AZIZ, I. H.; ABDULLAH, M.M.A.B ; MOHD SALLEH, M.A.A.; AZIMI, E.A.; CHAIPRAPA, J.; SANDU, A. V. Strength development of solely ground granulated blast furnace slag geopolymers. **Construction and Building Materials**. 250 (2020), 118720.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínícos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 36–42, 2012.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P. L.; MEMON, S. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 696–702, 2015.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 309–317, 2000.

BELMOKHTAR, N.; AMMARI, M.; BRIGUI, J.; ALLAL, L.B. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge, **Construction and Building Materials**, v. 146, pp. 621–629, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.127>.

BEN HAHHA, M.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 301–310, 2011.

BENTZ, D.P., FERRARIS, C.F., JONES, S.Z., LOOTENS, D., ZUNINO, F., Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance, **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 43-56, 2017.

BERNAL, S. A.; NICOLAS, R.S.; MYERS, R.J.; GUTIÉRREZ, R.M.; PUERTAS, F.; VAN DEVENTER, J.S.J.; PROVIS, J.L. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 33–43, 2014.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; MYERS, R. J.; NICOLAS, R. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. **Materials and Structures**, v. 48, p. 517-529, 2015.

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ, R. M.; PROVIS, J. L.; DELVASTO, S. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, p. 99 – 108, 2012.

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; MEJÍA GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators. **Materiales de construcción**, v. 65, n. 318, p. 1–10, 2015.

BERNAL, S.; PROVIS, J. L. Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 997 - 1008, 2014.

BERNAL, S.A. Microstructural Changes Induced by CO₂ Exposure in Alkali-Activated Slag/Metakaolin Pastes. **Frontiers in Materials**. 2016, 3, 43.

BERNAL, S.A.; BEJARANO, J.; GARZÓN, C.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; DELVASTO, S.; RODRÍGUEZ, E. D. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites, **Composites Part B Engineering**, v. 43, p. 1919–1928, 2012.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza de casca de arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Vol.15, n.6, p.639–645, 2011.

BILLONG, N.; OTI, J.; KINUTHIA, J. Using silica fume based activator in sustainable geopolymer binder for building application. **Construction and Building Materials**, v. 275, p. 122177, 2021.

BING-HUI, M.; ZHU, H.; ZUE-MIN, C.; YAN, H.; SI-YU, G. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 144–148, 2014.

BISHNOI, S.; MAITY, S. Limestone calcined clay cement: The Experience in India This Far, In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete**, v.2, pp.64-68, Genebra, mai. 2017.

BLANKENDAAL, T.; SCHUUR, P.; VOORDIJK, H. Reducing the environmental impact of concrete and asphalt: a scenario approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 27 – 36, 2014.

BOROSNYÓI, A. Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 307–324, 2016.

BORTNOVSKY, O.; DÝDECEK, J.; TVARUZKOVA, Z.; SOBALÍK, Z.; SUBRT, J. Íons metálicos como sondas para caracterização de materiais geopoliméricos, **Journal of the American Ceramic Society**. 1 (2008) 3052–3057.

BOUZÓN, N.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M.; MONZÓ, J. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, v. 115, p. 72-74, 2014.

BRASIL. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 307, 05 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão de resíduos da construção civil. 2002.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. Proceeding of the 2nd Int. **Symposium of Non-tradition Cement and Concrete**. ed. By Bilek and Kersner, 25-35, 2005.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. **Proceedings of the 2nd Int. Symposium of Non-tradition Cement and Concrete**, p. 25-35, 2005.

BURCIAGA-DÍAZ, O.; ESCALANTE-GARCÍA, J.I.; ARELLANO-AGUILAR, R.; GOROKHOVSKY, A. Statistical Analysis of Strength Development as a Function of Various Parameters on Activated Metakaolin/Slag Cements. **Journal of the American Ceramic Society**. 2010, 93, 541–547.

CABRAL JUNIOR, M.; AZEVEDO, P. B. M.; CUCHIERATO, G.; MOTTA, J. F. M. Estudo Estratégico da Cadeia Produtiva da Indústria Cerâmica no Estado de São Paulo: Parte I Introdução a Indústria de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 1, p. 20–34, 2019.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Uma introdução. Ciência e Engenharia de Materiais** - 9ª Edição, 2016.

CAMPOS, H. F.; MARQUES FILHO, J.; KLEIN, N. S. Concretos Sustentáveis Otimizados por Modelos de Empacotamento de Partículas: Revisão bibliográfica. In: **Congresso Brasileiro do Concreto**, 58., 2016, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte: Ibracon, 2016. p. 1 - 13.

CASTRO, A; FERREIRA, F. Effect of particle packing in the durability of high performance concretes. **Ingeniería de Construcción**, v. 31, n. 2, p. 91–104, 2016. China, 2010.

CHENG, H.; LIN, K.; CUI, R.; HWANG, C.; CHENG, T.; CHANG, Y. Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, 88 (2015) 74–83.

CHINDAPRASIRT, P.; JITSANGIAM, P.; RATTANASAK, U. Hydrophobicity and efflorescence of lightweight fly ash geopolymer incorporated with calcium stearate. **Journal of Cleaner Production**. 2022, 364, 132449.

CHINDAPRASIRT, P.; RATTANASAK, U.; TAEBUANHUAD, S. Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer, **Materials and Structures**, v. 46, p. 375–381, 2013.

CHRISTOPHER, F.; BOLATITO, A.; AHMED, S. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement –

A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**. Vol. 6, p. 675–692, 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Relatório de produção de arroz: série histórica**. Brasil, 2020.

CONCEIÇÃO, L. C. S. **Avaliação de parâmetros físico-químicos na produção de geopolímeros constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio alternativo**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

CONCEIÇÃO, L. C. S. **Avaliação técnica, ambiental e de custos da produção de blocos de concreto de cimento álcali-ativado á base de vidro vulcânico**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2023.

CONG, P.; CHENG, Y. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. **Journal of Traffic and Transportation Engineering** (English Edition), v. 8, n. 3, p. 283–314, 2021.

CORDEIRO, L. N. P.; MASUERO, Â. B., DAL MOLIN, D. C. C. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Revista Matéria**. Vol. 19, p. 150-158, 2014.

COSTA, A. G. B. **Utilização de resíduos cerâmicos da cidade de porto velho na produção de concretos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CRIADO, M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 180-191. 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G.; PALOMO, A. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 671-679, 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 525–534, 2008.

CUI, K.; CHANG, J. Hydration, reinforcing mechanism, and macro performance of multi-layer graphene-modified cement composites. **Journal of Building Engineering**. Eng. 2022, 57, 104880.

CUI, K.; LAU, D.; ZHANG, Y.; CHANG, J. Mechanical properties and mechanism of nano-CaCO₃ enhanced sulphoaluminate cement-based reactive powder concrete. **Construction and Building Materials**. 2021, 309.

CUNHA, M. **Durabilidade dos geopolímeros monofásicos**. Dissertação de

mestrado. Universidade do Minho, p. 99, 2013.

CWIRZEN, A.; PROVIS, J. L.; PENTTALA, V.; HABERMEHL-CWIRZEN, K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers, **Construction and Building Materials**. 66 (2014) 53–62, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.022>.

DAS, S. K.; ADEDIRAN, A.; KAZE, C. R.; MUSTAKIM, S. M.; LEKLOU, N. Production, characteristics, and utilization of rice husk ash in alkali activated materials: An overview of fresh and hardened state properties. **Construction and Building Materials**, v. 345, 2022.

DAS, S. K.; MISHRA, J.; SINGH, S.K.; MUSTAKIM, S.M.; PATEL, A.; DAS, S. K; BEHERA, U. Characterization and utilization of rice husk ash (RHA) in fly ash e blast furnace slag based geopolymer concrete for sustainable future. **Materials Today Proceedings**, v.8, p. 5162-5167, 2020.

DAVE, N., MISRA, A. K., SRIVASTAVA, A., KAUSNIK, S. K. Experimental analysis of strength and durability properties of quaternary cement binder and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 117-124, 2016.

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**. Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: Geopolymer, 1999.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement review. In.: **Geopolymer Science and technics. Technical Paper**. Geopolymer Institute Library. Vol. 21, p. 1-11. 2013.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer cement. A review. Geopolymer Institute, **Technical papers**, v. 21, p. 1-11, 2013.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 5th edition. 2020.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers – chemistry and applications. 3. ed. In: **Institute Géopolymère**, Saint-Quentin, France, 2011.

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

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and Geopolymeric materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 429-441, 1989.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 335–350, 2017.

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

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement**. *Materials Education*, v. 16, n. 2–3, p. 1–25, 1994.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, N. Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained: **US n. P: 5342595**, 1994.

DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. Early high-strength mineral polymer. **U.S. Patent 4,509,985,9**, Abril 1985.

DHANDAPANI, Y.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M.; GETTU, R.; RADHAKRISHNA, G.P. Mechanical properties and durability performance of concretes with limestone calcined clays cement (LC3). **Cement and concrete research**, 107 (2018), 136-151.

DIAS, N. A. A. **Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências**. Dissertação (Mestrado em Integrado em Engenharia Civil), Universidade do Minho, Braga, 2012.

DINGER, D. R.; FUNK, J. E. Particle packing Part I – Fundamentals of particle packing monodisperse spheres. **Interceram**, v. 41, n. 1, p. 10-14, 1992.

DJOBO, J. N. Y.; TCHADJIÉ, L. N.; TCHAKOUTE, H. K.; KENNE, B. B. D.; ELIMBI, A.; NJOPWOUO, D. Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin. *Journal of Asian Ceramic Societies*, [s.l.], v. 2, p. 387–398 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.08.003>.

DONG, M.; ELCHALAKANI, M.; KARRECH, A. Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate. **Construction and Building Materials**, v. 236, 2020.

DOW, C.; GLASSER, F. P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 147–154, 2003.

DUXSON, P. **Geopolymer precursor design**. In: *Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, 2008.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; van DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, p. 47 –58, 2005.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. 39K NMR de potássio livre em geopolímeros. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 45 (2006) 9208–9210, <https://doi.org/10.1021/ie060838g>.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J. 29Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. **Langmuir**, v.21, p.3028-3036, 2005.

EFNARC - European Federation for Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems. Specification and guidelines for self-compacting concrete. In: **EFNARC**. Maio, 2005.

EL-FEKY, M.S., KOHAIL, M., EL-TAIR, A.M., SERAG, M.I. Effect of microwave curing as compared with conventional regimes on the performance of alkali activated slag pastes, **Construction and Building Materials**, v. 233, 2020.

EL-HASSAN, H.; SHAO, Y.; GHOULEH, Z. Reaction products in carbonation-cured lightweight concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 6, p. 799–809, 2013.

ERHART, R.; SCHAFFER, M.; SOUZA, R.; KRAS, J.; MANCIO, M.; KULAKOWSKI, M. Influência da cinza de casca de arroz na resistência e na absorção de água de concretos produzidos com agregados graúdos reciclados de concreto. **Anais do 56º IBRACON – Congresso Brasileiro de Concreto**. Natal/RN. Outubro, 2014.

EUROPE, P, Q. Sodium and Potassium Silicates, 2004.

FANG, G.; ZHANG, M. Multiscale micromechanical analysis of alkali-activated fly ash-slag paste. **Cement and Concrete Research**, v. 135, p. 106141, 2020.

FARHAN, K. Z.; JOHARI, M. A. M.; DEMIRBOĞA, R. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 264, 2020.

FARHAN, N. A.; SHEIKH, M. N.; HADI, M. N. S. Investigation of engineering properties of normal and high strength fly ash based geopolymer and alkali-activated slag concrete compared to ordinary Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 196, p. 26–42, 2019.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 113-122, 2011.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement Concrete Research**, v. 35, p. 1204–1209, 2005.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali activated fly ash structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.86, pp.207–14, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMENÉZ, A.; CRIADO, M.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, p. 2048-2054, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.91, p. 111-119, 2006.

FERREIRA, Â. A.; SILVEIRA, A. A.; DAL MOLIN, D.C.C. A cinza da casca de arroz: Possibilidade de utilização como insumo na produção de materiais de construção. I **Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis**. Canela, Rio Grande do Sul, 1997.

FURNAS, C. C. Grading Aggregates: I. **Eng. Chem**, v. 23, p. 1052-1058, 1931.

FUTURARC, 2013. Disponível em: https://blightanner.com.au/wp-content/uploads/2014/11/08.Proj_GCI_1012.pdf. Acesso em: 15 Jan. 2020.

G. C. CORDEIRO, R. D. TOLEDO FILHO, E. DE MORAES REGO FAIRBAIRN. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**. 42 (2009) 983–992. 10.1617/s11527-0089437-z.

GARCÍA, C.I.V., **Síntesis de geopolímeros empleando activación alcalina de aluminosilicatos min rales**. D.Sc. Thesis – Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, 2013.

GARCIA, E.; JUNIOR M.C.; QUARCIONI, V.A.; CHOTOLI, F.F. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 251–258, 2015.

GARCIA, E.; JUNIOR M.C.; QUARCIONI, V.A.; CHOTOLI, F.F. Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): Uma alternativa como Material Pozolânico. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, 2014.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders**. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P. (Org.). Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 19–47, 2015.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders**. In: PACHECOTORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P. (Org.). Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 49–73, 2015.

GEOPOLYMER INSTITUTE, 2014. Disponível em:
<http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>.
Acesso em: 15 Jan. 2020.

GERALDO, R.H.; FERNANDES, L.F.R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146-155, 2017.

GHAZOUNI, A.; SOBRADOS, I.; JOUSSEIN, E.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S. Control of Polycondensation Reaction Generated from Different Metakaolins and Alkaline Solutions. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, p. 365 – 376, 2017.

GLUKHOVSKY, V.D. Soil Silicates (in Russian), **Gosstroyizdat**, Kiev (1959).

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1 ed., 1988.

GOMEZ-ZAMORANO, L.; BALONIS, M.; ERDEMLI, B.; NEITHALATH, N.; SANT, G. C–(N)–S–H and N–A–S–H gels: Compositions and solubility data at 25°C and 50°C. **Journal of American Ceramic Society**, v. 100, p. 2700– 2711, 2017. DOI: 10.1111/jace.14715

GÖRHAN, G.; KÜRKLÜ, G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 371–377, 2014.

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

GUO, W.; ZHANG, Z.; XU, Z.; ZHANG, J.; BAI, Y.; ZHAO, Q.; QIU, Y. Mechanical properties and compressive constitutive relation of solid waste-based concrete activated by soda residue-carbide slag. **Construction and Building Materials**. 333 (2022), 127352, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127352>.

HABEEB, G.A.; MAHMUD, H.B. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. **Materials Research**. Res. 2010, 13, 185–190.

HABERT, G.; D'ESPOINSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011.

HABERT, G.; DENARIÉ, E.; ŠAJNA, A.; ROSSI, P. Lowering the global warming impact of bridge rehabilitations by using Ultra High Performance Fibre Reinforced Concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 38, p. 1–11, 2013.

HAGEMANN, S. E. **Aglomerantes a base de cimento, cinza de lodo de eta e calcário: influência na hidratação, resistência à compressão e estrutura de**

poros. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2018.

HANITSUWAN, S.; PHOO-NEGERKHAM, T.; LI, L.; DAMRONGWIRIYANUPAP, N.; CHINDAPRASIRT, P. Strength development and durability of alkali-activated fly ash mortar with calcium carbide residue as additive. **Construction and Building Materials**. V. 162. P. 714-723. 2018.

HARDJITO, D.; FUNG, S. S. Fly ash-based geopolimer mortar incorporating bottom ash. **Modern Applied Science**, v. 4, n. 1, p. p44, 2009.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolimer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 108 – 118, 2013.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolimer composites. **Cement and Concrete Composites**. 2013, 37, 108–118.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolimer composites. **Cement and Concrete Composites**. 2013, 37, 108–118. 79.

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, O.; ELSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 552–560, 2016.

HOSSAIN, S. S.; ROY, P. K.; BAE, C. J. Utilization of waste rice husk ash for sustainable geopolimer: A review. **Construction and Building Materials**. 310 (2021), 125218, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125218>.

HUMAD, A. M.; PROVIS, J. L.; CWIRZEN, A. Alkali activation of a high MgO GGBS – fresh and hardened properties. **Magazine of Concrete Research**, v. 70, p. 1256-1264, 2018.

IPCC, 2023: **Summary for Policymakers**. In: **Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 1-34, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001

ISAIA, G. C. **Projeto de pesquisa: Influência da nano/microestrutura de concretos com adições minerais e/ou resíduos no desempenho estrutural sob o enfoque da sustentabilidade por ACV e CCV**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

ISAIA, G. C. Synergic action of fly ash in ternary mixtures with microsilica and rice husk ash - strength aspects. In: **10th International Congress on the Chemistry of Cement**, 1997, Gothenburg, Sweden. v.3. p.110 –115, 1997.

ISAIA, G. C.; FURQUIM, P.; GASTALDINI, A. L. G. Análise estatística de variáveis influentes na microestrutura e durabilidade de concretos com adições minerais. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 1, p. 7-23, 2009.

ISMAIL, I.; BERNAL, S.; PROVIS, J.; HAMDAN, S.; VAN DEVENTER, J. Microstructural changes in alkali activated fly ash/ slag geopolymers with sulfate exposure. **Materials and Structures**, v. 46, n. 3, p. 361–373, 2013.

JIANG, Q.; MU, S. Study on Influence of Limestone Powder on the Fresh and Hardened Properties of Early Age Metakaolin Based Geopolymer, **RILEM Bookseries**. 10 (2015) 253–259, https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_31.

JINDAL, B. B. Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: A review. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116644, 2019.

JITTIN, V., BAHURUDEEN, A.; AJINKYA, S.D. Utilisation of rice husk ash for cleaner production of different construction products, **Journal Cleaner Production**, v. 263, 2020.

JOHN, M. V.; DAMINELLI, B. L.; QUATTRONE, M.; PILEGGI, R. G. Fillers in cementitious materials – experience, recent advances and future potential. **Cement Concrete Research**, 2018.

KABIROVA, A.; UYSAL, M.; HÜSEM, M.; AYGÖRMEZ, Y.; DEGHANPOUR, H.; PUL, S.; CANPOLAT, O. Physical and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer mortars containing various waste powders, **European Journal of Environmental and Civil Engineering**. (2022) 1–20, <https://doi.org/10.1080/19648189.2022.2050303>.

KADHIM, A.; SADIQUE, M.; AL-MUFTI, R.; HASHIM, K. Developing one-part alkali-activated metakaolin/natural pozzolan binders using lime waste, **Adv. Cement and Concrete Research**. 33 (2021) 342–356, <https://doi.org/10.1680/jadcr.19.00118>.

KAMATH, M.; PRASHANTH, S.; KUMAR, M. Micro-characterisation of alkali activated paste with fly ash-GGBS-metakaolin binder system with ambient setting characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122323, 2021.

KAMSEU, E.; BELEUK MOUNGAM, L. M.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; CHINJE MELO, U.; LEONELLI, C. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050–3060, 2017.

KANI, E.N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 25–33, 2012.

KAUR, K.; SINGH, J.; KAUR, M. Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator. **Construction and Building Materials**, 169 (2018) 188–192.

KAYA, K., SOYER-UZUN, S., Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud metakaolin based geopolymer systems, **Ceramics International**, v. 42, n. 6, pp. 7406–7413, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.144>.

KAZE, R.C.; BELEUK À MOUNGAM, L.M.; FONKWE DJOUKA, M.L.; NANÁ, A.; KAMSEU, E.; MELO, U. F. C; LEONELLI, C. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. **Applied Clay Science**, v. 138, pp. 48–62, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

KAZE, R.C.; NAGHIZADEH, A.; TCHADJIE, L.; ADESINA, A.; DJOBO, J. N. Y.; NEMALEU, J. G. D.; KAMSEU, E.; MELO, U. F. C.; TAYEH, B. A. Lateritic soils based geopolymer materials: a review, **Construction and Building Materials**, v. 344, pp. 128157, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128157>.

KE, X.; BERNAL, S. A.; YE, N.; PROVIS, J. L.; YANG, J. One-Part Geopolymers based on thermally treated red mud/NaOH blends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 5–11, 2015. DOI: 10.1111/jace.13231.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KHAN, M. Z. N.; SHAIKH, F. U. A.; HAO, Y.; HAO, H. Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 809-820, 2016.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v.20, p.1261– 1277, 2007.

KOPPE, A. **Verificação do potencial de ativação alcalina de rochas vulcânicas ácidas: um estudo de desempenho mecânico e caracterização do ligante**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2021.

KOVTUN, M.; KEARSLEY, E. P.; SHEKHOVTSOVA, J. Dry powder alkali-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, 27 (2015) 447–456.

KRAJCI, L.; MOJUMBAR, S. C.; JANOTKA, I.; PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; KULIFFAYOVÁ, M. Performance of composites with metakaolin-blended cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 851 - 863, 2015.

KUHL, H. Slag cement and process of making the same. US Patent 900,939, 1930.

KURDOWSKI, W. Cement and concrete chemistry. **Springer Science & Business**, 2014.

LECOMTE, I.; LIÉGEOIS, M.; RULMONT, A.; COOTS, R.; MASERI, F. Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or White clay and on ground-granulated blast furnace slag. **Journal of Materials Research**, v. 18, p. 2571-2579, 2003.

LEE, N. K.; LEE, H. K. Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 303-312, 2015.

LEESE, R.; CASEY, D. **Fact sheet 18: Embodied CO₂e of UK cement, additions and cementitious material**. London, UK: Mineral Products Association, 2012.

LEMOUGNA, P. N.; MELO, U. F. C.; DELPLANCKE, M. P.; RAHIER, H. Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash, **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 48, p. 278–286, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.089>.

LEMOUGNA, P. N.; MELO, U. K. C.; DELPLANCKE, M. P.; RAHIER, H. Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, p. 811–820, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.072>.

LEMOUGNA, P. N.; WANG K.; TANG, O.; MELO, U. C.; CUI, X. Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. **Ceramics International**, v. 42, p. 15142 – 15159, 2016.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1341–1349, 2010.

LI, Z.; ZHANG, S.; ZUO, Y.; CHEN, W.; YE, G. Chemical deformation of metakaolin based geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v.20, p.108-118, 2019.

LIANG, G.; ZHU, H.; LI, H.; LIU, T.; GUO, H. Comparative study on the effects of rice husk ash and silica fume on the freezing resistance of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 123486, 2021.

LIANG, G.; ZHU, H.; ZHANG, Z.; WU, Q. Effect of rice husk ash addition on the compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 872–881, 2019.

LIANG, G.; ZHU, H.; ZHANG, Z.; WU, Q.; DU, J. Investigation of the waterproof property of alkali-activated metakaolin geopolymer added with rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 603–612, 2019.

LIEW, K. M.; SOJOBI, A. O.; ZHANG, L. W. Green concrete: Prospects and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1063-1095, 2017.

LIU, X.; JIANG, J.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, Y.; GUO, L.; WANG, W.; DUAN, P.;

ZHANG, W.; ZHANG, Z. Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash. **Applied Clay Science**, v. 196, n. July, p. 105769, 2020.

LIZCANO, M.; KIM, H. S.; RADOVIC, M.; BASU, S. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolinbased geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2607-2616, 2018.

LLOYD, R.R.; PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. **Cement and Concrete Research**. 2010, 40, 1386–1392.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LONGHI, M. A.; ZHANG, Z.; RODRÍGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P.; WANG, H. Efflorescence of Alkali-Activated Cements (Geopolymers) and the Impacts on Material Structures: A Critical Analysis. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 1 - 13, 2019.

LONGHI, M.A.; RODRÍGUEZ, E. D.; WALKLEY, B.; ZHANG, Z.; KIRCHHEIM, A. P. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B**, v. 182, 2020.

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

LONGHI, M.A.; ZHANG, Z.; WALKLEY, B.; RODRÍGUEZ, E.D.; KIRCHHEIM, A.P. Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**. 2021, 144, 106431.

LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEM, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, 21–34, 2018.

MA, H.; ZHU, H.; YI, C.; FAN, J.; CHEN, H.; XU, X.; WANG, T. Preparation and reaction mechanism characterization of alkali-activated coal gangue-slag materials, **Materials (Basel)**. 12 (2019) 2250.

MA, J.; WANG, T.; WANG, H.; YU, Z.; SHEN, X. A state-of-the-art review on the utilization of calcareous fillers in the alkali activated cement. **Construction and Building Materials**, v. 357, 2022.

MADHAVAN, D. B.; KITCHING, M.; MENDHAM, D. S.; WESTON, C. J. Mid-infrared spectroscopy for rapid assessment of soil properties after land use change from pastures to Eucalyptus globulus plantations. **Journal of Padilha, F. J. et al. Environmental Management**, 2016, 175, 67

MAGHSOODLOORAD, H.; ALLAHVERDI, A. Efflorescence Formation and Control in Alkali-Activated Phosphorus Slag Cement. **International Journal of Civil Engineering**, 2016, 14, 425–438.

MASTALI, M.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; FIROUZ, R. M.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 533–550, 2018.

MAZZA, S. C. **Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MCLELLAN, B.; WILLIAMS, R.; LAY, J.; RIESSEN, A.; CORDER, G. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1080-90, 2011.

MEDEPALLI, S., SHAH, V., BISHNOI, S., Production of lab scale limestone calcined clay cements using low grade limestone, In: **International Conference on Sustainable Built Environment**, VII, 2017, Índia. New Delhi: ICSBE, 2017.

MEDINA, E.A. (2011). **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 134p.

MEDJIGBODO, G.; ROZIÉRE, E.; CHARRIER, K.; IZORET, L.; LOUKILI, A. Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v.183, p. 114-126, 2018.

MEHDIPOUR, I.; KUMAR, A.; KHAYAT, K.H. Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials. **Materials & Design**, v.127, p. 54-66, 2017.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag and rice husk ash: Strength and permeability properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 49–57, 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Instituto Brasileiro de Concreto, 2014.

MEJÍA, J. M.; GUTIÉRREZ, R. M.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 133–139, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.01.057

MEJÍA, J. M.; MEJÍA de GUTIÉRREZ, R.; PUERTAS, F. Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. **Materiales de Construcción**, v. 63, p. 361–375, 2013.

MELLADO, A.; CATALÁN, C.; BOUZÓN, N.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J. M.; PAYÁ, J. Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, v. 4, n. 45, p. 23846–23852, 2014.

MENDES, B. C.; PEDROTI, L. G.; VIEIRA, C. M. F.; CARVALHO, J. M. F.; RIBEIRO, J. C. L.; ALBUINI-OLIVEIRA, N. M.; ANDRADE, I. K. R. Evaluation of eco-efficient geopolymer using chamotte and waste glass-based alkaline solutions. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, n. December 2021, 2022b.

MONTEIRO, P.J.M.; MILLER, S.A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, 2017.

MORSY, M. S.; RASHAD, A. M.; SHOUKRY, H.; MOKHTAR, M. M. Potential use of limestone in metakaolin-based geopolymer activated with H₃PO₄ for thermal insulation. **Construction Building Materials**. 229 (2019), 117088, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117088>

MOUDIO, A. M. N.; TCHAKOUTÉ, H. K.; NGNINTEDEM, D. L. V.; ANDREOLA, F.; KAMSEU, E.; NANSEU-NJIKI, C. P.; LEONELLI, C.; RUSCHER, C. H. Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. **Materials Chemistry and Physics**, v. 264, 2021.

MUCSI, G.; KUMAR, S.; CSÓKE, B.; KUMAR, R. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, p. 50-58, 2015.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; RAMÓN GASCA-TIRADO, J.; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATINGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995–998, 2011.

NAJAFI KANI, E.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J.L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**. 2012, 34, 25–33.

NAN, Z.; CHEN, X.; YANG, Q.; WANG, X. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 331–336, 2008.

NASCIMENTO, L.G. **Síntese de zeólitas a partir do rejeito gibbissítico-caulinítico do do beneficiamento de bauxita de paragominas-Pa**. Dissertação (M.Sc), UFPA, Marabá, Pa, 2013.

NATH, S. K.; MAITRA, S.; MUKHERJEE, S.; KUMAR, S. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 758-765, 2016.

NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. Handbook of Low Carbon Concrete. 1a. ed. **Elsevier**, 2017.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; QIU, J.; YANG, E.-H. Micromechanics-based investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite. **Construction and Building Materials**. 2017, 131, 552–563.

NERGIS, D. D. B.; ABDULLAH, M. M. A. B.; SANDU, A. V.; VIZUREANU, P.. XRD and TG-DTA study of new alkali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. **Materials**, v. 13, n. 2, 2020.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NEVILLE, A.M.; BROOKS, J.J. **Tecnologia do concreto**. Porto Alegre: Bookman, 2. ed., 2013.

NG, C.; ALENGARAM, U. J.; WONG, L. S.; MO, K. U. A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 550-576, 2018.

NODEHI, M.; OZBAKKALOGLU, T.; GHOLAMPOUR, A.; MOHAMMED, T.; SHI, X. The effect of curing regimes on physico-mechanical, microstructural and durability properties of alkali-activated materials: A review. **Construction and Building Materials**, v.321, 2022.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. Tradução de Cincotto, M.A. In: OLLIVIER, J.P.; VICHOT, A. (Org.). **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Ed. Tradução: CASCUDO, O.; CARASEK, H. São Paulo: IBRACON, p. 17-39, 2014.

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. SEEG (Sistema de Estimativa de Emissões de Gases do Efeito Estufa). **Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas do Brasil 1990-2023**. São Paulo, 2023.

OEY, T.; LA PLANTE, E.C.; FALZONE, G.; HSIAO, Y.; WADA, A.; MONFARDINI, L.; BAUCHY, M.; BULLARD, J.W.; SANT, G. Calcium nitrate: A chemical admixture to inhibit aggregate dissolution and mitigate expansion caused by alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Composites**. v. 110, 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, ONU. **Perspectivas da população mundial: revisão de 2019**. 2019.

PAIVA, O. A. **Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana de açúcar**. 2016. 309 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1323–1329, 1999.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.

PAN, Z.; LI, D.; YU, J.; YANG, N. Properties and microstructure of the hardened alkaliactivated red mud–slag cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 33, n. 9, p. 1437–1441, 2003.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, p. 246–254, 2007.

PASSUELO, A., RODRÍGUES, E. D. HIRT, E. LONGUI, L. BERNAL, S. A., PROVIS, J. L., KIRCHHEIM A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 680 -689, 2017.

PENG, M. X.; WANG, Z. H.; XIAO, Q. G.; SONG, F.; XIE, W.; YU, L. C.; HUANG, H. W.; YI, S. J.. Effects of alkali on one-part alkali-activated cement synthesized by calcining bentonite with dolomite and Na₂CO₃. **Applied Clay Science**. 139 (2017) 64–71, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.020>.

PEREZ-CORTES, P.; CABRERA-LUNA, K.; ESCALANTE-GARCIA; J. I. Alkali-activated limestone/metakaolin cements exposed to high temperatures: Structural changes. **Cemente and Concrete Composites**. 122 (2021), 104147, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104147>.

PEREZ-CORTES, P.; ESCALANTE-GARCIA, J. I. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. **Cement and Concrete Research**, v. 137, 2020.

PEREZ-CORTES, P.; ESCALANTE-GARCIA, J. I. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. **Cement and Concrete Research**. 137 (2020), 106211, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>

PINTO, A. T. Introdução ao estudo dos geopolímeros. **Geo-Pol**, July, p. 88, 2006.

PONTIKES, Y.; ANGELOPOULOS, G. N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 53 – 63, 2013.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 50, n. 4, p. 50–51, 2018.

PROVIS, J. L. **Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. **Geopolymers and Related Alkali-activated Materials**. Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield, Sheffield. First published online as a Review in Advance on February 3, 2014, pg 299-327, 2014.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075-3085, 2005.

PROVIS, J. L.; VAN DAVENTER, J. S. J. **Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report**, RILEM TC 224-AAM, 2014

PROVIS, J. L.; VAN DAVENTER, J.S.J. **Geopolymers and other alkali-activated materials**. In: HEWLETT, P.C.; LISKA, M. *Lea's Chemistry of cement and concrete*. 5. ed., Elsevier, 2019.

PROVIS, J. L.; WANG, H. Effect of drying procedures on pore structure and phase evolution of alkaliactivated cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 96, p. 194–203, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.12.003.

PROVIS, JOHN L.; DEVENTER, JANNIE S.J.VAN. Geopolymers structure, processing, properties and industrial applications. Washington, EUA, 2009. **CRS Press**, 2009. P. 453.

PUERTAS, F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situacion actual y perspectivas de futuro. **Materiales de Construcción**, v. 45, p. 53–64, 1995.

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 95–104, 2014.

PURDON, A. O. Improvements in processes of manufacturing cement, mortars and concretes, GB427, 227, 1935.

PURDON, A. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, p. 191–202, 1940.

QIAN, G.; SUN, D. D.; TAY, J. H. Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part II. Zinc. **Cement and Concrete Research**. V. 33. P. 1257-1262. 2003.

RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering, second edition. **Ceramic**

Processing and Sintering, Second Edition, p. 1–875, 2017.

RAHIER; WASTIELS, J.. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. **Journal Of Materials Science**. p. 80-85. 1996.

RAJAN, H. S.; KATHIRVEL, P. Sustainable development of geopolymer binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, 2021.

RAMEZANIANPOUR, A.A. GHIASVAND, E. NICKSERESHT, I. MAHDIKHANI, M. MOODI, F. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 715-720, 2009.

RAO, K.; PRANAV, D.; ANUSHA, P. Stabilization of Expansive Soil with Rice Husk Ash, Lime and Gypsum - An Experimental Study. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, p. 8076-8085, 2011.

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, 2021.

Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 74, p. 211-278, 2012.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; GUTIÉRREZ, R. M. DE. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 109- 118, 2018.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; RIVERA, J. F.; GUTIÉRREZ, R. M. Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 130-138, 2017.

ROBAYO-SALAZAR, R.; MEJÍA-ARCILA, J.; GUTIÉRREZ, R. M. MARTÍNEZ, E. Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 103–111, 2018.

ROCHA, T. S.; DIAS, D. P.; FRANÇA, F. C. C.; GUERRA, R. R. S.; MARQUES, L. R. C. O. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). **Construction and Building Materials**, v.178, p.453-461, 2018.

RODRIGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; BORRACHERO, M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 1–11, 2013.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**. 36 (2012) 251–258. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.122.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; SKIBSTEDB, J.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1242–1251, 2012. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.05.019.

SÁ RIBEIRO, M.G.; SARDELA, M.R.; KEANE, P.F.; J. S. LÓPEZ; W. M., KRIVEN; R. A., SÁ RIBEIRO. Lateritic soil geopolymer composites for ceramics and engineering construction applications, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 19, n. 4, pp. 2148–2159, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.14046>.

SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**. 2001, 23, 441–454.

SAGOE-CRENTSIL, K.; DE SILVA, P. Alkali-Activated Binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, v. 43, p. 1-9, 2015.

SALONI; PARVEEN; PHAM, T. M. Enhanced properties of high-silica rice husk ash-based geopolymer paste by incorporating basalt fibers. **Construction and Building Materials**, v. 245, p. 118422, 2020.

SALUDUNG, A.; AZEYANAGI, T.; OGAWA, Y.; KAWAI, K. Alkali leaching and mechanical performance of epoxy resin-reinforced geopolymer composite. **Materials Letters**. 2021, 304, 130663.

SALUDUNG, A.; AZEYANAGI, T.; OGAWA, Y.; KAWAI, K. Effect of silica fume on efflorescence formation and alkali leaching of alkali-activated slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 315, 2021.

SAMARAKOON, M. H.; RANJITH, P. G.; RATHNAWEERA, T. D.; PERERA, M. S. A. Recent advances in alkaline cement binders: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 70-87, 2019.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. Capítulo 16 - Calcário e Dolomito. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/teste/livros/16-agromineraiscalcario-dolomito.pdf>. Acesso em: 20 dez. 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.

SCRIVENER, K.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p.2-26, 2018.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC³). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p.49-56, 2018.

SEVERO, C. G. S.; COSTA D. L.; BEZERRA, I. M. T; MENEZES R.R.; NEVES G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p.55-67, 2013.

SEVERO, C. G. S.; LIRA, B. S.; COSTA, D. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 106-109, 2013.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; KRIVENKO, P. V.; PALOMO, A. Classification and characteristics of alkali-activated cements, First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials (CAM'2010-China), in Conjunction with 7Th International Symposium on Cement and Concrete (ISCC2010), Jinan,

SHI, C.; QU, B.; PROVIS, J. L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 227–250, 2019.

SHI, C.; ROY, D. M.; KRIVENKO, P. V. **Alkali-activated Cements and Concretes**, Ed. Taylor & Francis, London, 2006.

SHI, D.; YE, J.; ZHANG, W. Effects of activator content on properties, mineralogy, hydration and microstructure of alkali-activated materials synthesized from calcium silicate slag and ground granulated blast furnace slag. **Journal of Building Engineering**, v. 32, p. 101791, 1 nov. 2020.

SHI, Z.; LEEMANN, A.; RENTSCH, D.; LOTHENBACH, B. Synthesis of alkali-silica reaction product structurally identical to that formed in field concrete. **Materials and Design**, v. 190, 2020.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Relatório Anual 2023. São Paulo, 2023.

SING, N.Y.; YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; BAKRI ABDULLAH, A.; HUSSIN, K. Thermal resistance of fly ash geopolymers with alumina as additive. **Solid State Phenomena**, v. 281, p. 182-188, 2018.

SINGH, B. **Rice husk ash**. In: Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete Characterisation, Properties and Applications, Elsevier, p. 417-460, 2018.

SINGH, J.; SINGH, S. P. Geopolymerization of solid waste of non-ferrous metallurgy – A review. **Journal of Environmental Management**. Vol. 251. 2019.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 117455, 2020.

SINYOUNG, S.; KUNCHARIYAKUN, K.; ASAVAPISIT, S.; MACKENZIE, K. J. D. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 53-60, 2017.

ŠKVÁRA, F.; KOPECKÝ, L.; MYŠKOVÁ, L.; ŠMILAUER, V.Í.T.; ALBEROVSKÁ, L.; VINŠOVÁ, L. Aluminosilicate polymers – Influence of elevated temperatures, efflorescence. **Ceramics – Silikáty**, v. 53, p. 276-282, 2009.

ŠKVÁRA, F.; KOPECKÝ, L.; SMILAUER, V.; BITTNAR, Z. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 711 - 720, 2009.

SKVARA, F.; PAVLASOVA, S.; KOPECKY, L.; MYSKOVA, L.; ALBEROVSKA, L.. **Propriedades de alta temperatura de geopolímeros à base de cinzas volantes**. In: Bílek, V., Kersner, Z. (Eds.), 3º Simpósio Internacional sobre Não-tradicionais, Cimento e Concreto. República Tcheca: Brno. (2008) 741-750.

SLATY, F.; KHOURY, H.; WASTIELS, J.; RAHIER, H. Characterization of alkali activated kaolinitic clay. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 120-125, mai. 2013.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. **Supplementary Cementitious Materials**, 74(1):211-278, 2012.

SOARES, J.C. **Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e características microestruturais de resinas geopoliméricas para recuperação de estruturas de concreto**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes, RJ – Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 243p, 2020.

SOKOLOVICZ, B. C. **Avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura de concreto de ultra alto desempenho com adições minerais e resíduos industriais**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2020.

SORE, S.O., MESSAN, A., PRUD'HOMME, E., ESCADEILLAS, G., TSOBNANG, F. Synthesis and characterization of geopolymers based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials** 124 (2016) 301–311.

SOUZA, A. E. de. **Argilominerais: Influência dos Aditivos (Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar e Rocha Sedimentar) no Processo de Sinterização**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, UNESP – Campus de Bauru, 2008.

STURM, P.; GLUTH, G. J. G. ; BROUWERS, H. J. H.; KÜHNE, H. C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 961–966, 2016a. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.017. KE, X. ; BERNAL, S. A.; YE, N.; PROVIS.

STURM, P.; GLUTH, G. J. G.; BROUWERS, H. J. H.; KUHNE, H.C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 961-966, 2016.

SUKMAK P.; HORPIBULSUK S.; SHEN S.L. Strength development in clay–fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 566-574, 2013.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 110-122, 2018.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, n. October 2018, p. 98–110, 2019.

TAMBARA JÚNIOR, L. U. **Desenvolvimento de argamassas autonivelantes com ativação alcalina de precursores residuais**. 2016. 200p. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2016.

TAN, J.; CIZER, Ö.; DE VLIENER, J.; DAN, H.; LI, J. Impacts of milling duration on construction and demolition waste (CDW) based precursor and resulting geopolymer: Reactivity, geopolymerization and sustainability. **Resources, Conservation and Recycling**. 2022, 184, 106433.

TAO, K.; LIN, K.; WANG, D.; SHIU, H.; HWANG, C.; CHENG, T. Effects of nano-SiO₂ on setting time and compressive strength of alkaliactivated metakaolin-based geopolymer. **The Open Civil Engineering Journal**. 7 (1) (2013) 84–92.

TCHAKOUTE, H. K.; ELIMBI, A.; DIFFOA, B. B. K.; MBEYA, B. J. A.; NJOPWOUO, D. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda – volcanic ash. **Ceramics International**, [s.l.], v. 39, 269 – 276, 2013b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.021>.

TCHAKOUTÉ, H. K.; RUSCHER, C. H.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 276–289, 2016.

TCHAKOUTÉ, H. K.; RUSCHER, C. H.; KONG, S.; RANJBAR, N. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252–261, 2016.

TCHAKOUTÉ, H. K.; ELIMBI, A.; MBEY, J. A.; SABOUANG, C. J. N.; NJOPWOUO, D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 960–969, 1 out. 2012.

TEMUJIN, J.; van RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p. 82 - 88, 2009.

TEMUJJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**. 2009, 167, 82–88.

TEMUJJIN, J.; WILLIAMS, R.P.; VAN RIESSEN, A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**. 2009, 209, 5276–5280.

THOMAZINI, D.; GELFUSO, M. V.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; SANSON, F. K.; TEIXEIRA NETO, F. Alumina ceramics obtained by chemical synthesis using conventional and microwave sintering. **Ceramica**, v. 57, n. 341, p. 45–49, 2011.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v 64, p. 215-221, 2014.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 2, p. 547–556, 2014.

TONG, K. T.; VINAI, R.; SOUTSOS, M. N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 272-286, 2018.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. **A Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland**. 2010.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. A. **Sustentabilidade dos Materiais de Construção**. 2 Ed. TecMinho: Portugal, 2010.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, 2013.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral Commodity Summaries 2022**, 2022.

UWASU, M; HARA, K; YABAR, H. World cement production and environmental implications. **Environmental development**, v. 10, p. 36-47, 2014.

VAN DEVENTER, J.; PROVIS, J.; DUXSON, P.; BRICE, D. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, p. 145–155, 2010.

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTER, J.; LUKEY, G. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.63–73, 2002.

VARGAS, A. S.; DAL MOLIN, D. C.C.; MASUERO, ANGELA, B.; VILELA, ANTONIO, C. F.; CASTRO-GOMES, J. P.; GUTIERREZ, R. M. Strength development of alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and CA(OH)₂ activators. **Cement And Concrete Composites**, v. 53, p. 341-349, 2014.

VARGAS, J.; HALOG, A. Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v.103, p.948-959, 2015.

VICENTINI, A. H. **Caracterização de um novo aglomerante originado da combustão da mistura de argila e biomassa**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2018.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A.; MEJÍA-GUTIÉRREZ, R.; SULEKAR, S.; DAVIS, C.; NINO, J. C. Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 276–282, 2015.

VISCARRA ROSSEL, R. A; JEON, Y. S; ODEH, I. O. A; MCBRATNEY, A. B. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. **Australian Journal Soil Research** 2008, 46, 1.

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M.; ANTONI, M. G.; DIAZ, A. A.; HERNÁNDEZ, J. F. M.; SCRIVENER, K. L. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 9, p. 546–556, 2015.

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

WANG, A.; ZHENG, Y.I.; ZHANG, Z. LIU, K.; LI, Y.; SHI, L.; SUN, D. The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary portland cements and concretes: a review, **Engineering**, v. 6 p. 695–706, 2020.

WANG, S. D.; PU, X. C.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. **Advances in Cement Research**, v. 7, p. 93-102, 1995.

WANG, W., NOGUCHI, T. Alkali-silica reaction (ASR) in the alkali-activated cement (AAC) system: a state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 252, 2020.

WORLDATLAS. What is limestone. Disponível em:
<https://www.worldatlas.com/articles/limestone-facts-geology-of-the-world.html>.
Acesso em: 20 jun. 2020.

WU, B.; LI, L.; DENG, H.; ZHENG, Z.; XIANG, Y.; LI, Y.; MA, X. Characteristics and mechanism of efflorescence in fly ash-based geopolymer mortars under quasi-natural condition. **Journal of Building Engineering**. Eng. 2022, 55, 104708.

XU, H. **Geopolymerisation of aluminosilicate minerals**. Tese (Pós doutorado). Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, 2002.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, **International Journal of Mineral Processing**. 59 (2000) 247–266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).

XU, W.; LO, T. Y.; MEMON, S. A. Microstructure and reactivity of rich husk ash. **Construction and Building Materials**. Vol. 29, p. 541–547, 2012.

XUE, X.; LIU, Y.-L.; DAI, J.-G.; POON, C.-S.; ZHANG, W.-D.; ZHANG, P. Inhibiting efflorescence formation on fly ash–based geopolymer via silane surface modification. **Cement and Concrete Composites**. 2018, 94, 43–52.

YAN, P., GUIDONG, M., QIANG W., A comparison of early hydration properties of cement–steel slag binder and cement–limestone powder binder. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.115, p. 193–200, 2014.

YAO, X.; YANG, T.; ZHANG, Z. Compressive strength development and shrinkage of alkaliactivated fly ash–slag blends associated with efflorescence. **Materials and Structures**, v. 49, p. 2907 - 2918, 2016.

YAO, X.; YANG, T.; ZHANG, Z. Compressive strength development and shrinkage of alkali-activated fly ash–slag blends associated with efflorescence. **Materials and Structures**, v. 49, p. 2907-2918, 2016.

YIP, C.K.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, **Cement and Concrete Composites**. 30 (2008) 979–985, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; LI, L-Y.; JAYA, N.A.; ABDULLAH, M.M.A.B.; TAN, S.J.; HUSSIN, K. Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder, **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 9–18, 2017.

YUNSHENG, Z.; WEI, S.; QIANLI, C.; LIN, C.; Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**. V. 143. P. 206–213. 2007.

ZAWRAH, M.; SAWAN, S.; KHATTAB, R.; ABDEL-SHAFI, A. Effect of nano sand on the properties of metakaolin-based geopolymer: Study on its lowrate sintering. **Construction and Building Materials**, v. 246, p. 118486, 2020.

ZELIC, J., JOZIC, D., KR PAN-LISICA, D. **Synergistic action of ternary system of Portland cement – limestone – silica fume** – in concrete. In: BITTNAR, Z. et al (eds). Nanotechnology in Construction 3. Proceedings of NICOM 3, p. 425-434. New York: Springer, 2009.

ZENG, L.; CAO, D.; XU, Y.; FAN, C.; PENG, X. Novel method for preparation of calcined kaolin intercalation compound-based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 637–642, 2014.

ZHANG, C.; HU, Z.; ZHU, H.; WANG, X. Effects of silicate on reaction process and microstructure of metakaolin-based geopolymer composites. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. June, p. 101695, 2020.

ZHANG, J., SHI C., ZHANG, Z., OU, Z. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies. **Construction and Building Materials**, p. 598–613, 2017.

ZHANG, J., SHI, C., LI, N., JIANG, L., OU Z. Recent Studies on Durability of Alkali-activated Materials. XIV DBMC – **Internacional Conference on Durability of Building Materials Components**, 29-31 May, Ghent University, Belgium, 2017.

ZHANG, Z. H.; ZHU, H. J.; ZHOU, C. H.; WANG, H. Geopolymer from kaolin in China: an overview. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 31-41, 2016.

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

ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; REID, A.; WANG, H. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30 - 41, 2014.

ZHENG, D.; LIANG, X.; CUI, H.; TANG, W.; LIU, W.; ZHOU, D. Study of performances and microstructures of mortar with calcined low-grade clay. **Construction and Building Materials**, v. 327, 2022.

ZHOU, Z.; CHENG, X.; DU, P.; ZHOU, T. A Development Method of Nano-Alumina Modified Alkali-Activated Cement Efflorescence Inhibitor. C.N. Patent CN108751766A[P], 2018.

ZHOU, Z.; CHENG, X.; DU, P.; ZHOU, T. A Development Method of Nano-TiO₂ Modified Alkali-Activated Cement Efflorescence Inhibitor. C.N. Patent CN108947306A[P], 2018.

ZHU, H.; LIANG, G.; LI, H.; WU, Q.; ZHANG, C.; YIN, Z.; HUA, S. Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes. **Applied Clay Science**, v. 202, p. 105968, 2021.

ZHU, H.; LIANG, G.; ZHANG, Z.; WU, Q.; DU, J. Partial replacement of metakaolin with thermally treated rice husk ash in metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 527–538, 2019.

ZHU, X.; KANG, X.; DENG, J.; YANG, K.; JIANG, S.; YANG, C. Chemical and physical effects of high-volume limestone powder on sodium silicate-activated slag cement (AASC). **Construction and Building Materials**, v. 292, 2021.

ZHU, X.; TANG, D.; YANG, K.; ZHANG, Z.; LI, Q.; PAN, Q.; YANG, C. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on shrinkage characteristics and microstructures of alkali-activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 467–482, 2018.

ZHUANG, X.Y., CHEN, L., KOMARNENI, S., ZHOU, C.H., TONG, D.S., YANG, H.M., YU, W.H., WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. **Journal of Cleaner Production**. 125, 253e267, 2016b.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.03.019>.

ZUNINO, F., LOPEZ, M. Decoupling the physical and chemical effects of supplementary cementitious materials on strength and permeability. A multilevel approach. **Cement and Concrete Composites**. v. 65, p. 19-28, 2016.