

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

IGOR KLAUS ROCHA ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS “*ONE-PART*” À BASE DE
METACAULIM E LAMA VERMELHA**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

IGOR KLAUS ROCHA ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS “ONE-PART” À BASE DE
METACAULIM E LAMA VERMELHA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti

Coorientadores: José Carlos Lopes Ribeiro
José Maria Franco de Carvalho

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

A553d
2022
Andrade, Igor Klaus Rocha, 1994-
Desenvolvimento de geopolímeros “one-part” à base de metacaulim e lama vermelha / Igor Klaus Rocha Andrade. – Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (88 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Civil, 2022.

Referências bibliográficas: f. 78-88.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.313>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Polímeros. 2. Argamassa - Análise. 3. Silicato de alumínio. 4. Cimento Portland. 5. Resíduos como material de construção. I. Pedroti, Leonardo Gonçalves, 1978-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 620.1920287

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

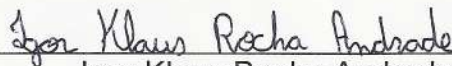
IGOR KLAUS ROCHA ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS “ONE-PART” À BASE DE
METACALIM E LAMA VERMELHA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



Igor Klaus Rocha Andrade
Autor



Leonardo Gonçalves Pedroti
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por infundir em meu coração a certeza de seu amor, cuidado e misericórdia, sustentando minha caminhada

Aos meus pais Ivanildo Manoel de Andrade e Maria das Graças Rocha Andrade, a meu irmão Ian Kelvin Rocha Andrade, à esposa Pilar Mateos Alves, e aos amigos da Universidade Federal de Viçosa por me ajudarem como equipe de apoio emocional e intelectual, e me motivaram frente às dificuldades inerentes à pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela oportunidade de realizar a pós-graduação, aos funcionários do Laboratório de Materiais de Construção e membros do Grupo de Pesquisa SICON, pelas valiosas colaborações. De modo especial aos professores Leonardo Gonçalves Pedroti, José Maria Franco de Carvalho, José Carlos Lopes Ribeiro.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (Departamento de Biologia Geral - UFV) pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, ao Laboratório de Embalagens (Departamento de Engenharia de Alimentos - UFV) pelos ensaios termogravimétricos, ao Laboratório de Raios X (Departamento de Física - UFV) pelos ensaios de difratometria, ao Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelos ensaios de granulometria a laser, ao Departamento de Química (UFV) pelos ensaios de espectroscopia no infravermelho, e ao Departamento de Solos (UFV) pelos ensaios de fluorescência de raios X.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa de estudos.

“Se te parece que sabes e compreendes bem muitas coisas, tem por certo que muito mais são as que ignoras”.

(Tomás de Kempis)

RESUMO

ANDRADE, Igor Klaus Rocha, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Desenvolvimento de geopolímeros “one-part” à base de metacaulim e lama vermelha**. Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti. Coorientadores: José Maria Franco de Carvalho e José Carlos Lopes Ribeiro.

Diversos estudos têm apontado a utilização da ativação alcalina de subprodutos industriais no desenvolvimento de aglomerantes alternativos ao cimento Portland, dentre os quais destacam-se os geopolímeros. Estes são materiais formados em meio fortemente alcalino, pela ativação de precursores com altos teores de aluminossilicatos e baixos teores de cálcio reativo, levando à organização de uma estrutura tridimensional pseudo-zeolítica, com características amorfas e semicristalinas. A produção dos materiais álcali-ativados pode ser realizada basicamente em metodologia *two-part* (misturam-se os precursores sólidos com os ativadores já solubilizados) ou *one-part* (homogeneízam-se os precursores e ativadores sólidos e adiciona-se a água no momento da utilização). Apesar de acelerar os mecanismos de reação e dificultar o controle do tempo de pega dos compósitos produzidos, a mistura *one-part* evita o transporte e manuseio de soluções aquosas, facilita a dosagem e aplicação no local, e reduz o impacto ambiental associado à sua cadeia produtiva. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre os materiais álcali-ativados na construção civil, na qual ressaltam-se suas classificações, mecanismos de reação, matérias-primas, e metodologias de produção. Posteriormente, são apresentados os estudos de avaliação da influência do teor de areia em argamassas geopoliméricas à base de metacaulim, seguida das investigações quanto à influência do teor de água/precursor, tratamento termoquímico do precursor e concentração alcalina nas propriedades físicas e mecânicas de argamassas geopoliméricas *one-part* produzidas à base de metacaulim e lama vermelha. Foram conduzidos ensaios de caracterização das matérias-primas e das argamassas no estado fresco e endurecido, e os resultados indicam a viabilidade da aplicação da lama vermelha, após tratamento térmico, como substituição parcial de 25 % do metacaulim na produção de argamassas geopoliméricas *one-part* curadas termicamente a 60 °C (por exemplo, até 11 MPa em 07 dias na resistência à compressão). Com isso, buscou-se investigar alternativas seguras e práticas para a

reutilização do rejeito da indústria do alumínio, ao passo que também se pesquisou potenciais substitutos do cimento Portland como aglomerante na produção de pastas e argamassas, por meio da ativação alcalina.

Palavras-chave: Geopolímero. *One-part*. Metacaulim. Lama Vermelha.

ABSTRACT

ANDRADE, Igor Klaus Rocha, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Development of one-part geopolymers based on metakaolin and red mud.** Adviser: Leonardo Gonçalves Pedroti. Co-advisers: José Maria Franco de Carvalho and José Carlos Lopes Ribeiro.

Several studies have shown the alkaline activation of industrial by-products to develop alternative binders to Portland cement, among which geopolymers stand out. These materials are formed in a strongly alkaline medium by the precursors' activation with high aluminosilicates levels and low reactive calcium levels, leading to a three-dimensional pseudo-zeolitic structure organization, with amorphous and semi-crystalline characteristics. The alkali-activated materials production can be carried out basically in a two-part methodology (the solid precursors are mixed with the activators already solubilized) or one-part (the precursors and solid activators are homogenized, and a certain amount of water at the time of use). Despite accelerating the reaction mechanisms and making it difficult to control the setting time of the composites produced, the one-part mixture avoids the transport and handling of aqueous solutions, facilitates dosing and application on-site, and reduces the environmental impact associated with its productive chain. This work presents a bibliographic review on alkali-activated materials, highlighting the classifications, reactions mechanisms, the various precursors and activators materials used, and production methodologies. The experimental part presents the study of the sand content influence in metakaolin geopolymeric mortars' physical and mechanical properties. Evaluations on the water/precursor content and thermochemical treatment on the metakaolin and red mud-based one-part geopolymers were also carried out. Raw materials and fresh and hardened mortars were characterized, and results indicate the red mud feasibility after heat treatment as a partial replacement of 25 % of metakaolin in the production of one-part geopolymeric mortars thermally cured at 60 °C (e.g., up to 11 MPa at 07 days on compressive strength). By these means, safe and practical alternatives were sought to the waste reuse from the aluminum industry, investigating potential substitutes for Portland cement as a binder in the production of pastes and mortars.

Keywords: Geopolymer. One-part. Metakaolin. Red mud.

SUMÁRIO

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	10
1.1	Introdução.....	10
1.2	Objetivos.....	11
1.3	Justificativa	11
1.4	Organização do trabalho	13
2	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS PARA CONSTRUÇÃO CIVIL – UMA ABORDAGEM REVISIONAL.....	15
2.1	Introdução.....	16
2.2	Metodologia	17
2.3	Classificações dos materiais álcali-ativados.....	17
2.4	Mecanismos de reação	18
2.5	Componentes: precursores e ativadores	20
2.6	Metodologias de produção	22
2.7	Metacaulim e lama vermelha na ativação alcalina	24
2.8	Conclusões.....	27
3	INFLUÊNCIA DO TEOR DE AGREGADO MIÚDO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACAUULIM	29
3.1	Introdução.....	30
3.2	Metodologia	31
3.3	Resultados e discussões	33
3.4	Conclusões.....	38
4	AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA, ÁLCALI E TRATAMENTO TERMOQUÍMICO NO DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS <i>ONE-PART</i> À BASE DE METACAUULIM E LAMA VERMELHA	39
4.1	Introdução.....	40
4.2	Metodologia	41
4.2.1	Caracterização e tratamento dos materiais	41

4.2.2	Avaliação da razão água/precursor	42
4.2.3	Produção e caracterização das argamassas	43
4.2.4	Avaliação do tratamento termoquímico e concentração de álcali	45
4.3	Resultados e discussões	45
4.3.1	Caracterização e tratamento dos materiais	45
4.3.2	Avaliação da razão água/precursor	51
4.3.2.1	Avaliação das argamassas no estado fresco	51
4.3.2.2	Avaliação das características de absorção de água	52
4.3.2.3	Avaliação das características mecânicas	54
4.3.3	Avaliação do tratamento termoquímico e concentração de álcali	56
4.3.3.1	Avaliação das argamassas no estado fresco	56
4.3.3.2	Avaliação das características de absorção de água	57
4.3.3.3	Avaliação das propriedades mecânicas	59
4.3.4	Caracterizações adicionais dos geopolímeros	61
4.3.4.1	Correlação entre resistência e outros parâmetros	61
4.3.4.2	Eflorescência	63
4.3.4.3	Análises FTIR	64
4.3.4.4	Análises de DRX	66
4.3.4.5	Análises de microscopia eletrônica (MEV)	68
4.3.4.6	Análises termogravimétricas das matrizes	70
4.4	Conclusões	74
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Introdução

Os materiais álcali-ativados (AAM – Alkali-Activated Materials) são compósitos formados pela dissolução, rearranjo e condensação de espécies de aluminossilicatos em meio fortemente alcalino, sendo os geopolímeros aqueles com altos teores de sílica e alumina, e baixos teores de cálcio em sua composição (DUXSON et al., 2007; PROVIS, 2018). Os materiais responsáveis por elevar a alcalinidade do sistema são denominados ativadores, enquanto as fontes de sílica e alumina são nomeadas precursoras, sendo combinadas conforme a metodologia de mistura adotada.

O método de mistura two-part consiste na prévia dissolução da fonte alcalina e posterior adição ao precursor sólido, enquanto na mistura one-part realiza-se a homogeneização seca dos precursores e ativadores, e a adição de água acontece no momento da aplicação (MA et al., 2020). Dessa forma, o desenvolvimento de AAM one-part tende a estimular suas implementações na rotina das construções, visto sua semelhança com as técnicas habitualmente praticadas com Cimento Portland.

Do ponto de vista ambiental, tais materiais são uma alternativa na busca de aglomerantes sustentáveis, já que o cimento Portland, amplamente usado, tem sua produção associada à utilização de matérias-primas não renováveis, com elevadas taxas de emissões de CO₂ (1,02 ton CO₂/ ton cimento) e gasto energético (3510 MJ/ton clínquer) (ECRA, 2017; PEDRAZA et al., 2021; THWE; KHATIWADA; GASPARATOS, 2021). Além disso, os AAM contam com a utilização recorrente de resíduos industriais como matérias-primas, uma vez que as espécies aluminossilicatas e alcalinas presentes em materiais como lama vermelha, cinza de casca de arroz, sílica ativa, cinzas volantes, escórias de alto-forno e resíduo de vidro, torna-os potencialmente aplicáveis a álcali ativação, viabilizando a produção de materiais ecoeficientes e estimulando uma economia circular. (ALNAHHAL; KIM; HAJIMOHAMMADI, 2021; MENDES et al., 2021; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015),

As pesquisas relacionadas aos AAM sugerem a formação de compostos de alta resistência mecânica, baixa retração e fluência, resistência a ácidos e sulfatos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (LUUKKONEN et al., 2018). Tais

características, associadas às possibilidades de incorporação de resíduos e produção *in situ*, são atrativas ao domínio de tais materiais. No entanto, mesmo que já pontualmente implementadas em larga escala, suas diversas matérias-primas, condições de processamento, metodologias de mistura e temperaturas de cura, conduzem à variabilidade de resultados, ainda que empregue a produção com precursores e ativadores de mesma natureza. Os primeiros registros de álcali-ativação em materiais datam de 1908 (KÜHL, 1908), tornando-se recorrentes em publicações a partir de 1980 (DAVIDOVITS, 1982, 1987), fazendo deste campo de pesquisa uma área relativamente nova e promissora.

1.2 Objetivos

Este estudo visa avaliar a aplicabilidade técnica da incorporação de lama vermelha na produção de compósitos álcali-ativados com baixo teor de cálcio (geopolímeros), à base de metacaulim e lama vermelha, utilizando a metodologia de mistura *one-part*.

Para alcançar tal propósito foram desdobrados os seguintes objetivos específicos:

- i. Definir o teor de areia utilizado na produção das argamassas;
- ii. Definir as condições de processamento do metacaulim e lama vermelha para a álcali-ativação;
- iii. Produzir argamassas com diferentes teores de água/precursor, tratamento dos precursores, temperatura da água e concentrações de hidróxido de sódio;
- iv. Avaliar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e microestruturais das matrizes produzidas;

1.3 Justificativa

Apesar de aplicações de larga escala em países como Rússia, Ucrânia, China, Polônia, Bélgica, França, Estados Unidos, Finlândia, Holanda e Austrália (PROVIS et al., 2014a), a utilização dos AAM ainda carece de divulgações e pesquisas para viabilizar sua produção nas construções usuais, visto vantagens técnicas e ambientais como redução na extração de recursos naturais, possibilidade de incorporação de resíduos, altas resistências químicas e mecânicas, resistência ao fogo, entre outros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2017; SAMARAKOON et al., 2019).

Tamanho potencial pode ser explorado com o estudo de suas metodologias de produção, adequando-as à finalidade de aplicação do material formado. Purdon, em 1940, sugeriu a aplicação da metodologia *two-part* à elementos pré-moldados, devido o maior controle das variáveis de fabricação (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Por outro lado, o desenvolvimento de geopolímeros *one-part* é importante para sua comercialização, evitando o transporte e manuseio de soluções aquosas altamente alcalinas, facilitando a dosagem e aplicação no local. Além disso, o impacto ambiental tende a ser menor com relação aos seus equivalentes em metodologia *two-part* ou concreto de cimento Portland (LUUKKONEN et al., 2018).

Um dos precursores mais utilizados na produção de geopolímeros, o metacaulim, é uma argila calcinada usada como fonte primária de aluminossilicato, e que pode ser misturada com a maioria das escórias industriais ou usada sozinha como material aglutinante (SAMARAKOON et al., 2019). Sua ativação produz materiais resistentes e duráveis, e cuja composição, estrutura e propriedades do produto de reação são impactadas pela superfície específica e composição do caulim de origem, pela cura, e pelo tipo e concentração do ativador (RASHAD, 2013).

Outra matéria-prima empregada é a lama vermelha, advinda do processo Bayer na fabricação do alumínio, no qual se estima que a cada tonelada de alumina produzida sejam geradas entre uma e duas toneladas de resíduo em peso seco (COLLAZO et al., 2005; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; WU et al., 2019), com uma produção de aproximadamente 160 milhões de toneladas por ano (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2020).

Sua composição, rica em partículas de óxidos e hidróxidos de sílica, alumínio, ferro, cálcio, titânio e outros, possui elevada alcalinidade (pH 9,2 – 12,8) e tornam o seu gerenciamento desafiador (GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011). Por outro lado, tal característica indica sua disponibilidade para a álcali-ativação, principalmente após tratada termicamente (KAYA; SOYER-UZUN, 2016a; KE et al., 2015; YE et al., 2014). Deste modo, incorporar a lama vermelha sistematicamente na produção de AAM é uma forma de reduzir sua disposição em pilhas e barragens, e valorizá-la economicamente.

Vale ressaltar que o desenvolvimento da álcali-ativação como ciência aplicada é recente. Em 1756, John Smeaton obteve um produto de alta resistência com a

calcinação de calcários moles e argilosos, sendo considerado um passo significativo para o desenvolvimento posterior do cimento Portland por Joseph Aspdin (BATTAGIN, 2009). Somente 152 anos depois têm-se os primeiros registros com materiais álcali-ativados quando, em 1908, Kühl patenteou o “cimento de escória”. Além disso, estes materiais passaram a apresentar pesquisas recorrentes somente após o ano de 1980, quando Davidovits patenteou diversas formulações para a álcali ativação com aluminossilicatos, e estabeleceu métodos de dosagem, execução, e terminologias amplamente difundidas como a denominação “geopolímero”. Ou seja, de modo prático, os materiais álcali-ativados têm sido estudados de forma sistemática a menos de 50 anos, encontrando-se como uma área em consolidação.

Nesse sentido, é importante buscar alternativas práticas e seguras para a reutilização do rejeito da indústria do alumínio, bem como investigar potenciais substitutos para o cimento Portland como aglomerante, por meio da álcali-ativação. Assim, o presente trabalho visou a avaliação das propriedades físicas, químicas, mecânicas e microestruturais de geopolímeros *one-part* à base de metacaulim e lama vermelha com diferentes condições de processamento.

1.4 Organização do trabalho

Neste trabalho propôs-se a produção de geopolímeros *one-part* à base de metacaulim e lama vermelha, estudando a viabilidade técnica da incorporação do rejeito de bauxita na álcali-ativação. Deste modo, este capítulo abordou as considerações iniciais ao entendimento da ativação alcalina como matéria de estudo, apresentando os objetivos e justificativas do trabalho.

O segundo capítulo engloba uma revisão bibliográfica sobre os AAM, apresentando os conceitos iniciais ao conhecimento da álcali-ativação e abordando alguns exemplos de aplicações do metacaulim e lama vermelha como matérias-primas na produção de materiais álcali-ativados.

O terceiro capítulo apresentou uma avaliação da influência do teor de areia nas propriedades físicas e mecânicas de argamassas geopoliméricas curadas termicamente, e produzidas com metacaulim e solução de hidróxido de sódio. A metodologia de mistura *two-part* teve por objetivo a iniciação aos procedimentos de

produção de compostos álcali-ativados, fornecendo bases metodológicas para avançar com os estudos em mistura *one-part*.

O quarto capítulo versou o impacto do fator de água, tratamento termoquímico do precursor, temperatura da água e concentração de NaOH na produção de argamassas geopoliméricas *one-part* de metacaulim e lama vermelha. Propôs-se a realização de misturas com diferentes proporções de hidróxido de sódio e água, fixando a concentração da solução formada, e diferentes tratamentos aplicados às matérias-primas, avaliando tais matrizes em suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e microestruturais. Por fim, o último capítulo apresentou as considerações finais dos tópicos apresentados e sugestões para futuros trabalhos.

2 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS PARA CONSTRUÇÃO CIVIL – UMA ABORDAGEM REVISIONAL

RESUMO

A construção civil tem buscado alternativas para tornar-se cada vez mais eficiente e sustentável. Assim, a álcali-ativação surge como alternativa na pesquisa por aglomerantes que permitam desempenho mecânico e durabilidade adequada, e que possuam menor impacto ambiental associado à sua cadeia produtiva. Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais álcali-ativados, e como sua produção com resíduos industriais torna-se cada vez mais atrativa ambientalmente, tecnicamente e comercialmente. Foram apresentados os conceitos iniciais ao conhecimento da álcali-ativação, como a classificação dos materiais, os mecanismos de reação, as matérias-primas, e metodologias de produção (*two-part* e *one-part*). Por fim, foram tratados alguns exemplos de aplicação utilizando metacaulim e lama vermelha como matérias-primas na produção de materiais álcali-ativados.

Palavras-chave: Geopolímero. *One-part*. Lama vermelha. Metacaulim.

2.1 Introdução

A indústria da construção civil se revolucionou com o desenvolvimento do cimento Portland, o qual, devido suas propriedades tecnicamente vantajosas, alcançou elevados patamares de consumo em todo o mundo, apresentando uma produção global média de 4,1 bilhões de toneladas em 2019 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021). No entanto, sua produção com matérias-primas não renováveis, elevada taxa de emissão de CO₂ (cerca de 1 ton CO₂/ton cimento), gasto energético (aproximadamente 3510 MJ/ton clínquer), e problemas relacionados à durabilidade, tornam necessárias as buscas por novos aglomerantes (ECRA, 2017; PACHECO-TORGAL et al., 2012; TURNER; COLLINS, 2013).

Analisando os aglomerantes em construções antigas e os mecanismos de formação de ligantes naturais, verificou-se que a presença de fases de metais alcalinos, outrora indesejáveis no cimento Portland comum, agregavam características importantes de resistência e durabilidade aos materiais cimentícios, tornando a ativação alcalina um ramo de pesquisa promissor (BARSOUM; GANGULY; HUG, 2006; DAVIDOVITS, 1987; JACKSON et al., 2018; PALOMO et al., 2014).

Registraram-se pesquisas com materiais álcali-ativados desde os anos 1908, quando Kuhl patenteou o que chamou de “cimento de escória”, no qual o resíduo da indústria siderúrgica, rico em teores de sílica, alumínio e cálcio, foi misturado à álcalis como sulfatos e carbonatos de sódio e potássio (KÜHL, 1908).

Desde então, destacaram-se trabalhos como o conduzido por Feret (1939), que elaborou um estudo de adição de escória como componente ao cimento Portland (PALOMO et al., 2014), e principalmente, àqueles que propunham o mecanismo de álcali-ativação sem a presença do clínquer Portland.

Nesse sentido, em 1940, Purdon, com escória de alto-forno e soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e sais de sódio, produziu cimentos alcalinos de escória. O material apresentou baixa solubilidade das fases do aglomerante endurecido, baixa evolução no calor de hidratação, e resistências comparáveis ao cimento Portland, superando a resistência à tração e à flexão para ensaios na mesma faixa de resistência à compressão (PROVIS, 2014a).

A partir de 1965, Glukhovsky publicou bases teóricas para a álcali ativação a partir de materiais com baixo teor de cálcio, tornando comum o termo “cimentos alcalinos”. Apesar dos resultados expressivos obtidos por Purdon e Glukhovsky, as pesquisas dos materiais álcali-ativados tornaram-se mais frequentes a partir de 1980, quando Davidovits patenteou diversas formulações para a álcali ativação com aluminossilicatos, e estabeleceu métodos de dosagem, execução, e terminologias amplamente difundidas como a denominação “geopolímero” (DAVIDOVITS, 1994; PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PALOMO et al., 2014; PROVIS, 2014a).

Atualmente, busca-se viabilizar a aplicação dos materiais álcali-ativados, por meio do desenvolvimento de compósitos ambientalmente amigáveis, e com desempenhos físicos, químicos e mecânicos competitivos. Assim, essa revisão apresenta os conceitos iniciais para a álcali-ativação, a classificação dos materiais, os mecanismos de reação, as matérias-primas, metodologias de produção, e alguns exemplos de aplicação utilizando metacaulim e lama vermelha.

2.2 Metodologia

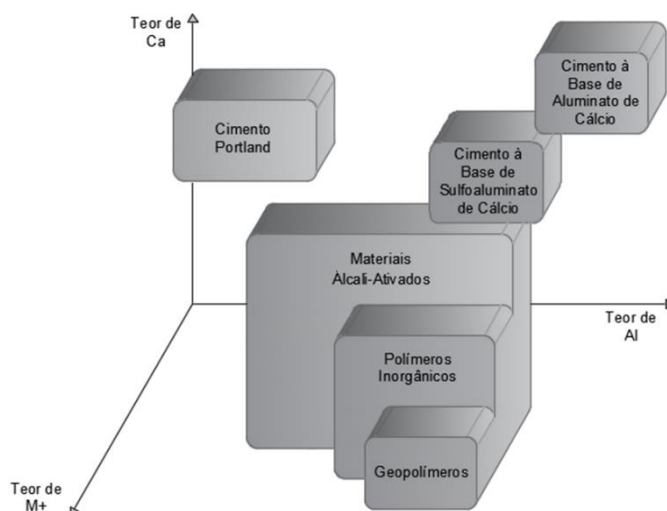
Este estudo utilizou trabalhos em inglês, publicados em periódicos indexados. A pesquisa se deu por meio de palavras-chaves referentes ao tema abordado em cada tópico, filtrando por metadados quando permitido pela ferramenta de busca. Foram utilizadas bases de dados como ScienceDirect, Springer, Trans Tech Publications Ltd., Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Wiley Online library, Taylor & Francis entre outras.

2.3 Classificações dos materiais álcali-ativados

Com o crescente interesse dos pesquisadores na descoberta e desenvolvimento de materiais álcali-ativados, a necessidade de nomear tais materiais é inevitável. Todavia, as nomenclaturas empregadas são diversas, e ainda se encontram em consolidação (DUXSON et al., 2007; PROVIS, 2014a; VAN DEVENTER et al., 2010). Van Deventer *et al.* (2010) e Provis (2014a), sugeriram uma classificação de acordo com os teores de alumínio, cálcio e elementos alcalinos M (normalmente sódio ou potássio) utilizados nas reações (Figura 2.1). Além disso, as diferenças estruturais

entre os compostos formados nas reações de álcali-ativação são determinantes para nomeação de tais materiais (SAMARAKOON et al., 2019).

Figura 2.1 – Esquema simplificado para classificação dos materiais álcali-ativados



Fonte: Adaptado de Provis (2014a), e van Deventer *et al.* (2010).

De modo geral, a classificação mais abrangente é dos materiais álcali-ativados (AAM – Alkali Activated Material), contendo os materiais derivados da reação de uma fonte de aluminossilicato (precursor) com uma fonte alcalina (ativador). Os polímeros inorgânicos são o subconjunto dos AAM nos quais as fases de ligações primárias são marcadas por redes de silicatos desordenadas, com razões $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{M}_2\text{O})$ mais altas. Por fim, os geopolímeros são o subgrupo dos polímeros inorgânicos, nos quais as fases de ligação são altamente coordenadas e, com a presença de altos teores de aluminossilicatos e baixos teores de cálcio reativo. Deste modo, formam-se géis cujas estruturas tridimensionais são de uma rede pseudo-zeolítica, com características amorfas e semicristalinas (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS, 2014a; SAMARAKOON et al., 2019; VAN DEVENTER et al., 2010).

2.4 Mecanismos de reação

Os materiais álcali-ativados são derivados da reação de um precursor rico em aluminossilicato com um ativador alcalino solubilizado. Assim, as características das matérias-primas (físicas, químicas, mineralógicas, granulométricas) e a metodologia

de produção (tempo de cura, temperatura, relação líquido/sólido), possuem fortes influências nos produtos da reação e, conseqüentemente, na resistência mecânica e durabilidade dos compósitos (PROVIS et al., 2014b).

Ao entrar em contato com a solução alcalina, a fonte de aluminossilicato sofre uma reação de hidrólise (dissolução), da qual se obtêm as espécies aquosas de aluminatos e silicatos, formando uma solução de aluminossilicato supersaturada. Com a solução alcalina concentrada, as espécies de aluminatos e silicatos se rearranjam e condensam ciclicamente, formando redes de géis cada vez mais estáveis. Em seguida, tais redes atingem um tamanho crítico, levando à formação dos cristais e a reorganização estrutural, nos quais se consolidam a microestrutura e a distribuição de vazios (DUXSON et al., 2007; PALOMO et al., 2014; PROVIS, 2014b).

Tal reação ocorre mais rapidamente nos aluminossilicatos amorfos em elevado pH, e a água presente é utilizada como meio de reação, sendo absorvida no processo de dissolução e liberada em sua maior parte nas etapas seguintes. Notou-se também que o tempo de condensação depende dos materiais e condições de processamento, e que alguns sistemas podem não gerar géis (DUXSON et al., 2007). Para melhor entendimento dos mecanismos de reação nos materiais álcali-ativados, estes são subdivididos pelo teor de cálcio reativo presente em sua composição, e estudados pelos produtos gerados (PROVIS, 2014a; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Os sistemas formados com altos teores de cálcio e silício são nomeados como M_2O -CaO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , sendo muito comuns na ativação de escórias em condições alcalinas moderadas. A escória normalmente possui teores de $SiO_2 + CaO$ superiores a 70 %, gerando principalmente o gel C-S-H (hidrato de silicato de cálcio), semelhante ao da hidratação do cimento Portland, e o gel C-A-S-H (hidrato de aluminossilicato de cálcio), devido a pequena parcela de Al em sua estrutura (PALOMO et al., 2014; PROVIS, 2014b).

Os sistemas formados com baixos teores de cálcio e maiores teores de aluminossilicatos (geopolímeros) são nomeados como M_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , sendo muito comuns nas ativações de metacaulim e cinzas volantes. Normalmente, para o êxito das reações, são necessárias condições mais agressivas, como alcalinidade elevada e curas térmicas. O principal produto da reação é o gel do tipo M-A-S-H, cuja

estrutura tridimensional caracteriza-se como um pseudo-zeólito (PALOMO et al., 2014; PROVIS et al., 2014b).

Os sistemas formados com teores intermediários de cálcio são decorrentes de misturas como a de escórias com cinzas volantes ou lama vermelha. Tais compostos apresentam produtos de reação complexos, incluindo uma mistura de géis C-A-S-H e M-A-S-H. A presença de altos teores de cálcio e elevados níveis de pH favoreceram a formação de C-A-S-H sobre a formação de gel M-A-S-H (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PALOMO et al., 2014). Além disso, é possível observar a coexistência de géis C-S-H e M-A-S-H em condições alcalinas moderadas, visto que a elevação de pH poderia conduzir à precipitação do cálcio reativo como portlandita (PROVIS; BERNAL, 2014).

Por fim, é importante ressaltar a possibilidade de se formar o gel do tipo M-A-S-H, ou seja, característico de sistemas com baixo teor de cálcio, utilizando materiais com altos teores de cálcio, desde que nas misturas planejadas a sua disponibilidade seja mínima (VAN DEVENTER et al., 2010).

2.5 Componentes: precursores e ativadores

Atualmente, a interação entre diversas fontes precursoras e ativadoras têm sido estudadas buscando o desenvolvimento de materiais mais econômicos e sustentáveis (Tabela 2.1). A mistura de fontes de cálcio mais reativas com resíduos industriais de baixa reatividade de aluminossilicatos, possibilitam sua utilização na ativação alcalina e sua valorização comercial, reduzindo impactos ambientais atrelados ao seu descarte, e criando alternativas a ligantes como o Cimento Portland (PROVIS; BERNAL, 2014; SAMARAKOON et al., 2019).

A necessidade de otimizar as características comerciais e ecológicas de ativadores sintetizados, como hidróxidos e silicatos de sódio, tem estimulado a utilização de ativadores alternativos. Exemplos são as aplicações de lama vermelha, carbonato de sódio ou óxido de cálcio em substituição ao hidróxido de sódio, e a sílica ativa, resíduo de vidro e cinza de casca de arroz como alternativa ao silicato (MENDES et al., 2021). Outras características que incentivam a busca por ativadores alternativos advêm das desvantagens inerentes ao próprio composto, como o NaOH sólido que é corrosivo,

higroscópico e forma carbonato de sódio quando exposto ao CO₂ (LUUKKONEN et al., 2018).

Tabela 2.1 – Combinações de precursores e ativadores alcalinos

		ATIVADORES				
		MOH	M ₂ O · r SiO ₂	M ₂ CO ₃	M ₂ SO ₄	Outros
P R E C U R S O R E S	Escória de alto forno	Aceitável	Desejável	Bom	Aceitável	-
	Cinzas volantes	Desejável	Desejável	Ruim - se torna aceitável com adição de cimento/clínquer	Somente com adição de cimento/clínquer	NaAlO ₂ - Aceitável
	Argilas calcinadas	Aceitável	Desejável	Ruim	Somente com adição de cimento/clínquer	-
	Pozolanas naturais e cinzas vulcânicas	Aceitável/Desejável	Desejável	-	-	-
	Aluminossilicatos	Aceitável	Aceitável	Somente com adição de cimento/clínquer	-	-
	Precursores vítreos sintéticos	Aceitável/Desejável (dependendo da composição do vidro)	Desejável	-	-	-
	Escória de aço	-	Desejável	-	-	-
	Escória de fósforo	-	Desejável	-	-	-
	Escória de ferromnês	-	Desejável	-	-	-
	Escória de cobre	-	Aceitável (a moagem de escória é problemática)	-	-	-
	Lama Vermelha	Aceitável (melhor com adição de escória)	-	-	-	-
	Cinza de fundo e cinza de incineração de resíduos sólidos urbanos	Aceitável	-	-	-	-

Notas:

1. As classificações são as seguintes:

Desejável: a síntese de ligantes e concretos de alto desempenho (alta resistência, durabilidade) pode ser alcançada com o uso deste ativador

Bom: o desempenho geralmente é um pouco abaixo do alcançado com o ativador ideal, mas ainda é possível obter bons resultados

Aceitável: a geração de ligantes ativados com álcalis é possível, mas há desvantagens significativas em termos de desenvolvimento de resistência, durabilidade e / ou trabalhabilidade

Ruim: o desenvolvimento da resistência é geralmente insuficiente para a maioria das aplicações; sistemas em que se observa que a adição de níveis significativos de clínquer de cimento Portland é necessária, caso contrário, se enquadra nessa categoria

2. M representa um cátion de metal alcalino; a ativação sob condições de alto pH, mas na ausência de compostos de metais alcalinos (por exemplo, cimentos de cal-pozzolana) está além do escopo deste relatório.

3. Misturas de várias matérias-primas não são descritas explicitamente nesta tabela.

4. A coluna M₂O · r SiO₂ descreve toda a gama de composições de silicato de metal alcalino, independentemente do módulo (r).

5. Células em branco descrevem sistemas que não foram caracterizados na literatura científica aberta.

Fonte: Provis(2014a).

Assim, têm-se AAM produzidos com escórias (ABDOLLAHNEJAD et al., 2019; HUMAD; PROVIS; CWIRZEN, 2018; MANJUNATH et al., 2019), metacaulim (DIAS;

DE ANDRADE SILVA, 2019; OZER; SOYER-UZUN, 2015; ROCHA et al., 2018), cinzas volantes (CRISTELO et al., 2018; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2017; POINOT et al., 2018), chamote (FOŘT et al., 2018; MENDES et al., 2022a; ROVNANÍK et al., 2018; TUYAN; ANDIÇ-ÇAKIR; RAMYAR, 2018), resíduo de vidro (BILONDI; TOUFIGH; TOUFIGH, 2018; LU; POON, 2018; MENDES et al., 2022b; VINAI; SOUTSOS, 2019), sílica ativa (BATISTA et al., 2019; KHATER, 2013; VILLAQUIRÁN-CAICEDO, 2019), lama vermelha (ALAM; DAS; RAO, 2019; ASCENSÃO et al., 2017; HU et al., 2018, 2019; MENDES et al., 2020) e outros (ALONSO et al., 2019; CLAUSI et al., 2018; PINHEIRO et al., 2018; ROBAYO-SALAZAR et al., 2018; TONG; VINAI; SOUTSOS, 2018).

Variando a seleção da matéria-prima e as condições de processamento, os geopolímeros podem exibir características de alta resistência à compressão, baixa retração, pega rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (DUXSON et al., 2007). Os principais ativadores encontrados são os hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos alcalinos, que solubilizados aumentam o pH da mistura e aceleram a dissolução do precursor sólido. O precursor pode ser um silicato de cálcio, como na ativação alcalina de clínqueres convencionais, ou precursores mais ricos em aluminossilicatos, como pozolanas naturais, cinzas volantes ou cinzas de fundo (PROVIS, 2014a; VAN DEVENTER et al., 2010).

2.6 Metodologias de produção

A produção dos materiais álcali-ativados pode ser realizada basicamente de duas maneiras distintas: *two-part* ou *one-part*. No primeiro método, misturam-se os precursores sólidos com os ativadores já solubilizados, e no segundo homogeneízam-se os precursores e ativadores sólidos e adiciona-se uma determinada quantidade de água no momento da utilização.

Os géis formados são semelhantes em ambas as metodologias, diferenciando-se na taxa de liberação das espécies de sílica e alumina, já que a liberação de calor durante a hidratação é maior na mistura *one-part*. Assim, os mecanismos de reação na mistura *one-part* são acelerados e dificultam o controle do tempo de pega dos compósitos produzidos (LUUKKONEN et al., 2018).

Ambas metodologias utilizam precursores de origem natural e subprodutos industriais, nos quais destacam-se as cinzas volantes, as escórias de alto forno (DONG; ELCHALAKANI; KARRECH, 2020; MA et al., 2020; MARVILA et al., 2021; SHAH et al., 2020), o metacaulim e a lama vermelha (LI; SUN; LI, 2010; YE et al., 2016b, 2017). Além disso, usualmente se utilizam outras fontes de sílica e alumina (sílica ativa, aluminato de sódio, metassilicato de sódio, por exemplo), visando aumentar a presença de aluminossilicatos reativos e controlar as relações molares na mistura.

Purdon, nos anos de 1940, indicava a aplicação da metodologia *two-part* direcionada à elementos pré-moldados, já que os ambientes de dosagem, mistura e cura podem ser controlados, minimizando os riscos no manuseio de soluções cáusticas (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Por outro lado, o desenvolvimento de materiais álcali-ativados *one-part* evita o transporte e manuseio de soluções aquosas, facilita a dosagem e aplicação no local, e reduz o impacto ambiental associado à sua cadeia produtiva (LUUKKONEN et al., 2018).

Para garantir a reatividade das matérias-primas misturadas à seco no método *one-part*, foram pesquisadas as aplicações de moagem e calcinação da mistura, das quais se observaram a possibilidade de redução nas temperaturas de cura térmica. Ye et al. (2016a) trataram previamente as amostras de lama vermelha com a adição de *pellets* de NaOH, calcinadas a 800°C por 1 h em mufla, e moídas. A finalidade foi produzir misturas *one-part* capazes de se solidificar e estabilizar cinzas decorrentes da incineração de resíduos sólidos municipais. Percebeu-se que a maioria das especiações químicas de Zn, Pb e Cu presentes no resíduo alteraram-se de frações lixiviáveis em frações difíceis ou indisponíveis à lixiviação, e que o compósito solidificado formado com a cinza apresentou melhor estabilidade estrutural.

Ao tratar termicamente a mistura de lama vermelha e hidróxido de sódio a 800°C, Ke et al. (2015) observaram a formação de novos compostos com caráter hidráulico, incluindo uma fase aluminossilicato peralcalino parcialmente ordenada, e fases ricas em cálcio (C₃A e α-C₂S). Os autores constataram resistências à compressão de até 10 MPa após 7 dias de cura, e o decréscimo das resistências nas idades mais avançadas, possivelmente associadas à despolimerização por processos de desidratação, carbonatação e eflorescência. Ou seja, apesar de tempos de cura prolongados originarem a formação de produtos ricos em sílica, favorecendo o

desenvolvimento de resistência mecânica (PALOMO et al., 2014), as matérias-primas, condições de dosagem e produção utilizadas podem reverter tal tendência ao introduzir condições mais propícias à degradação.

2.7 Metacaulim e lama vermelha na ativação alcalina

Diversos materiais têm sido explorados na produção de geopolímeros, sendo o metacaulim e a lama vermelha alguns dos mais comuns nos estudos realizados. O metacaulim é uma argila calcinada de ocorrência natural que pode ser usada como fonte primária de aluminossilicato (SAMARAKOON et al., 2019). A lama vermelha é um resíduo do processo Bayer na fabricação do alumínio, no qual se estima a produção anual de aproximadamente 160 milhões de toneladas (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2020).

Na intenção de fomentar a valorização da lama vermelha e reduzir os impactos ambientais decorrentes de sua disposição, estudam-se diversas aplicações desta como material de construção, visto sua elevada alcalinidade e grande disponibilidade (COLLAZO et al., 2005; GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011). Devido aos percentuais de aluminossilicatos em sua composição, sua utilização em materiais álcali-ativados é bem atrativa, e possibilita aplicações em pastas, argamassas, blocos de pavimentação e cerâmicas.

Na Tabela 2.2 foram apresentados alguns estudos desenvolvidos com metacaulim e lama vermelha, ressaltando os parâmetros de dosagem e produção dos AMM e destacaram-se as resistências à compressão obtidas como critério comparativo de desempenho.

Tabela 2.2 – Exemplos de estudos utilizando metacaulim e lama vermelha

Materiais	Parâmetros de dosagem	Parâmetros de produção	Resistência à compressão	REF.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM (calcinada com NaOH a 800°C) ▪ SF ▪ NaOH ▪ Lignosulfonato de sódio (como dispersante) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ (70 – 100%) RM + (30 – 0%) SF ▪ Si/Al = 1,41 – 4,18 ▪ Na/Si = 0,36 – 1,26 ▪ W/Na = 8,32 – 13,89 ▪ W/S = 0,45 – 0,65 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura one-part ▪ Moldes cúbicos de 4 cm ▪ Cura a 20°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aumento progressivo de resistência com a substituição de RM por SF (de aproximadamente 2 MPa com 100% RM para 13 MPa com 75% RM aos 28 dias). ▪ Resistência máxima de 31,5 MPa aos 28 dias. 	(YE et al., 2016b)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM ▪ MK ▪ NaOH 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 40% do peso em precursor (estes 40% são compostos entre (55 – 75%) MK 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura two-part ▪ Moldes 3,6 x 6 cm (diâmetro x 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Queda progressiva de resistência com a substituição de MK por RM (de aproximadamente 	(ASCENSÃO et al., 2017)

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Silicato de sódio ▪ Pó de alumínio (agente formador de poros) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ + (45 – 25%) RM, peso) ▪ Si/Al = 3,96 ▪ Na/Al = 1,13 ▪ Na/Si = 0,29 ▪ S/L = 0,67 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ altura), e cúbicos 2 cm ▪ Cura a 40 °C por 7 dias seguida de cura em temperatura ambiente até 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 5,84 MPa com 25%RM para 1,80 MPa com 45% RM, aos 28 dias). 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ OPC ▪ Areia ▪ RM (como ativador, calcinada por 2hr a 800°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Traço 1,00:2,00:0,50 (cimento : areia : água) ▪ Substituição parcial do OPC por RM (5 – 25%, em peso) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura one-part ▪ Moldes cúbicos com 7,5 cm, e prismáticos de 6 x 3 x 2 cm e 20 x 1 x 1 cm ▪ Cura em temperatura ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 5% de RM apresentou resistência próxima à da argamassa de referência (43 MPa). ▪ Queda progressiva de resistência com o incremento RM (mínimo de 27,9 MPa para 25% RM) 	(DODOO-ARHIN et al., 2017)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ OPC ▪ Areia ▪ RM (como ativador) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Traço 1,00:3,00:0,60 (cimento:areia:água) ▪ Substituição parcial do OPC por RM (0 – 50%, em peso) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura one-part ▪ Moldes 5 x 10 cm (diâmetro x altura) ▪ Cura em temperatura ambiente por 1 dia e 55°C por 6 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Queda progressiva de resistência com a substituição de cimento por RM (de aproximadamente 20 MPa para 12MPa aos 28 dias com 50% de RM). 	(RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2011)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM ▪ GGBS ▪ Silicato sódio 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de (0 – 100%) RM + (100 – 0%) GGBS ▪ Tratamento térmico na lama entre 200 e 1000°C. ▪ W/S = 0,35 – 0,55 ▪ (Na+K)/Si = 0,17 – 0,57 ▪ Ca/Si = 0,69 – 0,91 ▪ Si/Al = 2,20 – 5,02 ▪ W/Na = 9,25 – 5,71 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura two-part ▪ Moldes cúbicos de 4 cm ▪ Cura a 20°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ A resistência aumentou com a razão molar Si/Na de 1,3 para 1,7, com o teor de Na₂O de 3,45 para 6,90% em peso, e com a calcinação da lama até 800°C (aproximadamente a 50 MPa aos 28 dias). ▪ 100% RM atingiu cerca de 5 MPa aos 28 dias. 	(YE et al., 2014)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM ▪ NaOH ▪ Silicato sódio 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de Si/Al = 0,86 – 1,72 ▪ Na/Al = 0,69 – 0,99 ▪ Si/Na = 1,60 – 2,20 ▪ Líquido/RM = 0,40 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura two-part ▪ Moldes cúbicos de 2 cm (adensados por 2 minutos em mesa vibratória) ▪ Cura a 25°C por 4 dias e a 60°C ▪ Tratamento térmico entre 200 – 800°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Para amostras secas a 60°C foram obtidas resistências superiores a 35 MPa aos 28 dias, e para amostras úmidas foram máximas de 25 MPa. ▪ Resistências máximas foram obtidas para matrizes levadas à 700°C (55 MPa aos 28 dias). 	(LEMOUGNA et al., 2017)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM (como ativador) ▪ FA (cinco tipos diferentes) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ (0 – 100%) RM + (100 – 0%) FA ▪ W/S = 0,34 – 0,52 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura one-part ▪ Moldes cúbicos de 5 cm ▪ Cura a 60°C por 3 dias e temperatura ambiente até os 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ A resistência aumentou com o incremento de RM, porém, não foi suficiente para sintetizar materiais de alta resistência (menores que 1,7 MPa). 	(CHOO et al., 2016)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RM ▪ FA ▪ Trissilicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de (20,50,80% peso) RM + (80,50,20% peso) FA 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mistura two-part 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aproximadamente 13MPa, 11 MPa, e 7 MPa para RM/FA igual a 	(ZHANG; HE; GAMBRELL, 2010)

<ul style="list-style-type: none"> Areia (tamanho de partícula entre 0,25 e 0,43 mm) 	<ul style="list-style-type: none"> 1,5 mol/L Trissilicato de sódio Areia seca / precursor de geopolímero úmido = 3/10 Solução/sólido = 1,0 – 1,5 Si/Al = 1,71 – 3,19 Na/Si = 0,18 – 0,85 	<ul style="list-style-type: none"> Moldes 2 x 5 (cm) (diâmetro x altura) Cura em temperatura ambiente até os 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> 20/80,50/50, e 80/20, respectivamente. Usando proporção 50/50 RM/FA: A adição de areia em 30% da massa do geopolímero prejudicou a resistência à compressão (10,6 para 3,6 MPa.), e o incremento em solução/líquido aumentou a resistência. 	
<ul style="list-style-type: none"> RM (antes e após sua utilização no processo de dessulfurização de gases de combustão) FA (Classe C e F) NaOH 	<ul style="list-style-type: none"> 50% RM + 50% FA 0 – 6,5 mol/L NaOH Solução/sólidos = 0,5 	<ul style="list-style-type: none"> Mistura two-part Moldes 2 x 5 (cm) (diâmetro x altura) Cura em temperatura ambiente até os 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> Para cinzas classe C, as melhores resistências à compressão foram de aproximadamente 15 e 20 MPa com concentrações de hidróxido de sódio entre 2,5 e 3,5 mol/L. Para cinzas classe F, a cura à temperatura ambiente foi ineficiente para realizar os ensaios. 	(NIE et al., 2016)
<ul style="list-style-type: none"> MK NaOH Silicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> (6,5 – 7,8 mol/L NaOH) + Silicato de sódio W/Na = 17,50 Si/Al = 1,25 – 2,25 Na/Si = 0,30 	<ul style="list-style-type: none"> Mistura two-part Moldes 2 x 5 (cm) (diâmetro x altura) Cura em temperatura ambiente até os 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> A resistência aumentou linearmente com o aumento da relação Si/Al, atingindo até 31 MPa aos 28 dias. 	(HE et al., 2012)
<ul style="list-style-type: none"> RM FA Classe C Trissilicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> (20,50,80% peso) RM + (80,50,20% peso) FA 1,5 mol/L Trissilicato de sódio W/Na = 9,84 – 23,67 Si/Al = 1,71 – 3,19 Na/Si = 0,18 – 0,85 	<ul style="list-style-type: none"> Cura em temperatura ambiente até os 28 dias. 	<ul style="list-style-type: none"> A resistência aumentou linearmente com o aumento da relação Si/Al, atingindo até 13 MPa aos 28 dias (para a mistura com 20% RM e 80% FA). 	(HE et al., 2012)
<ul style="list-style-type: none"> MK RM NaOH Silicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> (100 – 75% peso) MK + (0 – 25% peso) RM W/Na = 17 Si/Al = 1 Na/Al = 1 	<ul style="list-style-type: none"> Mistura two-part Moldes cúbicos de 2 cm Cura em estufa a 50 °C por 1 dia, temperatura ambiente por 1 dia, e cura por imersão em água destilada (1 a 28 dias). 	<ul style="list-style-type: none"> A resistência à compressão inicial (1 dia de cura) máxima se deu em torno de 8 MPa. Apenas a mistura com 10% de RM superou à resistência do geopolímero 100% MK, sendo estas iguais a 10,8 MPa e 8,7 MPa aos 28 dias, respectivamente. 	(HAJJAJI et al., 2013)
<ul style="list-style-type: none"> MK (calcinação da caulinita a 700°C por 1hr) RM (calcinação a 800°C por 3hr) NaOH Silicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> (100 – 60% peso) MK + (0 – 40% peso) RM 16mol/L de NaOH e silicato de sódio S/L = 0,51 – 0,67 Si/Al = 2,00 Na/Al = 1,20 Na/Si = 0,60 	<ul style="list-style-type: none"> Mistura two-part Moldes 4 x 4 x 16 cm Cura inicial a 25°C, 60°C por 1 dia, e 25°C por 8 semanas a 25 °C 	<ul style="list-style-type: none"> Os teores 0%, 10%, 20% e 30% de RM apresentaram resistências de 51,5 MPa, 13,4 MPa, 14,2 MPa, e 10,6 MPa aos 57 dias, respectivamente. A substituição de 40% de RM não reagiu suficientemente para gerar corpos de prova rígidos. 	(KAYA; SOYER-UZUN, 2016a)

* LEGENDA:

MK = metacaulim; RM = Lama vermelha; SF = Sílica ativa; FA = Cinza volante; OPC = Cimento Portland; GGBS = Escória de alto forno; Si/Al = $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; Na/Al = $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Na/Si = $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; Ca/Si = CaO/SiO_2 ; (Na+K)/Si = $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$; W/Na = água/ Na_2O ; W/S = água/sólidos; S/L = sólido/líquido

Fonte: O autor

Ye *et al.* (2017) descreveram as transformações de espécies de Na, Al, Si e Fe na lama vermelha durante a síntese de geopolímeros *one-part*, e notaram a melhoria de sua reatividade com o tratamento térmico, uma vez que a eficiência de dissolução do Na, Al e Si na lama vermelha bruta foram 10%, 61% e 89% inferiores à lama vermelha calcinada, respectivamente. Além disso, os autores observaram que o tratamento da lama vermelha reduziu as energias de ligação Al–O e Si–O, mas favoreceu a transformação das espécies de Fe³⁺, possibilitando sua ligação ao gel em substituição ao Al³⁺.

Kaya e Soyer-Uzun (2016a) constataram que presença de ferro nas fases hematita (Fe₂O₃) e goethita (FeO(OH)) na lama vermelha prejudicaram a resistência à compressão das amostras. Os resultados encontrados para a resistência à compressão para 10% de RM, apesar de aumentar o tempo de cura, se encontraram próximos aos valores de Hajjaji *et al.* (2013) (10,8MPa e 13,4MPa, respectivamente), e destoaram quanto à resistência obtido para o geopolímero sem a presença do resíduo (8,7MPa e 51,5MPa, respectivamente).

Destaca-se que, além dos maiores valores adotados para as razões molares SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/Al₂O₃, Kaya e Soyer-Uzun (2016a) utilizaram um metacaulim cuja composição teórica por fluorescência de raios X possuía 3% a mais de SiO₂, 4% a mais de Al₂O₃, e 79% a menos de Fe₂O₃, quando comparado ao de Hajjaji *et al.*(2013). Além disso, as lamas utilizadas em ambos os trabalhos possuem altos teores de Fe₂O₃ (37,45% e 51,8%, respectivamente), e teores relativamente baixos de SiO₂ (12,59% e 5,54%) e Al₂O₃ (16,85% e 18,8%).

Tais exemplos demonstram a variabilidade de aplicações e resultados obtidos a partir de matérias-primas semelhantes, e corroboram a necessidade de seguir pesquisando os parâmetros de dosagem e produção de geopolímeros visando o controle tecnológico para implementação mais recorrente dessa tecnologia nas construções usuais.

2.8 Conclusões

Os materiais álcali-ativados possuem um grande potencial de aplicação na construção, e para isso o conhecimento de conceitos básicos como seus tipos,

mecanismos de reação e matérias-primas foram apresentados e discutidos. Destacou-se que, embora utilizado de forma recorrente, é aconselhável a utilização do termo geopolímero apenas para os materiais de baixo teor de cálcio reativo, permitindo melhor especificidade nas terminologias aplicadas ao desenvolvimento dos materiais na álcali-ativação.

Também se notaram as fortes influências da composição química dos materiais, da concentração da solução alcalina, e dos procedimentos de produção e cura, na dissolução das espécies e formação dos géis *M-A-S-H* ou *C-A-S-H*. Além disso, a implementação de resíduos industriais ricos em aluminossilicatos ou álcali reativos, permitem uma produção ambientalmente mais amigável.

Como observado, muitos autores já estudaram a álcali-ativação utilizando metacaulim e lama vermelha, no entanto, apresentaram variabilidade de resultados decorrentes de suas diversas origens, processamentos, dosagens e misturas. Tal colocação não é exclusiva para estas matérias-primas, mas se entende em toda bibliografia para outras matrizes álcali-ativadas.

Diversos fatores influenciam em tais divergências, sendo um exemplo recorrente a dosagem a partir das razões molares teóricas, já que a inerente incerteza quanto à determinação das espécies reativas a partir de métodos semiquantitativos (como a fluorescência de raios-x (FRX)) conduz a equívocos que normalmente ampliam a faixa de valores recomendados. Deste modo, materiais com teores de óxidos idênticos pelo FRX podem apresentar diferentes solubilidades das espécies alcalinas e aluminossilicatas, conduzindo a razões molares reais diferentes.

Nesse sentido, a continuidade das pesquisas fundamenta os melhores pré-requisitos para ativação alcalina de resíduos como lama vermelha, e exploram as possibilidades de viabilizá-los, tecnicamente e economicamente, como um potencial componente aglomerante na indústria da construção.

3 INFLUÊNCIA DO TEOR DE AGREGADO MIÚDO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACAULIM¹

RESUMO

O metacaulim é uma argila calcinada natural rica em aluminossilicatos, por isso é um dos precursores mais utilizados na produção de geopolímeros. Este trabalho avalia a influência do teor de areia nas propriedades físicas e mecânicas de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim, utilizando solução de hidróxido de sódio na concentração de 10 mol/L, cura térmica a 50 °C e relação solução/precursor de $0,90 \pm 0,08$. Os espécimes cilíndricos e prismáticos foram testados em resistência à tração na flexão (1,6 – 4,7 MPa), resistência à compressão (2,3 – 7,4 MPa), densidade aparente (1,66 – 2,01 g/cm³), índice de vazios (22,0 – 40,1 %) e absorção de água (12,3 – 30,7 %). A adição de areia nos conteúdos estudados colaborou para uma formação mais compacta e menos porosa do compósito, apresentando melhores desempenhos físico-mecânicos. A relação 1:2 (metacaulim: areia), quando comparada ao compósito sem areia, mais que dobrou a resistência à compressão das argamassas e reduziu a porosidade de 28,6 % para 18,0 %.

Palavras-chave: Geopolímero. Argamassa geopolimérica. Metacaulim. Teor de areia.

¹ Andrade I.K.R *et al.* (2022) Influence of the Sand Content on the Physical and Mechanical Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Mortars. In: M. Zhang *et al.* (eds.) Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92373-0_37

3.1 Introdução

Ao longo dos anos, o cimento Portland atingiu altos níveis de consumo, com uma produção global média de 4,1 bilhões de toneladas em 2019 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021). Conhecendo as limitações desse material quanto à sua sustentabilidade e durabilidade, é necessário buscar o desenvolvimento de novos aglomerantes, como a utilização de geopolímeros a partir de subprodutos industriais (ECRA, 2017; TURNER; COLLINS, 2013).

Extensamente estudada nas últimas décadas, a dosagem de pastas e argamassas geopoliméricas a partir de subprodutos industriais é uma área ainda em consolidação. É necessário entender as melhores condições de processamento da matéria-prima, parâmetros de dosagem, mistura e cura para obter a matriz geopolimérica com o desempenho desejado.

A produção de geopolímeros (materiais com baixo teor de cálcio) tem explorado diversos materiais, sendo o metacaulim um dos mais comuns nos estudos realizados (BERNAL et al., 2012; CWIRZEN et al., 2014; GRANIZO; BLANCO-VARELA; PALOMO, 2000; LI et al., 2019; POUHET; CYR, 2016; RASHAD, 2013; TCHAKOUTÉ et al., 2016; WANG; LI; YAN, 2005). O metacaulim é uma argila calcinada de ocorrência natural, também usada como fonte primária de aluminossilicato, e pode ser misturada com a maioria das escórias industriais ou usada sozinha como material aglutinante (SAMARAKOON et al., 2019).

Estudos da produção de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim constataram que a adição de areia em algumas proporções reduz a retração e a formação de microfissuras, reduz a porosidade e aumenta a dureza e a resistência dos compósitos. Rashad, Hassan e Zeedan (2016) avaliaram que o incremento de pó de quartzo para geopolímeros produzidos com metacaulim melhorou a trabalhabilidade da pasta e, apesar de aumentar a perda de peso após o aquecimento, tal incremento promoveu ganhos de resistência à compressão antes e após a exposição a altas temperaturas, ou seja, aumentou a resistência residual em situações pós-incêndio.

Produzindo geopolímeros com metacaulim, silicato de sódio e areia quartzosa de várias granulometrias, Wan *et al.* (2017a) observaram que as partículas de quartzo

associadas e envolvidas pelo gel geopolimérico aumentaram a resistência mecânica dos compósitos, funcionando como um material de enchimento inerte, atingindo aproximadamente 5 MPa na compressão aos 07 dias, com o uso de partículas de areia entre 75 e 32 μm .

Autef *et al.* (2013) produziram geopolímeros com metacaulim, adicionando diferentes proporções de sílica ativa e quartzo cristalizado não refinado, e verificaram que a rede formada depende da natureza da fonte de sílica utilizada. No entanto, a policondensação que conduz à formação do geopolímero foi dominante para misturas com menores teores de quartzo, ocorrendo uma competição entre as espécies em solução e o quartzo, que se opõe fisicamente à reação de policondensação.

Nesse sentido, o teor de areia ideal para a produção de geopolímeros é aquele que leva ao melhor preenchimento da matriz sem comprometer as reações de geopolimerização. Em outras palavras, um teor de areia que não limite demasiadamente a disponibilidade de aluminossilicatos reativos ou se oponha fisicamente à lixiviação de espécies de aluminossilicato solubilizadas.

Assim, o presente estudo teve como objetivo a produção de argamassas geopoliméricas com baixo teor de cálcio (geopolímeros), à base de metacaulim, utilizando quatro diferentes teores de areia a fim de avaliar o efeito do aumento desse teor nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos formados.

3.2 Metodologia

As argamassas geopoliméricas foram produzidas com metacaulim comercial como precursor, areia do Rio Piranga (Minas Gerais, Brasil) com granulometria inferior a 2 mm (peneira ASTM 10 mesh) e solução de 10 mol/L de hidróxido de sódio (P.A. Sigma Aldrich, 99 % de Pureza).

A composição mineralógica foi determinada por difratometria de raios-X (equipamento Rigaku, 2θ variando de 3 ° a 70 °, radiação Co-K α ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$), velocidade de varredura 0,12 °/s e tamanho do passo 0,017 °). Além disso, testes de caracterização determinaram a massa específica (2,61 g/cm³) e a área específica (1478,26 m²/kg) do metacaulim.

Os compósitos foram produzidos em diferentes traços, em massa, conforme apresentado na Tabela 3.1. Com estudos preliminares, foi determinada a relação solução/metacaulim no intervalo de $0,90 \pm 0,10$ para obtenção de consistências que permitissem a moldagem adequada dos corpos-de-prova.

Tabela 3.1 – Dosagem das misturas

ID.	M:A	S:M
T120	1:2	0,97
T115	1:1,5	0,98
T110	1:1	0,88
T100	1:0	0,83

Abreviações:

M:A - Metacaulim:Areia, em massa;

S:M - Solução:Metacaulim, em massa;

Fonte: O autor.

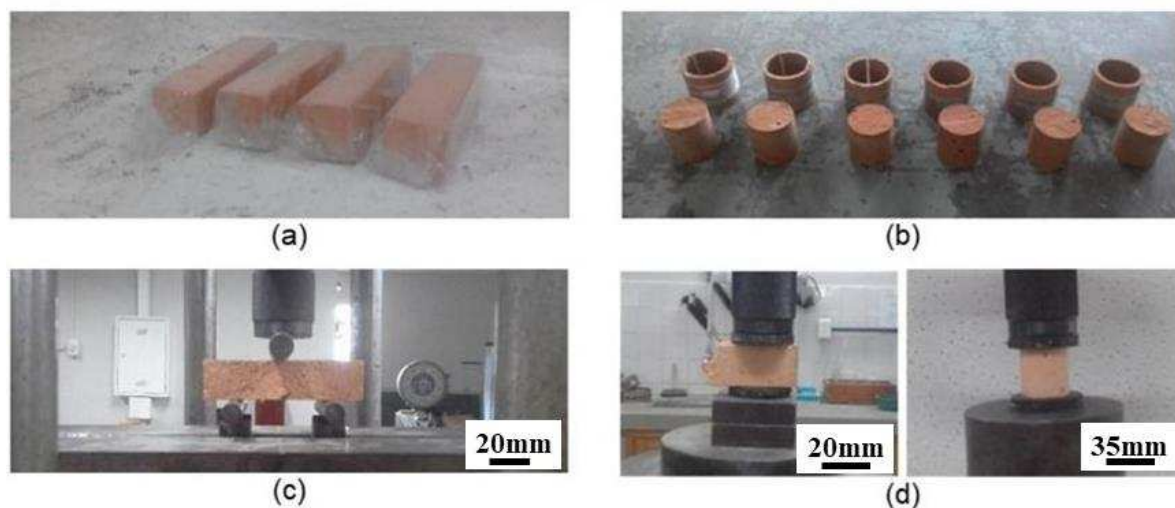
As etapas de produção foram:

- Preparo da solução de NaOH em água destilada 24 horas antes da produção dos geopolímeros;
- Mistura manual dos precursores e da solução (1 minuto);
- Mistura mecânica da pasta em velocidade baixa (2 minutos);
- Remoção de pasta aderida à superfície da cuba (1 minuto);
- Mistura mecânica com adição lenta e gradativa de areia em baixa velocidade (2 minutos);
- Remoção de pasta aderida à superfície da cuba (1 minuto);
- Mistura mecânica em alta velocidade (2 minutos);
- Aferição da consistência do material;
- Mistura mecânica em alta velocidade (1 minuto);
- Preenchimento dos moldes em camada única e adensamento em mesa vibratória por 30 segundos;
- Revestimento dos moldes com plástico filme para evitar a evaporação da água;
- O corpo de prova selado no plástico filme foi submetido à cura em temperatura ambiente por 24 horas, desmoldagem e cura térmica a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, e cura em câmara úmida em temperatura ambiente até o dia do ensaio.

Para cada mistura foram moldados quatro corpos de prova prismáticos, com dimensões de (20 x 20 x 80) mm e seis corpos de prova cilíndricos com dimensões ($\varnothing 35 \times 35$) mm (Figura 3.1(a, b)). Os corpos-de-prova prismáticos foram

confeccionados em moldes de acrílico e as amostras cilíndricas em moldes de PVC, utilizando óleo mineral como desmoldante.

Figura 3.1 – Corpos de prova produzidos e ensaios mecânicos



(a) Corpos de prova prismáticos; (b) Corpos de prova cilíndricos; (c) Ensaio de resistência à tração na flexão; (d) Ensaio de resistência à compressão. Fonte: O autor.

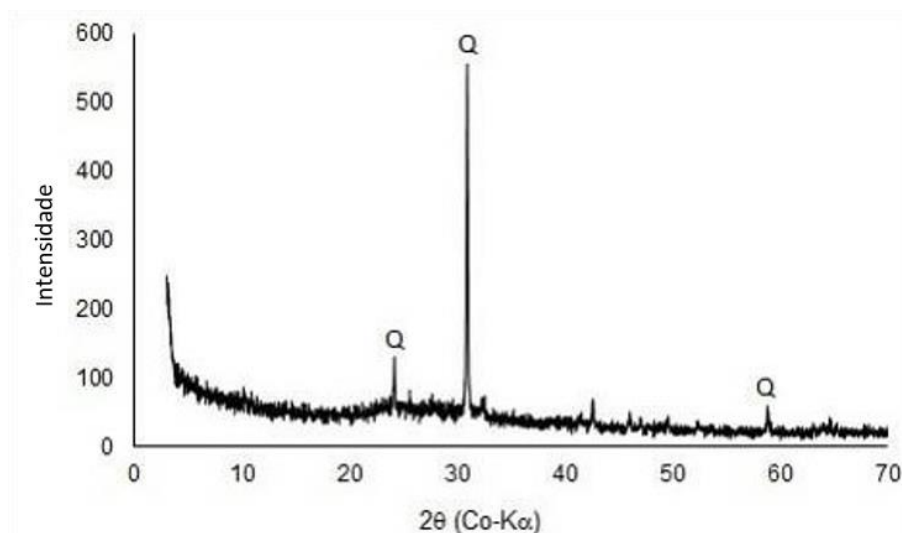
As argamassas produzidas tiveram sua densidade aparente aferida, e foram ensaiadas aos 7 e 28 dias quanto à resistência à compressão axial e à tração na flexão (Figura 3.1(c, d)) com base na ABNT NBR 13279 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005a). Aos 28 dias, também foram testados para absorção de água por imersão com base na ABNT NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009).

A partir dos resultados, utilizou-se o software R para realizar as análises estatísticas. Análises de variância foram feitas para avaliar a precisão dos valores aferidos pelos coeficientes de variação, as diferenças estatísticas pelos p-valores dos quadros de ANOVA, e o teste estatístico de Duncan para comparação das médias, visto sua capacidade de indicar as diferenças estatísticas para médias muito próximas.

3.3 Resultados e discussões

A composição mineralógica do metacaulim (Figura 3.2) exibiu apenas picos de quartzo. Verificou-se que não há caulinita residual após a aplicação do tratamento térmico industrial e que o material obtido favorece o processo de geopolimerização, uma vez que a fase instável propicia a dissolução do material em meio alcalino.

Figura 3.2 – Padrão de DRX do metacaulim



Q – quartzo. Fonte: O autor.

A composição química do metacaulim (Tabela 3.2) indicou um material predominantemente composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), os óxidos mais comuns que formam a metacaulinita, e são necessários para a eficácia da ativação alcalina. Estudos realizados indicaram que presença de óxido de ferro (Fe_2O_3), pode inibir as reações de geopolimerização pela substituição de íons Al^{3+} pelos íons Fe^{3+} (KAZE et al., 2018), e, portanto, deve ser controlado. Todavia, o teor de Fe_2O_3 encontrado está compatível com o esperado para o metacaulim (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOG, 2020). A baixa presença de óxido de cálcio (CaO), permite caracterizar o material produzido como um geopolímero (PROVIS, 2014a).

Tabela 3.2 – Composição química do metacaulim

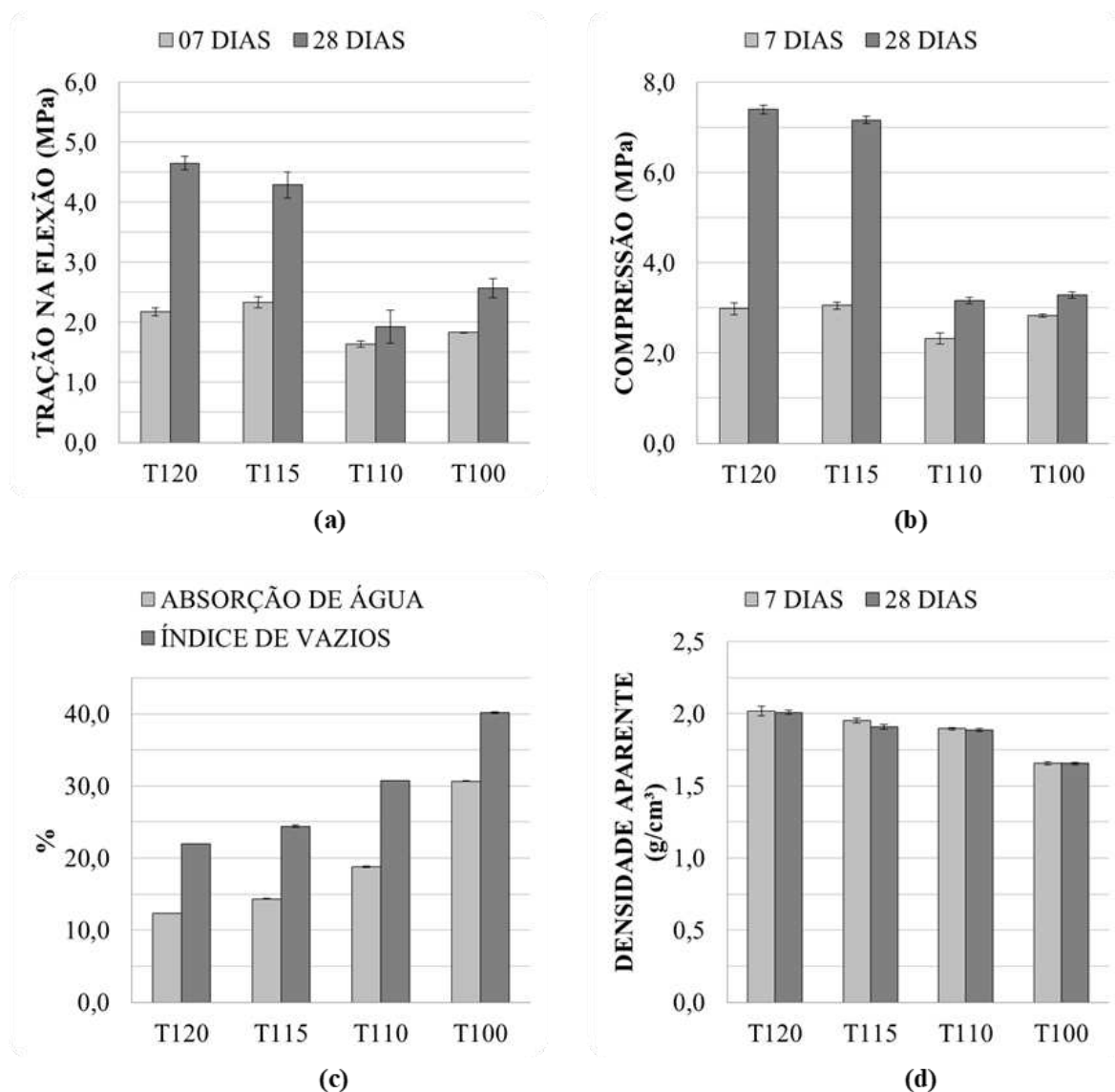
Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	Outros
%	48,24	33,23	0,10	1,56	3,22	1,21	0,02	0,61	1,17	10,64

Fonte: O autor.

Os resultados dos ensaios físicos e mecânicos foram compilados graficamente e apresentados na Figura 3.3. Realizaram-se as análises de variância dos resultados, e os coeficientes de variação foram inferiores a 10 % para todos os ensaios, o que demonstra uma alta precisão dos valores aferidos no experimento. Os p-valores dos quadros de ANOVA foram inferiores a 5 % em todos os ensaios. Na Tabela 3.3 e na Tabela 3.4 foram apresentados os resultados do teste de Duncan para comparações múltiplas, sendo que as letras "a, b, c, d" representam as médias em ordem

decrecente, e cujas misturas seguidas de letras iguais não diferiram estatisticamente umas das outras.

Figura 3.3 – Resultados dos ensaios físicos e mecânicos



(a) Resistência à tração na flexão; (b) Resistência à compressão axial; (c) Absorção de água e índice de vazios; (d) Densidade aparente. Fonte: O autor.

Tabela 3.3 – Resultados do teste de Duncan para os corpos de prova aos 7 dias

Densidade Aparente	Tração na Flexão	Compressão Axial
T120 a	T115 a	T115 a
T115 b	T120 a	T120 a
T110 c	T100 b	T100 a
T100 d	T110 b	T110 b

Fonte: O autor.

Tabela 3.4 – Resultados do teste de Duncan para os corpos de prova aos 28 dias

Densidade Aparente	Tração na Flexão	Compressão Axial	Absorção	Índice de Vazios
T120 a	T120 a	T120 a	T100 a	T100 a
T115 b	T115 a	T115 a	T110 b	T110 b
T110 b	T100 b	T100 b	T115 c	T115 c
T100 c	T110 b	T110 b	T120 d	T120 d

Fonte: O autor.

As diferenças entre os traços foram significativas para densidade aparente aos 07 dias, absorção de água e conteúdo de vazios aos 28 dias. Aos 28 dias, a densidade aparente das misturas T115 e T110 não diferiram estatisticamente. No entanto, quando analisados em conjunto com os resultados de absorção de água e teor de vazios, houve uma vantagem em maiores teores de areia, uma vez que os compósitos apresentaram uma configuração mais compacta e menos porosa.

Kuenzel *et al.* (2014) usaram silicato e hidróxido de sódio para ativar misturas de metacaulim com 0 %, 10 %, 30 % e 60 % de areia de sílica e notaram um aumento na densidade com o aumento no teor de areia (2,31 a 2,57 g/cm³). Este aumento na densidade aparente de aproximadamente 11 % com o incremento de 60 % de areia corroborou os resultados obtidos nas matrizes produzidas neste estudo, no qual o incremento de 100 % de areia (T110) aumentou a densidade em aproximadamente 17 % aos 28 dias.

Quanto às resistências, observou-se que os traços T120 e T115 não diferiram estatisticamente, assim como as misturas T110 e T100. Esta avaliação permite a utilização de um traço mais econômico se os parâmetros desejados de absorção de água forem observados. Um exemplo é a utilização de uma argamassa com a maior resistência possível cuja absorção de água desejada esteja entre 10 % e 15 %. Analisando a faixa de absorção de água, pode-se optar pela argamassa T120 ou T115, e como os resultados de resistência são estatisticamente iguais para tais misturas, a escolha recai no critério econômico, podendo ser adotada a mistura que conduzirá ao menor custo.

Além disso, podemos observar que os resultados obtidos foram semelhantes a desempenhos de argamassas mistas convencionais de cimento, cal e areia. Gołaszewska *et al.* (2020) produziram várias argamassas de mistura 1: 0,5: 9 (cimento:cal:areia) e obtiveram densidade aparente, resistência à tração na flexão e

resistência à compressão de aproximadamente 2,01 g/cm³, 2,2 MPa e 9,6 MPa, respectivamente.

A adição de 200 % de areia (T120) mais que dobrou a resistência à compressão da argamassa e reduziu a porosidade de 28,6 % para 18,0 %. Buchwald *et al.* (2009) encontraram comportamentos semelhantes com o uso de uma solução de hidróxido de sódio (aproximadamente 8mol/L) e metacaulim, mostrando que as adições de 20 % de quartzo reduziram a porosidade (de cerca de 52 % para 44 %) e proporcionaram maior resistência à compressão (de cerca de 8 MPa para 11 MPa). Kuenzel *et al.* (2014) encontraram uma variação na resistência à compressão entre 4 MPa e 40 MPa conforme o teor de areia aumentava e a quantidade de água na mistura diminuía. Segundo os autores, isso se deve ao fortalecimento que a partícula de areia gera na matriz do geopolímero (tornando-a mais eficaz para adições maiores que 25 % em volume) e a consequente redução da porosidade dos compósitos.

A relação solução/precursor utilizada apresentou uma variação inferior a 10 % entre as misturas, neste sentido, supõe-se que as relações molares de SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ não variaram o suficiente para gerar mudanças significativas no composto, uma vez que promoveriam condições alcalinas semelhantes para o desenvolvimento de geopolímero. Como as condições de cura também foram padronizadas, as diferenças encontradas nos testes devem-se principalmente ao teor de areia adicionado.

Para o sucesso das reações de sistemas de baixo teor de cálcio (geopolímeros), condições mais agressivas como alta alcalinidade e cura térmica são necessárias (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS *et al.*, 2014b). A cura térmica a 50 °C por 24 horas (após um dia de cura à temperatura ambiente) foi positiva por permitir um procedimento de desmoldagem adequado e proporcionar condições favoráveis à formação do geopolímero.

A cura térmica associada à composição das matérias-primas não gerou distúrbios visíveis devido à aceleração excessiva das reações (como o não endurecimento da mistura, expansão excessiva ou encolhimento). Os corpos-de-prova não apresentaram degradação aparente como trincas e eflorescências, mantiveram sua

integridade até os dias testados e apresentaram progressão da resistência de 07 para 28 dias, indicando a continuidade das reações de geopolimerização.

3.4 Conclusões

Este estudo observou o efeito do teor de areia nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos oriundos da álcali-ativação do metacaulim, através da produção de argamassas geopoliméricas utilizando quatro diferentes teores de areia. Com base nos resultados e discussões realizadas, apresentam-se as seguintes conclusões:

- A relação solução/precursor de $0,90 \pm 0,08$ forneceu boas condições de trabalhabilidade, permitindo uma moldagem adequada.
- As diferenças entre todos os traços quanto à absorção de água e índice de vazios são significativas, e indicaram que o incremento de areia nos teores estudados reduziu a porosidade da argamassa.
- Comparando a argamassa T120 e a pasta T100, o incremento de areia aumentou a densidade aparente e as resistências à tração na flexão e resistência à compressão. Ou seja, a adição de areia nos conteúdos estudados tende a contribuir para a formação de um compósito mais compacto e menos poroso e, conseqüentemente, com melhor desempenho mecânico.
- As argamassas geopoliméricas à base de metacaulim apresentaram resultados muito semelhantes aos usuais para argamassas mistas de cimento, cal e areia, apresentando grande potencial de utilização quando analisadas sob os critérios de resistência mecânica e comportamento físico.

4 AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA, ÁLCALI E TRATAMENTO TERMOQUÍMICO NO DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS *ONE-PART* À BASE DE METACAULIM E LAMA VERMELHA

RESUMO

O desenvolvimento de geopolímeros a partir de resíduos industriais é ecologicamente interessante e viabiliza uma economia circular para materiais que seriam descartados em disposições não amigáveis ambientalmente. Este estudo buscou observar a influência de parâmetros de dosagem na produção de argamassas geopoliméricas *one-part* de metacaulim e lama vermelha, bem como as consequências do processamento das matérias-primas. Foram conduzidos ensaios de caracterização das matérias-primas (como FRX, TGA/DTA, atividade pozolânica, e granulometria) e das argamassas no estado fresco (consistência e ar incorporado) e no estado endurecido (como resistência, absorção de água por capilaridade e imersão, MEV, FTIR e DRX). Os resultados indicam a viabilidade da aplicação da lama vermelha, após tratamento térmico, como substituição parcial de 25 % do metacaulim na produção de argamassas geopoliméricas curadas termicamente a 60 °C. Foram aferidas resistências de 2,52 MPa e 10,99 MPa aos 07 dias para tração na flexão e compressão axial, respectivamente, e com progressão de resistência até 28 dias, mesmo em condições intempéricas. De modo geral, o fator água/precursor de 0,70 apresentou condições de trabalhabilidade, e verificou-se que o tratamento termoquímico no metacaulim e o aumento da concentração de NaOH foram prejudiciais às matrizes geopoliméricas. A temperatura da água utilizada na mistura não apresentou influência significativa nos compósitos.

Palavras-chave: Álcali-ativação. Metacaulim. Resíduo de bauxita. *One-part*

4.1 Introdução

Embora tenha sido amplamente estudada nas últimas décadas, os parâmetros ideais de dosagem de pastas e argamassas geopoliméricas com a utilização de subprodutos industriais não estão concretizadas. Faz-se necessário compreender quais as melhores condições de processamento das matérias-primas, dos parâmetros de dosagem, mistura e cura para obter a matriz geopolimérica com as características desejáveis de desempenho e durabilidade.

Com o objetivo de fomentar a álcali-ativação nas obras usuais, o desenvolvimento de geopolímeros *one-part* aproxima a implementação de tais tecnologias às técnicas atualmente praticadas com aglomerantes como Cimento Portland. Isso porque utiliza os materiais precursores e ativadores sólidos, com a adição de água no momento da mistura, evitando a preparação anterior das soluções alcalinas (LUUKKONEN et al., 2018). Todavia, é importante ressaltar que mesmo que formem géis semelhantes, os mecanismos de reações dos geopolímeros *two-part* e *one-part* são diferentes e carecem de maior aprofundamento, pois envolvem características como calor de hidratação, solubilidade dos ativadores e outros. (ZHANG; LIU; WU, 2021).

Diversos materiais têm sido explorados para produção de geopolímeros (materiais de baixo teor de cálcio), sendo o metacaulim e a lama vermelha alguns dos mais comuns por suas composições ricas em aluminossilicatos. O metacaulim é uma argila calcinada de ocorrência natural (SAMARAKOON et al., 2019), e a lama vermelha é um resíduo do processo Bayer na fabricação do alumínio, no qual se estima a geração entre uma e duas toneladas de resíduo em peso seco por tonelada de alumina produzida (KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; WU et al., 2019; ZHANG et al., 2011). Avalia-se que a produção de resíduo de bauxita é de aproximadamente 160 milhões de toneladas por ano (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2020), e portanto, torna-se necessário encontrar alternativas para sua correta disposição.

Este estudo visou a produção de geopolímeros à base de metacaulim com substituição parcial de lama vermelha, utilizando a metodologia de mistura *one-part*. Foram avaliados o efeito da razão água/precursor nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compósitos, bem como o efeito da ativação

termoquímica do metacaulim, da temperatura da água adicionada, e do aumento da concentração de ativador na produção das matrizes.

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização e tratamento dos materiais

Como precursores foram utilizados metacaulim comercial (MK - *metakaolin*) e lama vermelha (RM - *Red Mud*) da barragem de Bom Jardim (Miraí, MG), e como ativador o hidróxido de sódio (P.A.Sigma Aldrich, 99 % de pureza). Utilizaram-se areia quartzosa (Rio Piranga, Porto Firme - MG), peneirada na ASTM #10, como agregado miúdo, e água destilada para produção das argamassas.

Os precursores foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX) para a determinação das composições químicas (espectrômetro Philips PANalytical, modelo MagiX - PW2404, com amostra automática PW2540 e tubo Rh a 2,4 kW), e difratometria de raios X (DRX) para determinação da composição mineralógica (D8 - Discover, com angulação 2θ variando de 5° a 70° , e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) (incremento de $0,05^\circ$, 1,00 passo/segundo)). A identificação das fases cristalinas foi realizada com o software X'Pert HighScore Plus.

Alguns trabalhos realizaram a calcinação da lama vermelha com a incorporação do ativador (KE et al., 2015; YE et al., 2016b) todavia a tentativa de aplicar o tratamento termoquímico da lama com os pellets de NaOH demonstrou-se inviável tecnicamente devido a quantidade de NaOH, em massa e volume, superior à quantidade de lama para as dosagens estabelecidas.

Como alternativa, propôs-se calcinar o NaOH com metacaulim, e conduziu-se uma avaliação prévia deste processo em três temperaturas. Os patamares de temperatura utilizados foram 350°C (suficiente para fundir o NaOH), 650°C (faixa usual empregada na transformação da caulinita), e 800°C (possibilitaria a calcinação conjunta do metacaulim, lama vermelha e ativador). A taxa de aquecimento do forno foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e ao atingir o patamar de temperatura desejada, esta foi mantida por 3 horas, seguida de resfriamento lento com a desligamento do forno.

Após a calcinação da lama à 800 °C e do metacaulim nas três temperaturas, verificaram-se as atividades pozolânicas dos materiais no estado calcinado e não calcinado através da perda relativa de condutividade elétrica utilizando uma solução saturada de hidróxido de cálcio. Para isso, a metodologia proposta por Luxán *et al.*(1989) foi adaptada realizando a leitura da condutividade da solução sem o material (t_0) e com o material aos 2, 5, 10 e 20 minutos de dissolução, calculando suas respectivas diferenças relativas a t_0 , e cuja perda de condutividade se deve à associação dos cátions reativos ao cálcio da solução.

Os precursores também foram caracterizados termicamente, determinando a perda ao fogo à 800 °C e usando a análise termogravimétrica e termo diferencial (TGA/DTA) (equipamento Shimadzu DTG-60Hz, faixa de temperatura de 25 °C - 1000 °C, taxa de calor de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio). Além disso, aferiu-se a massa específica dos materiais, e a granulometria dos precursores e agregado por granulometria à laser (equipamento Bettersize2000, e leitura entre 0,02 µm a 2000 µm).

A lama vermelha utilizada foi calcinada por 3 horas no patamar de 800 °C (taxa de aquecimento de 5 °C/min), para melhoria de sua reatividade (MENDES *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2014). Diversos teores de incorporação de lama vermelha já foram estudados, e valores inferiores à 30 %, em peso, como substituição parcial do metacaulim tendem a apresentar melhores desempenhos (ASCENSÃO *et al.*, 2017; HAJJAJI *et al.*, 2013; KAYA; SOYER-UZUN, 2016a). Deste modo, adotou-se a proporção 0,75 : 0,25 (metacaulim : lama vermelha) para o componente precursor.

Estudos preliminares de traço com metacaulim, indicaram boas características de trabalhabilidade e comportamento mecânico para o traço 1:2 (precursor:areia) (ANDRADE *et al.*, 2022). Com a incorporação da lama ao traço, utilizou-se o modelo matemático de Andreasen modificado (FUNK; DINGER, 1994), para verificar a distribuição granulométrica formada pelas partículas dos precursores com o agregado miúdo.

4.2.2 Avaliação da razão água/precursor

Na produção de argamassas é importante avaliar suas características de trabalhabilidade, encontrando no índice de consistência um parâmetro comparativo interessante. Porém, o controle dessa propriedade passa pela dualidade de alterar a

relação NaOH/precursor ou a molaridade da solução formada. Ou seja, adicionar água sem incrementar *pellets* de NaOH reduz a concentração da solução, mas ao fazê-lo aumenta-se o teor de NaOH na mistura (semelhante ao aumento da relação solução/precursor em matrizes *two-part*).

Sabe-se que a concentração das soluções possui forte influência nas matrizes formadas (DIMAS; GIANNOPOULOU; PANIAS, 2009), logo optou-se pela abordagem que manteve constante a concentração da solução formada. Assim, visando a produção de argamassas geopoliméricas *one-part* de metacaulim com incorporação de 25 % de lama vermelha, realizou-se a avaliação da razão água/precursor e sua influência na consistência das misturas e nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compostos formados.

Foram produzidas argamassas com traço 0,75 : 0,25 : 2,00 (metacaulim : lama vermelha : areia), em massa, com quantidades de NaOH que propiciaram para cada razão água/precursor (*W/P – water/precursor*), a concentração constante de 10 mol/L, e levando em consideração o teor de água decorrente de sua dissolução.

As argamassas foram nomeadas como GX-Y, onde X representa a concentração da solução ativadora desejada e Y indica a razão água/precursor (%) utilizada. Assim, o primeiro teor W/P testado (igual a 0,45) foi nomeado G10-45.

4.2.3 Produção e caracterização das argamassas

Primeiramente misturaram-se os materiais secos (metacaulim, lama vermelha, areia e NaOH) até a homogeneização dos mesmos. Adicionou-se a água destilada aos poucos, homogeneizando a mistura manualmente por dois minutos. Um minuto depois, registrou-se a temperatura da argamassa (T1), e realizou-se a mistura mecânica em velocidade baixa por dois minutos.

Após a mistura em velocidade baixa, realizaram-se os ensaios de densidade de massa e índice de consistência (tronco cônico: 70 mm de base maior, 60 mm de base menor e 40 mm de altura), baseados nas NBR's 13276 e 13278 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005b, 2016a). Tais ensaios permitiram determinar o teor de ar incorporado à mistura, e espalhamento da massa (diferença relativa entre a

abertura da argamassa e a base maior do tronco cônico) como critério comparativo de consistência.

Em seguida, misturou-se em velocidade alta por dois minutos. Um minuto depois, registrou-se a temperatura da argamassa (T2), e moldaram-se oito corpos de prova prismáticos (20x20x80) mm, com preenchimento em duas camadas e aplicando 15 golpes com soquete seguidas de 30 quedas na mesa de adensamento por camada.

Os corpos de prova foram inicialmente curados em câmara úmida em temperatura ambiente e desmoldados com 24 h. Após a desforma estes foram envolvidos com plástico filme, e curados termicamente a 60 °C por 24 h, e posteriormente mantidos em câmara úmida (temperatura ambiente de 22 ± 1 °C, umidade relativa superior a 70 %) até o momento de ensaio.

Aos 07 dias, metade dos corpos de prova foram ensaiados aferindo sua densidade aparente, resistência à tração na flexão e compressão axial (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005a). Os demais foram levados à estufa à 100 °C até constância de massa, para determinação da massa seca, e realização dos ensaios de absorção de água por capilaridade e imersão baseados nas NBR's 9778 e 15259 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005c, 2009), dos quais se obtiveram os coeficientes de capilaridade, absorção de água por imersão, índice de vazios, porosidade, massa específica seca, saturada e real. O ensaio de absorção de água por capilaridade foi adaptado, cuja altura média da lâmina d'água adotada foi de 1 mm, aferindo-se o incremento de massa aos 10 min e 90 min e também às 3 h, 6 h, 24 h, 48 h e 72 h, sendo submersos após a última leitura, e permanecendo por mais 72 h para o ensaio de absorção de água por imersão.

Após os ensaios de absorção de água, os corpos de prova foram novamente secos e aos 28 dias submetidos a aferição de suas densidades aparentes, resistências à tração na flexão e compressão axial, para verificar os efeitos de tais intempéries na progressão de resistência das matrizes.

Os resultados foram analisados estatisticamente aplicando o método de Thompson modificado para verificação de *outliers* e utilizando o software Minitab para comparação das médias e análise de variância (nível de significância de 5 %). As argamassas foram caracterizadas por Difratometria de Raios X (DRX) e Análise

Termogravimétrica e Termo Diferencial (TGA/DTA), e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) (equipamento Varian 660-IR, equipado com GladiATR (reflexão total atenuada, ATR), faixa do espectro infravermelho de 400–4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro). Também foram feitas imagens por microscópio digital (Microscópio Digital Zoom 1000x com Câmera de Ampliação 2.0MP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Microscópio Eletrônico de Varredura Leo 1430VP, tensão de excitação de 15 kV e distância de trabalho de 10 mm).

4.2.4 Avaliação do tratamento termoquímico e concentração de álcali

A partir dos resultados de atividade pozolânica, definiu-se a temperatura para realizar a queima do metacaulim misturado ao NaOH e produzir argamassas avaliando o efeito do tratamento termoquímico no metacaulim.

Outro ponto observado é que, embora vantajosa na cura, temperaturas elevadas no momento da mistura tornam-se um ponto de controle importante, visto a segurança de quem realiza a operação e a perda de água na pasta que pode ocasionar em partículas de ativadores não reagidas (ZHANG; LIU; WU, 2021). Deste modo, se investigou os efeitos da utilização de água gelada como uma alternativa para reduzir a temperatura inicial, e seu impacto nas propriedades das matrizes formadas.

Neste caso, com a determinação do teor água/precursor, seguiu-se a mesma metodologia de mistura para produzir argamassas com a lama calcinada e com o metacaulim na condição tratado (T - *treated*) e não tratado (U - *untreated*), e com água refrigerada (I – *ice water*) e em temperatura ambiente (R - *room temperature*). Por fim, também foi produzida uma argamassa cuja solução alcalina desejada apresentasse a concentração de 15 mol/L de NaOH, para observar o efeito do aumento da razão NaOH/precursor para a mesma quantidade de água adicionada.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Caracterização e tratamento dos materiais

As composições químicas dos precursores utilizados na produção das argamassas foram apresentadas na Tabela 4.1. Os óxidos mais presentes nos precursores foram

SiO₂ e Al₂O₃, sendo estes essenciais para as reações de álcali-ativação. A baixa incidência de CaO permite categorizar o material produzido como geopolímero, e a presença de álcalis como K₂O e Na₂O, embora em pequenas quantidades, podem somar positivamente nas reações de formação do geopolímero caso se apresentem em sua forma amorfa. Ainda é importante ressaltar o alto teor de Fe₂O₃, principalmente na lama vermelha, cuja disponibilidade durante os processos de geopolimerização podem alterar a estrutura do gel formado, decorrente da substituição do Al³⁺ por Fe³⁺ reativo (KALINKIN et al., 2022).

Tabela 4.1 – Composição química dos precursores (peso,%)

Precursor	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Outros	LOI*
Metacaulim	48,24	33,23	0,10	1,56	3,22	1,21	0,02	0,61	1,17	10,64	4,00
Lama vermelha	30,27	45,14	0,00	0,00	20,50	1,88	1,67	0,34	0,00	0,20	18,60

*Loss on Ignition (perda ao fogo - 800 °C). Fonte: O autor.

As relações molares SiO₂/Al₂O₃ (S/A), Na₂O/Al₂O₃ (N/A), Na₂O/SiO₂ (N/S) das misturas planejadas possuem forte influência nas propriedades dos geopolímeros formados. Ozer e Soyer-Uzun (2015) sugerem que a relação S/A de aproximadamente 2 favorece as reações de geopolimerização do metacaulim. Zhang *et al.* (2013) indicam que o fator limitante são os álcalis disponíveis no ativador, tornando a relação N/A mais significativa do que as demais. Isso ocorre uma vez que a estequiometria da reação implica que para a formação do gel em um ambiente tetraédrico, as quantidades de cátions Na⁺ e Al³⁺ sejam iguais para equilibrar as cargas negativas.

Todavia, se por um lado não se explora o máximo potencial de formação dos géis (N/A<1), por outro, o excesso de álcalis pode resultar em sua mobilidade e carbonatação na matriz, destruindo a microestrutura e gerando patologias como eflorescências em sua superfície (LIU et al., 2020; LONGHI et al., 2022).

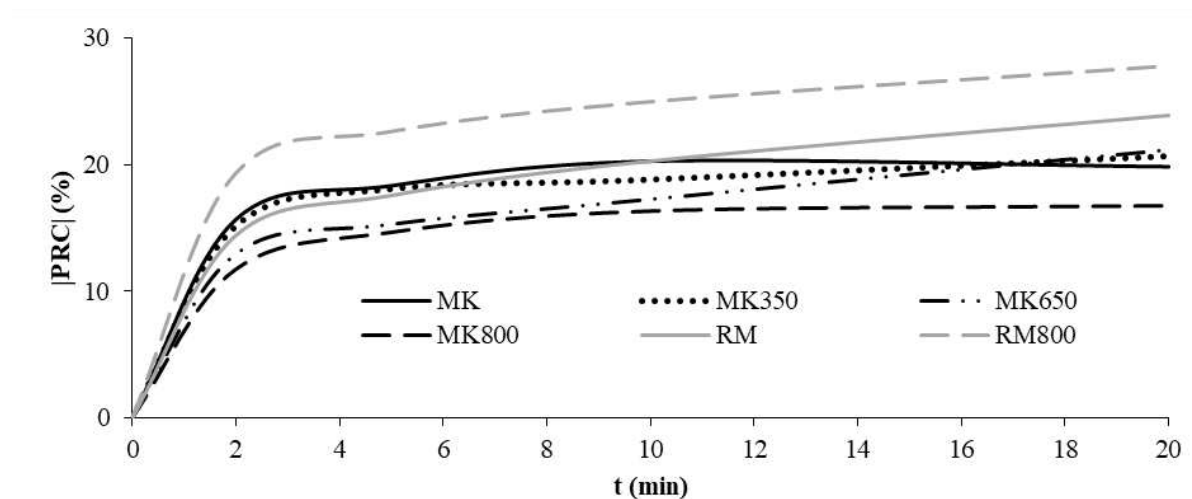
A primeira fase experimental propôs a produção de argamassas *one-part* com a proporção 0,75 : 0,25 metacaulim/lama vermelha e teores de NaOH que permitissem uma solução formada de 10mol/L para cada proporção W/P estudada. Assim, as relações molares teóricas S/A, N/A e N/S do precursor combinado foram 1,21; 0,02 e 0,02, respectivamente. Com a adição do NaOH na preparação das argamassas as razões teóricas N/A e N/S se encontram respectivamente na faixa de 0,45 - 0,74 e 0,37 - 0,41, o que em princípio não atenderia aos critérios necessários para a boa

progressão nas reações de geopolimerização, principalmente devido a relação $N/A < 1$.

Por outro lado, sabe-se que parte dos compostos reportados na análise química não se encontram em fases disponíveis para as reações de hidrólise, e nesse sentido, a abordagem estequiométrica é imprecisa sem o conhecimento adequado das fases reativas. Alguns estudos relacionaram as razões molares à eficiência de dissolução das espécies SiO_2 e Al_2O_3 , verificando a influência do teor de sílica ou álcali. No entanto, tais razões deveriam ser reajustadas após verificar que apenas parte das espécies de aluminossilicatos reagem, encontrando valores de dissolução máximos como 2,8 % e 20 % após 24 h, para sílica e alumina respectivamente (HU et al., 2019), ou aproximadamente 5 % em 1 h (WAN et al., 2017b).

Buscando aumentar a disponibilidade das espécies de aluminossilicatos reativos, os precursores foram calcinados. A lama vermelha calcinada (RM800), apresentou perda relativa de condutividade elétrica (PRC) consideravelmente superior ao estado natural (RM) (Figura 4.1). Tal medida sugere o aumento de sílica reativa no material, e demonstra que a aplicação do tratamento térmico contribuiu positivamente para a implementação do resíduo como precursor. Deste modo, a lama vermelha utilizada neste estudo foi calcinada a 800 °C.

Figura 4.1 – Módulo da perda relativa de condutividade elétrica no tempo



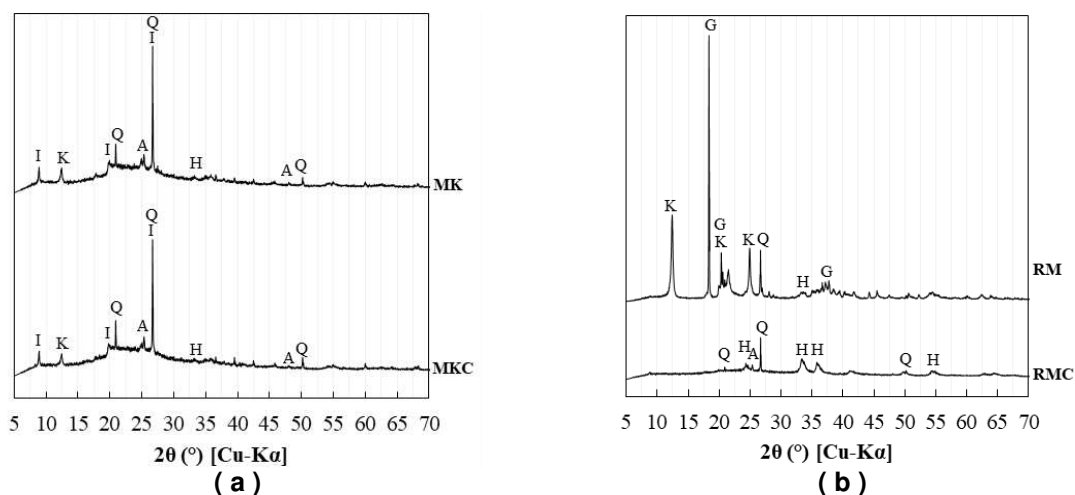
Fonte: O autor.

Para a segunda fase experimental, o ensaio de pozolanicidade indicou perda de reatividade do metacaulim industrial calcinado a 800 °C (MK800) e pequeno incremento aos 20 minutos quando calcinado a 350 °C (MK350) e 650 °C (MK650).

Assim, para o estudo de argamassas com o tratamento termoquímico, o metacaulim foi calcinado à 650 °C com os *pellets* de NaOH.

Os difratogramas das matérias-primas apresentados na Figura 4.2, corroboraram as constatações obtidas nos ensaios de atividade pozolânica, já que os materiais não calcinados apresentaram a maior presença de fases inertes. A Figura 4.2(a) evidencia singelas reduções na intensidade dos picos com a calcinação do metacaulim a 650 °C, o que pode justificar a pequena melhoria da atividade pozolânica, já que a estrutura cristalina do material não sofreu grandes alterações. Por outro lado, o DRX da lama vermelha (Figura 4.2(b)) evidencia a transformação das fases gibbsita e caulinita em fases amorfas com a calcinação.

Figura 4.2 – Caracterização das matérias-primas por DRX e granulometria a laser



(a) DRX do metacaulim industrial no estado natural (MK) e calcinado a 650 °C (MKC); (b) DRX da lama vermelha natural (RM) e calcinada a 800 °C (RMC). [A – Anatase (ICSD 200392), G – Gibbsita (ICSD 027698), H – Hematita (ICSD 201099), I – Illita (ICSD 090144), K – Caulinita (ICSD 080082), Q – Quartzo (ICSD 027832)]. Fonte: O autor.

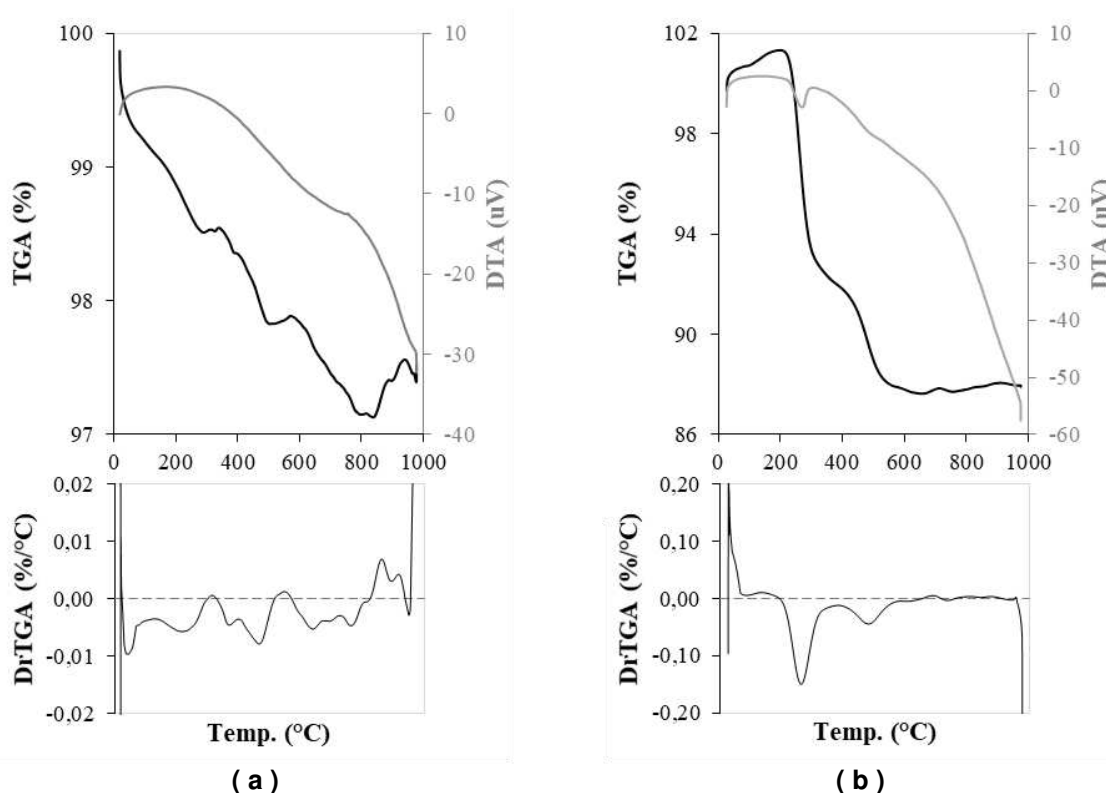
Também se observou a transformação do Fe_2O_3 para sua fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) termodinamicamente mais estável, visto o aumento em sua intensidade de difração (ALI; AHMED; ELFIKY, 2021). A transformação do Fe_2O_3 em sua fase alfa é comum em calcinações a partir de 200 °C tornando-se mais evidente à altas temperaturas (JIA; NI; FANG, 2021).

Com base na análise termogravimétrica dos precursores (Figura 4.3), observaram-se fenômenos como a desidroxilação da caulinita por volta dos 550 °C e a recristalização de SiO_2 e Al_2O_3 amorfa em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e mulita quando a temperatura de calcinação ultrapassa os 800 °C (WANG et al., 2022). Tal comportamento concordou com as

melhores reatividades do metacaulim para a temperatura de 650 °C (FABBRI; GUALTIERI; LEONARDI, 2013).

A gibbsita, presente na lama, sofre alterações em diversas etapas do aquecimento, como processos de desidratação por volta dos 125 °C, 268 °C (a transformação endotérmica mais evidente da Figura 4.3(b)) e 620 °C (AGBENYEGAH et al., 2022; RIVAS MERCURY et al., 2020). Com a calcinação até os 800 °C sua transformação em γ -Al₂O₃, permite sua dissolução em ambientes alcalinos dando origem aos aluminatos necessários à álcali ativação.

Figura 4.3 – Caracterização das matérias-primas por análise termogravimétrica e diferencial.

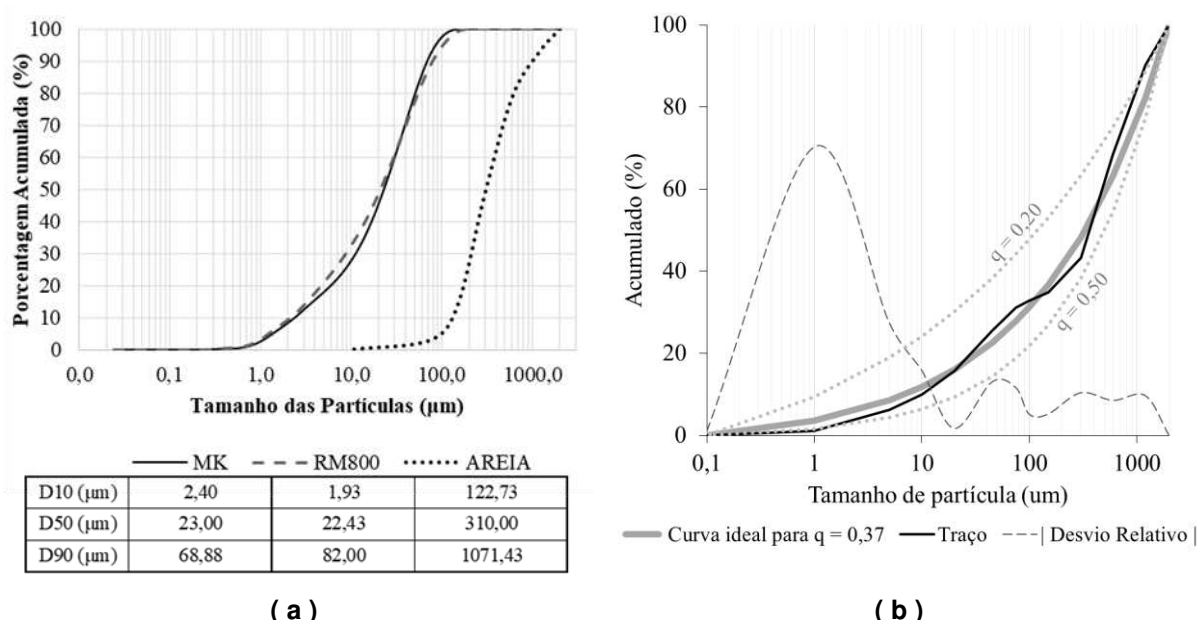


(a) TGA do metacaulim industrial natural (MK); (b) TGA da lama vermelha natural (RM). Fonte: O autor

Quanto à granulometria das partículas, verificou-se pela curva granulométrica (Figura 4.4(a)) que a lama calcinada e o metacaulim industrial apresentaram distribuições semelhantes com D50 iguais a 22,43 μ m e 23,00 μ m, respectivamente. Semelhança também foi encontrada na massa específica dos materiais sendo 2,62g/cm³ para o metacaulim, 2,91g/cm³ para a lama vermelha e 2,65g/cm³ para a areia.

O método de Andreasen Modificado foi aplicado para verificar a distribuição granulométrica formada pelas partículas, como indicativo indireto do grau de empacotamento das partículas para o traço proposto. O módulo de distribuição (q) presente na formulação do método controla a quantidade de materiais finos ou grossos na matriz, cujos maiores valores deslocam a curva ideal para as frações mais grossas. Andreasen, concluiu que o empacotamento ótimo ocorre para valores q entre $1/3$ e $1/2$, e simulações computacionais mostraram que o empacotamento ótimo ocorre em um módulo de distribuição de 0,37 (FUNK; DINGER, 1994), todavia encontram-se aplicações com valores de q próximos a 0,20 (GAO; YU; BROUWERS, 2016), principalmente para a produção de concretos auto-adensáveis.

Figura 4.4 – Caracterização granulométrica dos precursores e agregado.



(a) Distribuição granulométrica dos precursores e agregado; (b) Curva granulométrica do traço proposto e ajustes ideais pelo Método de Andreasen Modificado. Fonte: O autor.

De posse da curva granulométrica e da massa específica dos materiais se realizou o ajuste da curva granulométrica para o traço (em massa) 0,75 : 0,25 : 2,00 (metacaulim : lama vermelha : areia). A curva granulométrica do traço é compatível com o módulo de distribuição q igual 0,37, ou seja, apresenta uma relação ótima de empacotamento entre as partículas (Figura 4.4(b)).

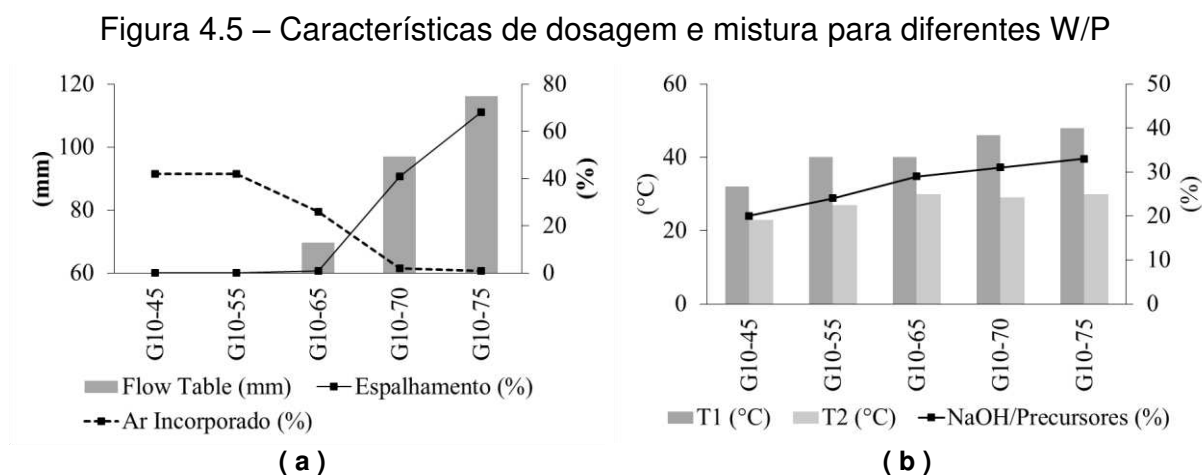
Como consequência do módulo de distribuição elevado, a granulometria combinada apresentou maiores teores de partículas grossas e a trabalhabilidade da argamassa pode ser reduzida, dificultando etapas como moldagem e adensamento (SNEHAL; DAS, 2021). Assim, o estudo realizado para os teores W/P permitiu encontrar as

condições favoráveis à produção das argamassas one-part, com o melhor empacotamento possível entre as partículas de precursor e agregado nas proporções utilizadas.

4.3.2 Avaliação da razão água/precursor

4.3.2.1 Avaliação das argamassas no estado fresco

Na Figura 4.5(a) são apresentados os parâmetros de trabalhabilidade aferidos durante as preparações de cada traço, dos quais os traços G10-45 e G10-55 não apresentaram espalhamento da massa devido a desagregação das partículas durante o ciclo de quedas da mesa de consistência.



(a) Parâmetros de trabalhabilidade; (b) Teor de NaOH e temperaturas atingidas pelas argamassas após a mistura manual (T1) e antes da moldagem (T2). Fonte: O autor.

Além disso, os teores de água insuficientes para garantir a plasticidade da argamassa também conduziram a altos teores de ar incorporado, de modo que não apresentaram boa trabalhabilidade visando uma moldagem com baixa energia de adensamento. Assim, para fatores W/P inferiores, o módulo de distribuição do método de Andreasen Modificado deve ser reajustado.

Como esperado, com incremento da razão W/P as argamassas começaram a apresentar maior espalhamento, porém, somente a partir da razão 0,70 apresentaram boas condições de trabalhabilidade, com espalhamentos superiores em 40 % a base do molde, e teores de ar incorporado abaixo de 4 %, tendo sido este o fator determinante para fixar a relação 0,70 na segunda etapa de produção de argamassas.

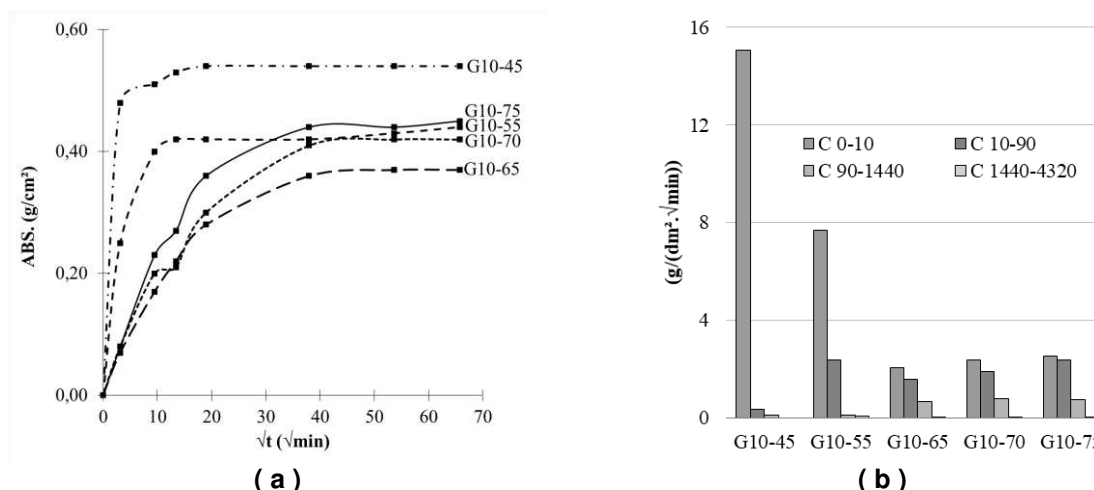
Como previamente levantado, para manter a concentração da solução formada constante, o aumento da razão W/P gerou o aumento do teor de NaOH na dosagem. Tais incrementos indicam fortes correlações com as temperaturas das argamassas (Figura 4.5(b)), visto a reação exotérmica do ativador em contato com a água, atingindo 48 °C após a mistura manual (T1) para G10-75. Com o decorrer do procedimento de produção, foi possível notar que, embora também sofram influência do teor de NaOH, a temperatura da argamassa no momento da moldagem (T2) atingiu o equilíbrio médio próximo aos 30 °C.

4.3.2.2 Avaliação das características de absorção de água

Após a moldagem e cura, as argamassas foram ensaiadas em absorção de água por capilaridade e por imersão a partir dos 07 dias. Os resultados foram apresentados graficamente na Figura 4.6 e na Figura 4.7, respectivamente. A Tabela 4.2 contém as informações relacionadas aos testes de comparações múltiplas para as médias de algumas propriedades aferidas, sendo que as letras "a, b, c, d" representam as médias em ordem decrescente, e cujos geopolímeros seguidos de letras iguais não diferiram estatisticamente para a propriedade referenciada.

As curvas de absorção de água por capilaridade na Figura 4.6(a) indicaram que o teor W/P de 0,65 foi o ponto de inflexão às 72 h de ensaio, já que os valores de absorção de água aumentaram com a adoção de teores W/P mais distantes de 0,65. Essa tendência se estabelece a partir dos 90 min, já que os teores entre 0,65 e 0,75 apresentaram comportamentos semelhantes aos 10 min (Tabela 4.2).

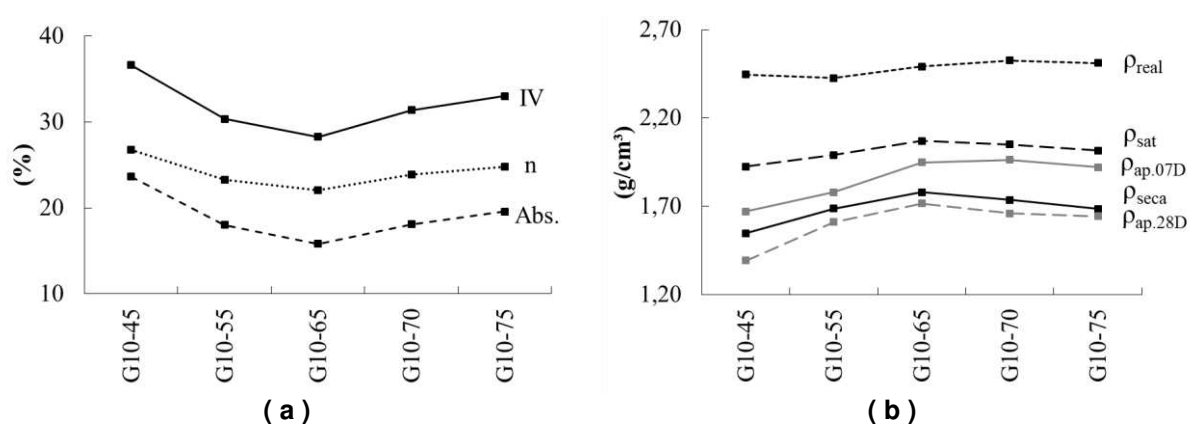
Figura 4.6 – Ensaio de absorção de água por capilaridade para diferentes W/P



(a) Curvas de absorção de água no tempo; (b) Coeficientes de capilaridade entre 0-10 min, 10-90 min, 90-1440 min e 1440-4320 min. Fonte: O autor.

Os cálculos estequiométricos das dosagens produzidas nesta etapa apresentam teores Na_2O /Precursor entre 0,15 e 0,26. Longhi *et al.* (2020) produziram pastas de metacaulim com 15, 20 e 25 % de Na_2O , em peso, e obtiveram absorções por capilaridade superiores a $2,0 \text{ g/cm}^2$ em menos de 24 h e porosidades entre 29,5 – 35,6 %. Comparativamente, as absorções de água por capilaridade inferiores a $0,55 \text{ g/cm}^2$ e porosidades abaixo de 26,80 % podem indicar que o empacotamento alcançado com a utilização da lama vermelha e areia conduziu à melhores resultados quanto à densidade da matriz.

Figura 4.7 –Ensaio de absorção de água por imersão para diferentes fatores W/P



(a) Abs. – absorção de água; n – porosidade e IV – índice de vazios; (b) Massas específicas seca, saturada, real e aparente (aos 07 e 28 dias). Fonte: O autor.

Tabela 4.2 – Parâmetros de absorção de água das argamassas com diferentes fatores W/P

ID.	A10 (g/cm ²)	A4320 (g/cm ²)	ρ_{seca} (g/cm ³)	n (%)
G10-45	0,48	0,53	1,55	26,80
G10-55	0,24	0,43	1,69	23,30
G10-65	0,07	0,37	1,78	22,05
G10-70	0,08	0,42	1,74	23,88
G10-75	0,08	0,45	1,69	24,81

* A10 – absorção de água por capilaridade aos 10 min; A4320 – absorção de água por capilaridade aos 4320 min (72 h); ρ_{seca} – massa específica seca; n – porosidade;

Fonte: O autor.

O geopolímero G10-55 superou, relativamente, a porosidade de G10-65 em 6 %, e foi estatisticamente igual a porosidade medida no G10-70 (8 % a mais em relação ao fator 0,65). No entanto, como observado na Figura 4.6(b), o coeficiente de capilaridade nos primeiros 10 min (C 0-10) foi muito superior para o G10-55, e endossa que as maiores absorções iniciais de G10-45 e G10-55 estejam mais ligadas à dimensão e conectividade de seus poros do que sua quantidade propriamente. Tal colocação é consonante com o elevado teor de ar incorporado aferido no estado fresco, e por se

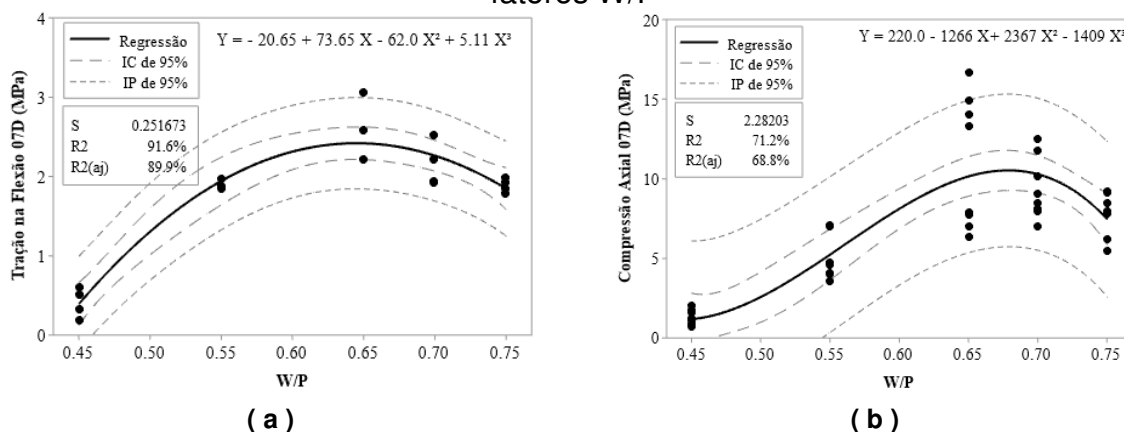
encontrarem próximos ao equilíbrio de saturação por capilaridade nos primeiros 90 min.

Aos 3 dias de ensaio os geopolímeros com W/P iguais a 0,55; 0,70 e 0,75 apresentaram absorção de água por capilaridade estatisticamente iguais, o que também é corroborado pelas massas específicas secas e porosidades obtidas a partir do ensaio por imersão. Mesmo que apresentem um menor coeficiente de absorção de água inicial, os geopolímeros G10-65, G10-70 e G10-75 atingiram valores próximos ao equilíbrio de saturação por capilaridade com aproximadamente 24 h.

4.3.2.3 Avaliação das características mecânicas

A avaliação das resistências mecânicas se deu aos 07 dias, e também aos 28 dias com os corpos de provas que passaram pelos ensaios de absorção de água após secagem em estufa. Os resultados apresentados na Figura 4.7(b) indicam que aos 07 dias os corpos de prova foram ensaiados mais próximos a condição saturada, e aos 28 dias na condição seca. Como os ensaios aos 28 dias utilizaram as amostras sujeitas às intempéries, realizou-se a análise de regressão polinomial para as argamassas iniciais ensaiadas aos 07 dias (Figura 4.8), e cuja maximização das funções obtidas forneceram as maiores resistências à tração na flexão e compressão axial para W/P iguais 0,65 e 0,68, respectivamente.

Figura 4.8 – Análise de regressão polinomial para as argamassas com diferentes fatores W/P



(a) Gráfico de linha ajustada para flexão aos 07 dias; (b) Gráfico de linha ajustada para compressão aos 07 dias. Fonte: O autor.

Na Tabela 4.3 foram apresentados os testes de comparações múltiplas para as resistências médias e cuja representação gráfica se encontra na Figura 4.9. Embora

apresente maior média, o geopolímero G10-65 se apresentou estatisticamente igual aos G10-70 e G10-75 aos 07 dias.

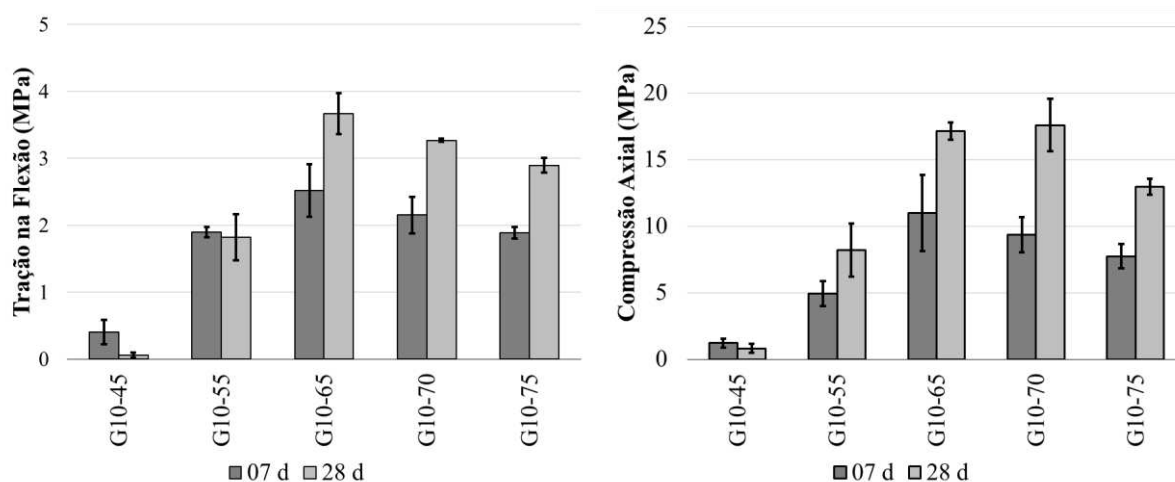
Para pastas de metacaulim com NaOH/Precursor de 0,26 e W/P igual a 0,76, ensaiadas aos 56 dias, Longhi *et al.* (2022) obtiveram resistências à compressão de 8,8 MPa para amostras curadas em temperatura ambiente e mantidas sem contato com agentes intempéricos, e resistências de 5,1 MPa, 6,4 MPa e 7,2 MPa, quando as amostras passaram por procedimentos de absorção de água por capilaridade, carbonatação e imersão, respectivamente. Quando submetidas à flexão, as amostras apresentaram resistência de 3,2 MPa, 1,2 MPa, 2,7 MPa e 2,0 MPa, respectivamente.

Tabela 4.3 – Resistências médias das argamassas com diferentes fatores W/P

ID.	Tração na flexão (MPa)				Compressão axial (MPa)			
	07 d		28 d		07 d		28 d	
G10-45	0,40	B	0,06	D	1,22	C	0,80	D
G10-55	1,90	A	1,82	C	4,94	B	8,20	C
G10-65	2,52	A	3,67	A	10,99	A	17,59	A
G10-70	2,15	A	3,27	A B	9,36	A	17,14	A
G10-75	1,89	A	2,90	B	7,74	A	12,94	B

Fonte: O autor.

Figura 4.9 – Resistência mecânica para diferentes fatores W/P



(a)

(b)

(a) Resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão (b) Resultados dos ensaios de resistência à compressão axial. Fonte: O autor.

As discussões feitas por Longhi *et al.* (2022) indicam que as amostras após os ensaios de absorção de água sofram com o decréscimo de resistência em relação as amostras não submetidas a tais ensaios. Assim, na ausência de amostras de controle, os resultados obtidos para as argamassas aos 28 dias foram positivos já que após o

ensaio de absorção de água, apenas os geopolímeros G10-45 e G10-55 apresentaram queda de resistência, possivelmente associadas com a degradação aparente da matriz.

Por outro lado, deve-se ressaltar que a percolação de água nas matrizes dos geopolímeros nos ensaios de absorção podem ter favorecido a criação de um ambiente alcalino mais favorável à formação do gel, assim como a elevação da temperatura dos corpos-de-prova durante o processo de secagem também pode ter contribuído na formação do gel N-A-S-H, típico dos geopolímeros desenvolvidos em ambientes mais agressivos como alta alcalinidade e cura térmica (PROVIS et al., 2014b).

Os geopolímeros G10-65 e G10-70 apresentaram resistências estatisticamente iguais em ambas as idades, permitindo a escolha do teor W/P baseado na trabalhabilidade. Além disso, a dosagem G10-75 (mais próxima aos parâmetros de Longhi *et al.* (2022)), apresentou resistência à tração na flexão média de 2,94 MPa e compressão axial média de 12,94 MPa, após a submissão aos agentes degradantes. Tais constatações permitiram verificar que a metodologia utilizada para produção de argamassas *one-part* atingiu resultados consistentes com a bibliografia.

4.3.3 Avaliação do tratamento termoquímico e concentração de álcali

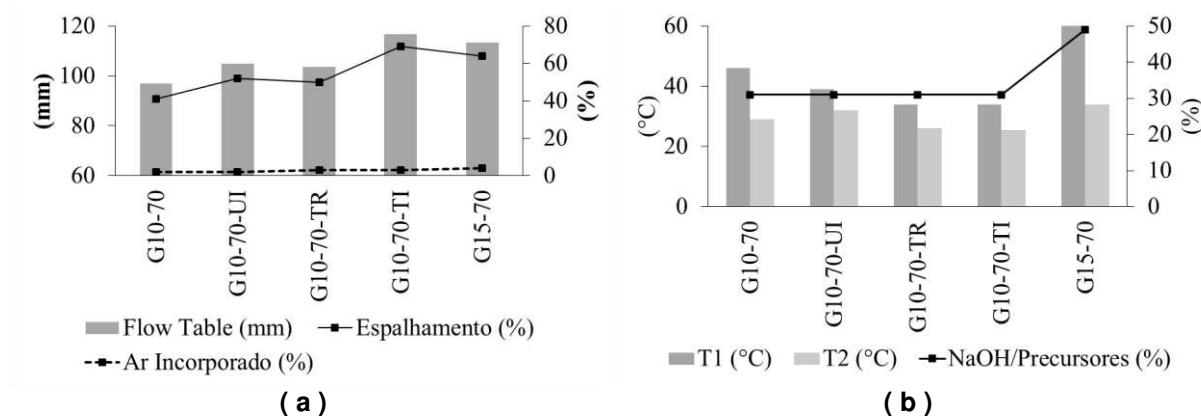
4.3.3.1 Avaliação das argamassas no estado fresco

Os parâmetros de trabalhabilidade aferidos durante as preparações de cada traço foram apresentados na Figura 4.10(a), e ao comparar as argamassas G10-70 (G10-70-UR), G10-70-UI, G10-70-TR e G10-70-TI, observaram-se que tanto o tratamento do metacaulim como a utilização de água gelada (7 °C) aumentaram a fluência das argamassas. Os resultados sugerem que tal comportamento decorre de menores temperaturas da massa durante a mistura e, portanto, menor perda de água na argamassa.

É possível que a queda de temperatura nas misturas com metacaulim tratado, independente da utilização de água gelada, se dê pela reação parcial do ativador, já que a fusão do NaOH implica na liberação de parcela da água, e mudanças em sua

estrutura. Além disso, quando o álcali é incorporado durante o tratamento térmico, a dissolução das espécies alcalinas é favorecida (KE et al., 2015).

Figura 4.10 – Características de dosagem e mistura para fatores W/P iguais



(a) Parâmetros de trabalhabilidade; (b) Teor de NaOH e temperaturas atingidas pelas argamassas após a mistura manual (T1) e antes da moldagem (T2). Fonte: O autor.

Com o aumento da concentração de NaOH para a mesma relação W/P (G15-70), também se aumentaram o espalhamento e o teor de ar incorporado na argamassa, mesmo com a maior temperatura aferida durante a etapa de produção. Como a água advinda da reação do NaOH foi considerada no cálculo de dosagem, tal constatação provavelmente não provém da presença de água extra no sistema, mas de sua disponibilidade acelerada. Em outras palavras, estima-se que a perda de água devido ao aumento da temperatura tenha sido compensada pela maior quantidade de moléculas de água liberadas no mesmo tempo do ensaio, devido a reação da água adicionada com maiores quantidades de pellets de NaOH (PARK; POUR-GHAZ, 2018).

Embora nos minutos iniciais as relações S/N e N/A possuam menores influências que o teor de água, esse comportamento inicial da argamassa G15-70 na metodologia proposta foi particularmente interessante, visto que soluções mais concentradas tendem a apresentar maiores viscosidades (ARNOULT et al., 2018; KOUTNÍK et al., 2020).

4.3.3.2 Avaliação das características de absorção de água

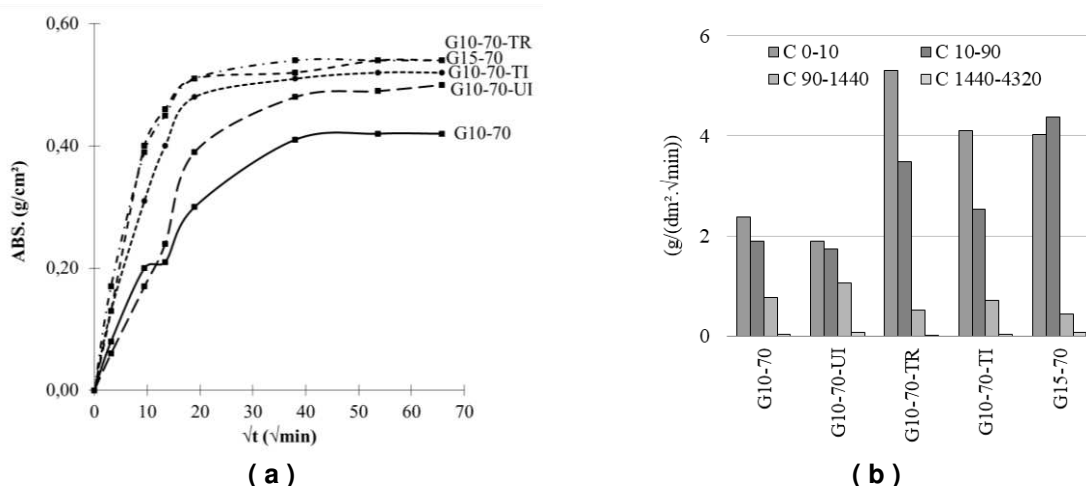
Os resultados decorrentes dos ensaios de absorção de água por capilaridade e imersão foram representados graficamente na Figura 4.11 e na Figura 4.12

respectivamente. A Tabela 4.4 contém as informações referentes aos testes de comparações múltiplas para as médias de propriedades aferidas.

De modo geral, o tratamento do metacaulim, a utilização de água gelada, e o aumento da concentração de ativador melhoraram a trabalhabilidade das argamassas, mas prejudicaram a absorção de água por capilaridade (Figura 4.11(a)) com aumento de até 30 % em relação a obtida no G10-70, após 72 horas.

É interessante notar que até os 90 min, os geopolímeros G10-70 e G10-70-UI apresentaram coeficientes de absorção de água muito próximos (Figura 4.11(b)), e que os geopolímeros G10-70-TR e G15-70 apresentaram quase a mesma curva de absorção de água por capilaridade, sugerindo propriedades macroestruturais semelhantes mesmo para diferentes teores de NaOH nas matrizes.

Figura 4.11 – Ensaio de absorção de água por capilaridade para fatores W/P iguais



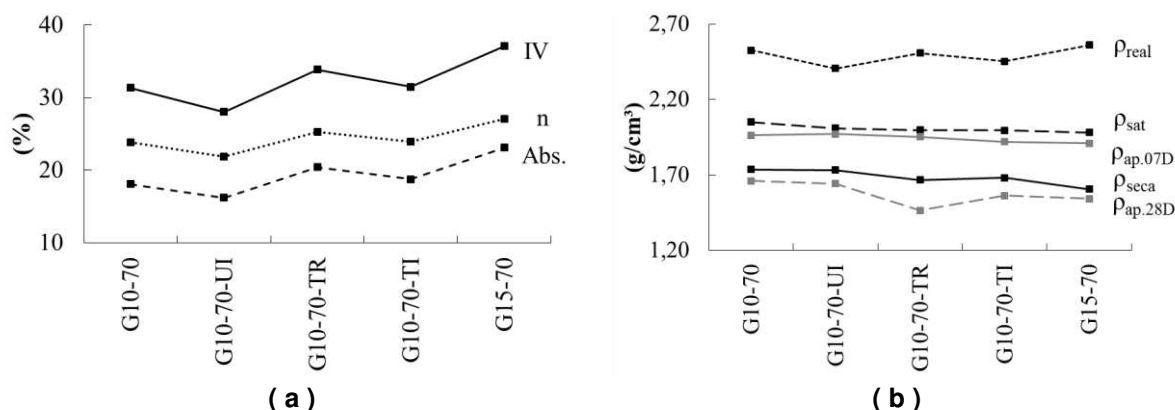
(a) Curvas de absorção de água no tempo; (b) Coeficientes de capilaridade entre 0-10 min, 10-90 min, 90-1440 min e 1440-4320 min. Fonte: O autor.

Os resultados apresentados na Figura 4.12 sugerem que as maiores absorções iniciais de água por capilaridade das argamassas G10-70-TR, G10-70-TI e G15-70 estejam associadas à maior porosidade. Da Tabela 4.4 é possível observar que o tratamento termoquímico conduziu à formação de matrizes menos densas, e que o aumento da concentração de ativador levou ao incremento da porosidade da matriz.

Nas matrizes G10-70-T a temperatura da água não influenciou significativamente nas propriedades aferidas. Nas matrizes G10-70-U, a utilização de água gelada reduziu a porosidade relativamente em 8 %. Quando analisada conjuntamente às densidades, é possível verificar que ambos geopolímeros possuíam a quantidade de sólidos e

vazios estatisticamente iguais, já as massas específicas secas são estatisticamente iguais. Ao observar a massa específica real, os menores valores aferidos para o G10-70-UI, indicam que embora possuam mesma quantidade de vazios, a matriz com água gelada continha menor quantidade de poros permeáveis e, portanto, resultaram em menor porosidade média.

Figura 4.12 – Ensaio de absorção de água por imersão para fatores W/P iguais



(a) Abs. – absorção de água de água; n – porosidade e IV – índice de vazios; (b) Massas específicas seca, saturada e real (a partir do ensaio de absorção) e aparente (dos corpos de provas ensaiados à resistência aos 07 e 28 dias). Fonte: O autor.

Tabela 4.4 – Parâmetros de absorção de água das argamassas com fatores W/P iguais

ID.	A10 (g/cm ²)	A4320 (g/cm ²)	ρ _{seca} (g/cm ³)	n (%)
G10-70	0,08 C	0,42 C	1,74 A	23,88 B
G10-70-UI	0,06 C	0,49 B	1,73 A	21,89 C
G10-70-TR	0,17 A	0,54 A	1,67 B	25,28 A B
G10-70-TI	0,13 A B	0,52 A B	1,68 B	23,95 B
G15-70	0,13 B	0,54 A	1,61 C	27,06 A

* A10 – absorção de água por capilaridade aos 10 min; A4320 – absorção de água por capilaridade aos 4320 min (72 h); ρ_{seca} – Massa específica seca; n – Porosidade;

Fonte: O autor.

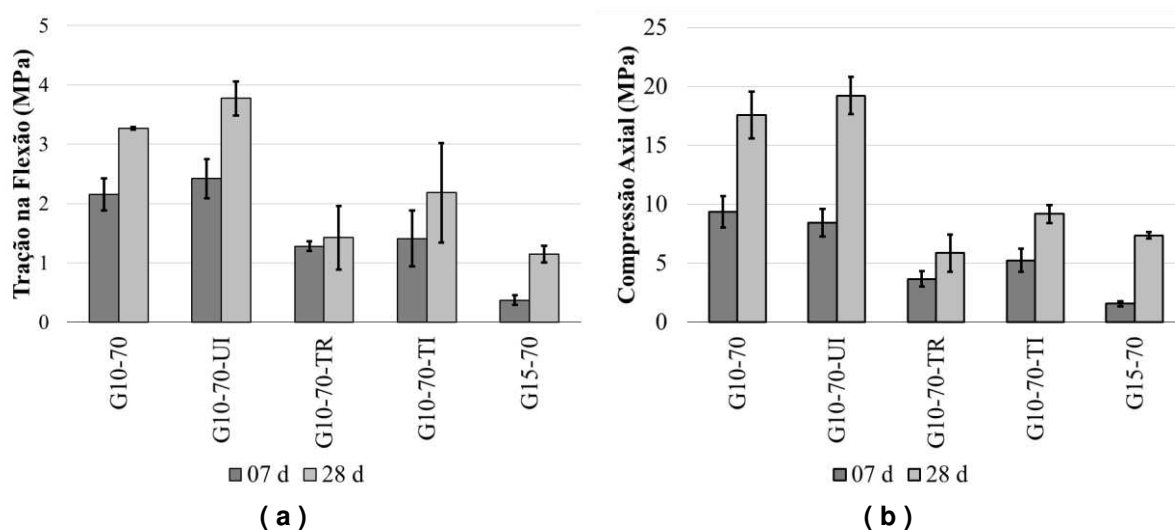
4.3.3.3 Avaliação das propriedades mecânicas

Na segunda fase experimental, todas as misturas apresentaram progressão na resistência média após os ensaios de absorção de água (Figura 4.13). Por meio dos testes de comparação de médias (Tabela 4.5), foi possível observar que o tratamento termoquímico foi prejudicial para as resistências antes e após o processo de absorção de água, observada mais intensamente pelos ensaios de compressão, cuja diferença relativa chegou a 67 % quando ensaiadas aos 28 dias.

Os tratamentos termoquímicos realizados por Ke *et al.*(2015) e Ye *et al.* (2016a, 2016b) indicaram a melhoria da reatividade da lama vermelha para aplicações *one-*

part, cujo o aumento do teor de álcali no tratamento acelerou o endurecimento e resistência dos materiais nas primeiras horas. Todavia, com avanço dos dias de cura observaram a queda progressiva das resistências, e associaram este declínio à despolimerização ou dissolução dos aluminossilicatos devido à baixa razão S/A e da perda dos cátions alcalinos que balanceiam a carga do gel, por processos de desidratação, carbonatação e eflorescência.

Figura 4.13 – Resistência mecânica para fatores W/P iguais



(a) Resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão (b) Resultados dos ensaios de resistência à compressão axial. Fonte: O autor.

Tabela 4.5 – Resistências médias das argamassas com fatores W/P iguais

ID.	Tração na flexão (MPa)		Compressão axial (MPa)	
	07 d	28 d	07 d	28 d
G10-70	2,15	3,27	9,36	17,59
G10-70-UI	2,42	3,77	8,44	19,23
G10-70-TR	1,28	1,42	3,67	5,87
G10-70-TI	1,41	2,18	5,26	9,18
G15-70	0,37	1,15	1,57	7,37

Fonte: O autor.

A alta reatividade do sistema e a aceleração excessiva dos processos de geopolimerização (proporcionada por temperaturas iniciais mais elevadas, maiores teores N/A, e intensidade e duração do fluxo de calor, por exemplo), também se associam à formação inadequada dos géis. Isso ocorre uma vez que a aceleração da pega faz com que partículas não reagidas fiquem envolvidas por géis geopoliméricos, dificultando as reações adicionais e reduzindo a extensão da geopolimerização total (HOU; LI; LU, 2019).

Neste sentido, embora a reatividade dos precursores seja melhorada a curto prazo, a instabilidade estrutural dos géis formados conduz a maior degradação da matriz, principalmente em condições ambientais agressivas, corroborando o fato de que os geopolímeros G10-70-T alcançaram resistências inferiores aos geopolímeros G10-70-U, e que o aumento da concentração no G15-70 conduziu a matrizes mais porosas e com resistências 83 % inferiores às computadas para o G10-70 aos 07 dias.

Não obstante à progressão de resistência aferida após os ensaios de absorção de água, a influência da temperatura da água em G10-70-TR aos 28 dias sugere que a aceleração dos processos de geopolimerização, pela utilização do tratamento termoquímico associada à temperatura das reações, tenha formado um gel de menor estabilidade estrutural e, portanto, mais suscetível à degradação quando sujeito aos ensaios de absorção, evitando maior progressão de resistência.

4.3.4 Caracterizações adicionais dos geopolímeros

4.3.4.1 *Correlação entre resistência e outros parâmetros*

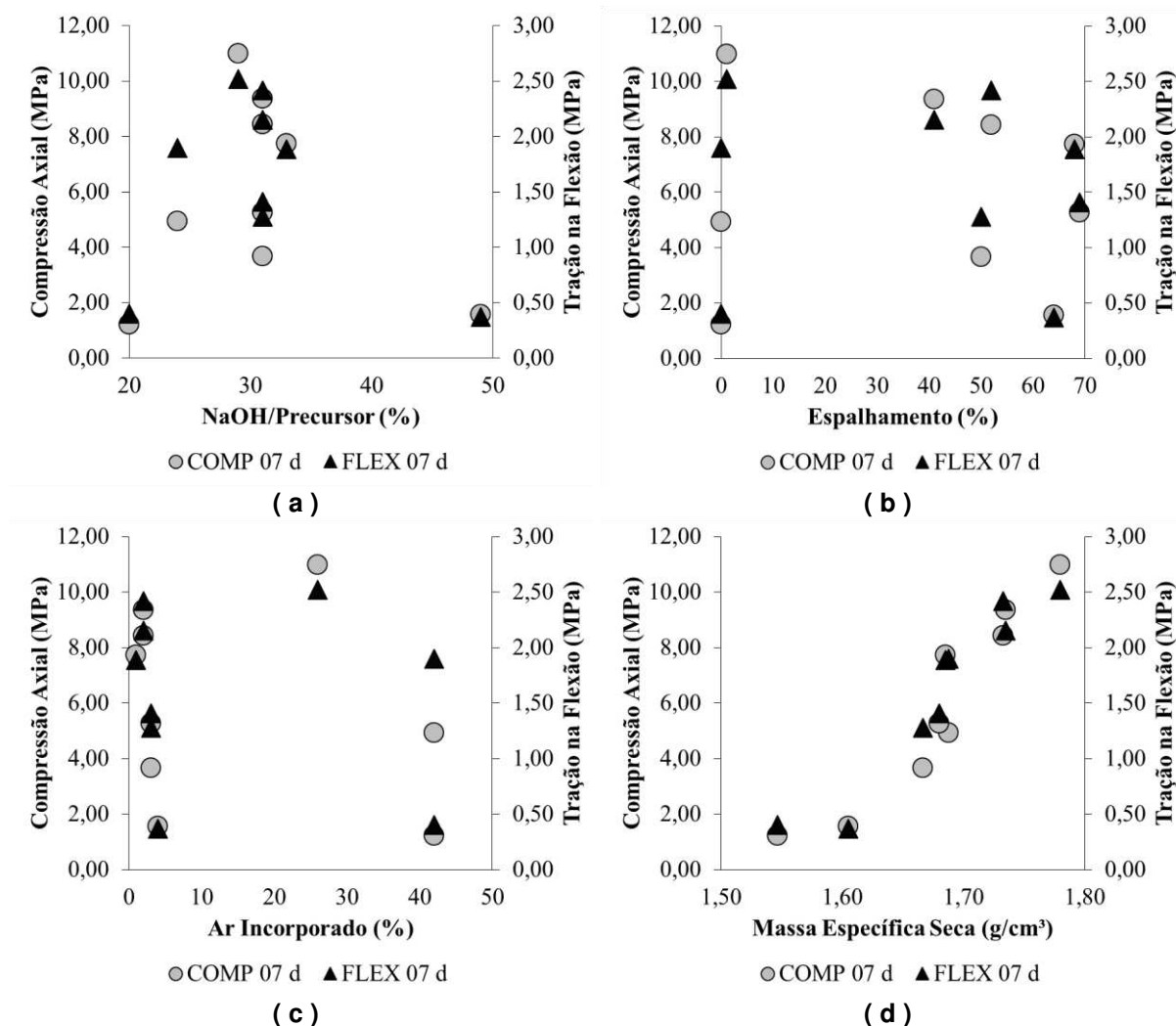
Para verificar se os resultados de resistências, independente dos tratamentos adotados, apresentaram correlação com parâmetros de dosagem, dos ensaios do estado fresco ou absorção, plotaram-se os gráficos presentes na Figura 4.14.

Embora exerçam influência sobre os geopolímeros produzidos, o fator NaOH/Precursor, o espalhamento e o teor de ar incorporado, não podem ser desassociados dos tratamentos aplicados, visto que a ativação termoquímica do metacaulim ou a elevação da concentração da solução interferem na estrutura do gel. Deste modo, teores de NaOH, espalhamento e teor de ar incorporado semelhantes podem resultar em compósitos de variadas resistências (Figura 4.14(a–c)), dependendo das razões de S/A, N/S e N/A disponibilizadas pelos materiais, da temperatura ao longo do processo de produção e cura, entre outros.

A massa específica seca, obtida do ensaio de absorção de água, apresenta a tendência de correlação positiva com a resistência independente do tratamento utilizado (Figura 4.14(d)). O incremento em tal propriedade é um indicativo que os geopolímeros formados apresentaram melhor empacotamento das partículas, e

possivelmente a formação de um gel com melhor estabilidade estrutural e capacidade de aglomeração.

Figura 4.14 – Correlações com a resistência aos 07 dias



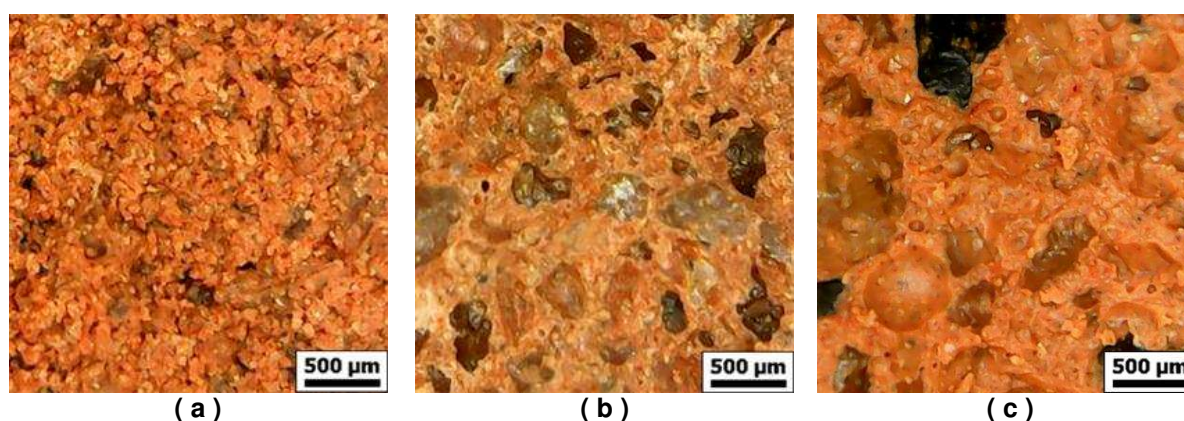
(a) NaOH/Precursor; (b) Espalhamento; (c) Ar incorporado e (d) Massa Específica Seca versus Resistência. Fonte: O autor.

Na Figura 4.15 percebeu-se que o gel formado no geopolímero G10-45 foi insuficiente para aglomerar todas as partículas, apresentando aspecto granular, segregado, e com porosidade elevada. As matrizes G10-70 e G15-70 apresentaram maior homogeneidade das pastas envolvendo os grãos de areia, com poros mais evidentes para o geopolímero de maior teor de NaOH.

O volume de macroporos é mais impactado pela razão água/sólidos, enquanto a quantidade de microporos é dada, principalmente, em função da razão NaOH/Metacaulim. A adição de grandes quantidades de água à mistura resulta na formação de grandes poros decorrentes de sua evaporação, e quantidades muito

baixas (juntamente com o grau de empacotamento) formam grandes poros pela produção ineficiente do gel aglomerante, pois podem não proporcionar o ambiente necessário para mobilidade dos álcalis e aluminossilicatos, prejudicando a formação do gel. Por outro lado, a formação de microporos relacionada à razão NaOH/Metacaulim se dá principalmente pela parcela de água liberada pelo ativador à medida que as reações de geopolimerização avançam (PARK; POUR-GHAZ, 2018).

Figura 4.15 – Imagens de microscópio óptico



Geopolímeros (a) G10-45; (b) G10-70; (c) G15-70, em área de aproximadamente 2,5 mm x 2,5 mm. Fonte: O autor.

4.3.4.2 Eflorescência

Como abordado anteriormente, a proporção de álcali também possui influência na durabilidade das matrizes, já que o Na^+ não reagido pode levar a problemas de eflorescências pela carbonatação e lixiviação destes íons. Durante o ensaio de absorção de água por capilaridade foi perceptível visualmente a presença de eflorescências em todas as misturas (Figura 4.16), e que se apresentaram de forma mais intensa com o aumento da relação NaOH/Precursor.

A lixiviação do sódio não reagido provocou degradações visíveis nas superfícies das matrizes, e podem indicar que as razões molares teóricas não correspondem à realidade visto que tal comportamento é típico para sistemas $\text{N/A} > 1$ (KANI; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012). Neste caso, a solução primária seria a redução do teor de NaOH na mistura. Como exemplo, para manter a relação W/P em 0,70 com uma concentração desejada de 8mol/L, a razão NaOH/P reduziria de 0,31 para 0,24 (que é o teor referente ao G10-55).

Figura 4.16 – Degradação da matriz por eflorescência



Fonte: O autor.

Outra possibilidade é que o teor N/A seja ideal, mas o ambiente de dissolução não tenha sido adequado, logo adicionar mais água favoreceria as reações por mais tempo. Manter a relação NaOH/P e aumentar o teor W/P, reduzindo a concentração desejada de 10 mol/L para 8 mol/L, implicaria em um fator W/P de 0,89 e tornaria o processo produtivo inviável pela consistência da argamassa e pela porosidade da matriz formada, que também permitiria maior ação dos agentes agressivos. Nesse caso, uma solução seria o incremento de fontes de sílica solúvel, pois permitem a formação de um geopolímero mais denso e com uma rede de poros mais tortuosa, reduzindo a lixiviação, sem necessidade de balanceamento de carga alcalina adicional (LONGHI et al., 2021).

4.3.4.3 Análises FTIR

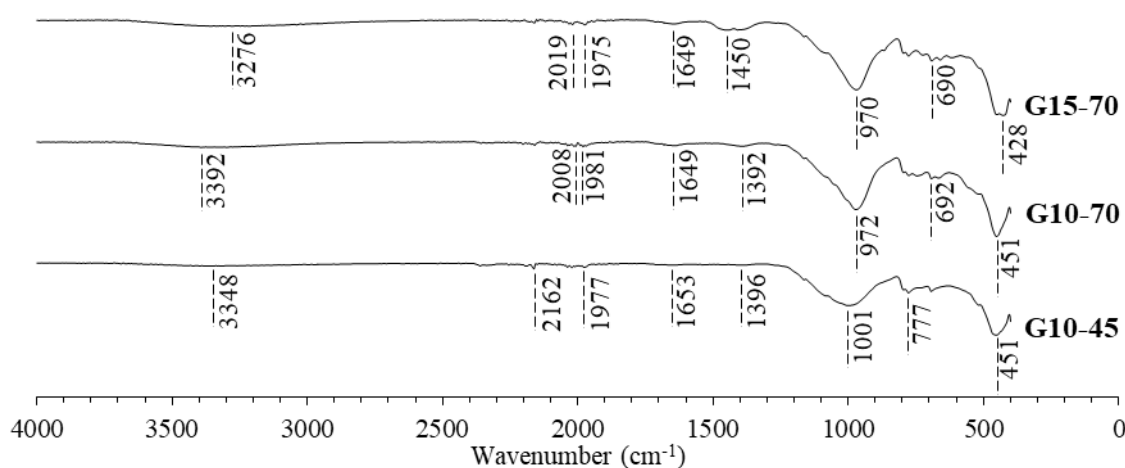
Os resultados da análise no espectro do infravermelho são apresentados para os geopolímeros G10-45, G10-70 e G15-70. Na Figura 4.17 destacaram-se os vales mais intensos nos intervalos típicos de: 0-600 cm^{-1} , 600-800 cm^{-1} , 800-1300 cm^{-1} , 1300-1500 cm^{-1} , 1500-1800 cm^{-1} , 1800-2000 cm^{-1} , 2000-2500 cm^{-1} e 2500-4000 cm^{-1} .

É possível observar que os picos de maior intensidade se encontraram entre 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , sendo as faixas 420-500 cm^{-1} e 920-1250 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico de ligações Si-O-T (onde T é igual a Si ou Al), devido a reorganização do SiO_4 e AlO_4 durante a formação de geopolímeros (BOŠKOVIĆ et al., 2019).

O deslocamento da banda referente às ligações Si-O-T para menor número de onda indica que maiores teores de Al de ambientes não tetraédricos foram convertidos para

ambientes tetraédricos ligados a Si na estrutura geopolimérica (ZHANG et al., 2012). Por outro lado, esse desvio para menores números de ondas também se relaciona com o aumento do teor de metais alcalinos, cujo excesso altera o balanceamento das cargas na estrutura do geopolímero, reduzindo a força vibracional das unidades tetraédricas e aumentando a despolimerização do silicato (LEE; DEVENTER, 2003).

Figura 4.17 – Análise FTIR dos geopolímeros



Fonte: O autor.

Assim, é possível notar que o maior número de onda e menor intensidade dos picos de G10-45 nesta região (451cm^{-1} e 1001cm^{-1}), sugerem a menor geopolimerização dessa matriz, e que a redução do número de onda do G10-70 para 972cm^{-1} e sua maior intensidade demonstra melhores dissoluções e reações das espécies Al^{3+} em sítios tetraédricos (GUO et al., 2015). Como esperado, o incremento do teor de NaOH no G15-70 desviou o número de onda para 428cm^{-1} e 970cm^{-1} , sugerindo maiores teores de Al ligados, porém com a formação do gel prejudicada, como corroborado pelos ensaios mecânicos.

Os picos observados próximos a 879cm^{-1} e 1400cm^{-1} são indicativos da vibração de estiramento assimétrico da ligação O-C-O, indicando a presença de carbonatos (LIU et al., 2020; MENDES et al., 2022b). Estes picos ficaram mais evidentes no G15-70, cujo teor de NaOH é superior, e ratificaram as maiores eflorescências encontradas para os geopolímeros com maiores teores de N/A.

Bandas próximas a 1650cm^{-1} são atribuídas a vibrações de flexão H-O-H e são comuns às estruturas com redes de aluminossilicato. 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; PERDIKATSIS, 2010). As intensidades destes picos mostraram que os geopolímeros de maior teor de NaOH continham mais água, o que também pode estar associado à quantidade de gel formado, visto a presença de água ligada quimicamente à sua estrutura.

Entre 480 cm^{-1} e 900 cm^{-1} foram observados diversos picos de menor intensidade, assim como entre 1800 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} . Bandas localizadas entre 440 cm^{-1} e 585 cm^{-1} já foram correlacionadas ao estiramento das ligações Fe-O dos compostos de ferro na lama vermelha, e à vibrações de flexão de ligações Si-O/Al-O e Si-O-Al (KAYA; SOYER-UZUN, 2016b). Os picos característicos da sodalita ocorrem em aproximadamente $660, 710$ e 730 cm^{-1} e para cancrinita em aproximadamente $575, 620, 690$ e 770 cm^{-1} (BARNES; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999).

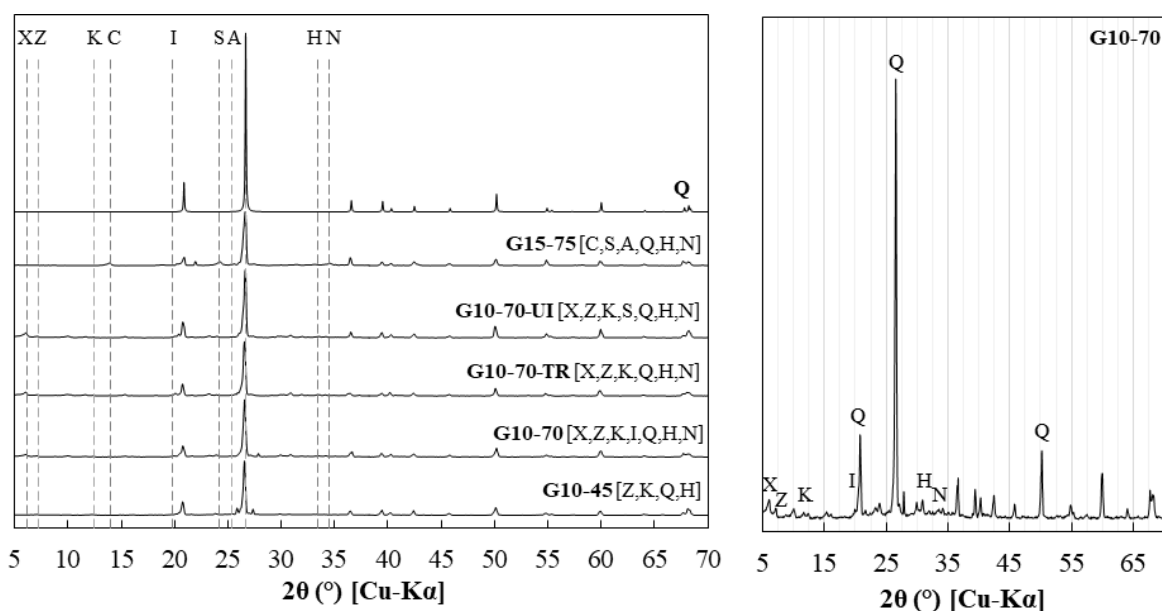
Nestas faixas também se verificam as vibrações de estiramento simétrico de Si-O-T ($550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ e $760\text{--}770\text{ cm}^{-1}$), vibrações de flexão Si-OH (aproximadamente 870 cm^{-1}) (YE et al., 2014), e vibrações de estiramento simétrico das ligações Al-O em 698 cm^{-1} , correspondentes à formação de novas estruturas cíclicas Al-O-Si após o processo de geopolimerização (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2020). As bandas localizadas em torno de 794 cm^{-1} e 778 cm^{-1} são atribuídas à vibrações de flexão de ligações como O-Al-O, O-Si-O, e Si-O-Si (BOŠKOVIĆ et al., 2019; MENDES et al., 2022b), e podem se relacionar, por exemplo, a presença de quartzo na matriz.

4.3.4.4 Análises de DRX

A Figura 4.18(a) contém os difratogramas de raios X para alguns dos geopolímeros produzidos, de modo que se observou o efeito do teor W/P, do tratamento termoquímico do metacaulim, da temperatura da água e da concentração de NaOH na composição mineralógica. Os picos intensos de quartzo são claramente observados quando comparados ao padrão (Q), e decorrem primordialmente do teor de areia na mistura das argamassas. Enquanto isso, regiões amorfas posicionadas próximas aos 28° indicaram a presença de geopolímero amorfo (KAYA-ÖZKIPER; UZUN; SOYER-UZUN, 2021).

Na Figura 4.18(a) também se destacaram os posicionamentos dos picos primários das fases cristalinas identificadas, e que são apresentadas entre colchetes em frente à identificação de cada curva. A composição do gel formado na álcali-ativação de materiais com baixos teores de cálcio por NaOH é do tipo $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, cuja estrutura tridimensional caracteriza-se como um pseudo-zeólito (PALOMO et al., 2014; PROVIS et al., 2014b), portanto, era esperada a presença de fases do tipo zeólita A ou X (KRÓL; ROŽEK; MOZGAWA, 2017).

Figura 4.18 – Composição mineralógica dos geopolímeros



(a) DRX do padrão de quartzo e dos geopolímeros selecionados, com destaques para os picos primários das fases identificadas e descrita nos colchetes de cada identificação;(b) DRX do G10-70 isolado. [A – Anatase (ICSD 200392), C – Cancrinita (ICSD 088916), H – Hematita (ICSD 201099), I – Ilita (ICSD 090144), K – Caulinita (ICSD 080082), N – Carbonato de sódio (ICSD 080997), Q – Quartzo (ICSD 027832), S – Sodalita (ICSD 410158), X – Zeólita X (ICSD 020731), Z – Zeólita A (ICSD 044530)]. Fonte: O autor.

A pequena intensidade referente à formação das fases zeolíticas no G10-45, e sua composição mineralógica semelhante à dos precursores, sugerem o menor grau das reações de geopolimerização na matriz. No DRX do G10-70 (Figura 4.18 (b)), encontraram-se picos das fases reportadas para os materiais precursores (como ilita, caulinita, hematita e quartzo) e também picos característicos dos compostos decorrentes da álcali-ativação (como zeólitas A, zeólita X e carbonato de sódio).

As fases cristalinas identificadas para os geopolímeros com água gelada e tratamento termoquímico foram semelhantes à matriz de referência. Ao aumentar o teor de NaOH para o mesmo teor W/P (G15-70), foram identificadas fases sodalita e cancrinita,

decorrente da maior interação do CO₂ em sistemas com maior alcalinidade, gerando tais fases de carbonatos de sódio aluminossilicatos (KE et al., 2015).

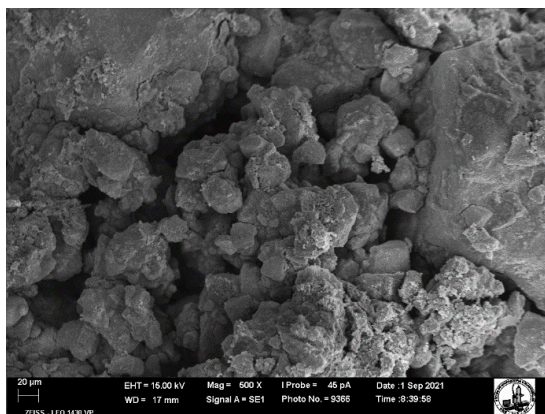
4.3.4.5 Análises de microscopia eletrônica (MEV)

Por meio das imagens de microscopia eletrônica foi possível observar a estrutura porosa do G10-45 (Figura 4.19 (a)) cuja baixa presença de partículas globulares (Figura 4.19 (b)) associadas aos nanocristais geopoliméricos não foi capaz de aglomerar as maiores partículas de forma eficiente, indicando que possivelmente a quantidade de N-A-S-H formado foi insatisfatória. Tal constatação vai ao encontro dos resultados obtidos pelos ensaios abordados anteriormente, visto as menores resistências, maiores absorções, menor intensidade de banda referente à formação do gel no FTIR e deslocamento ao vermelho, e baixa intensidade dos picos de zeólita no DRX.

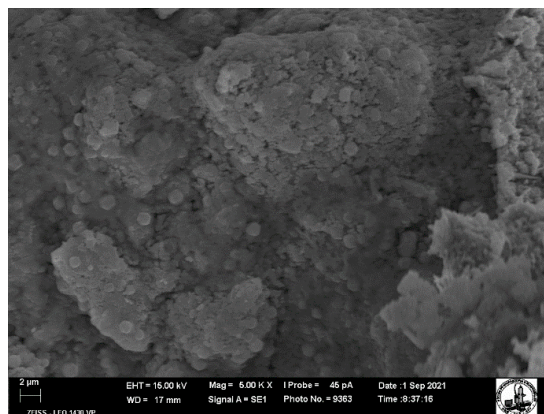
Pela Figura 4.19 (c) é possível verificar a maior homogeneidade da matriz formada no G10-70. Na Figura 4.19 (d) se observa o processo de carbonatação em estágio inicial para o G10-70, visto a presença de pequenos cristais em forma de agulha associados ao carbonato de sódio formado (NIKOLOV; ROSTOVSKY; NUGTEREN, 2017). Esse comportamento é notado mais claramente para o G15-70, cujo alto teor de NaOH favorece a carbonatação da superfície mais rapidamente.

A Figura 4.19 (g) permite constatar a estrutura porosa e carbonatada do G10-70-TR, além disso, a morfologia observada na Figura 4.19 (h) é típica de zeólitas com partículas globulares, porém não conectadas (LONGHI et al., 2022). Tal morfologia sugere que o tratamento termoquímico favorece a conversão do gel para a microestrutura granular, e embora apresente boa dissolução das espécies e formação de N-A-S-H, a redução da ligação entre os grãos devido sua conformação, favorece a despolimerização e afeta diretamente a resistência do material. Este comportamento foi observado uma vez que o pico de zeólita X no DRX para a matriz G10-70-TR foi ligeiramente mais intenso que na matriz G10-70, mas as resistências obtidas chegam a ser aproximadamente 70 % inferiores.

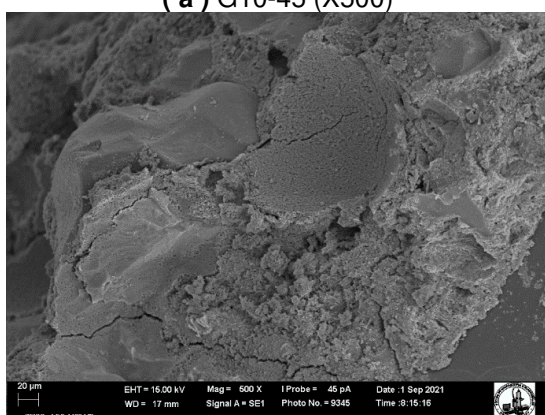
Figura 4.19 – Microscopia eletrônica dos geopolímeros



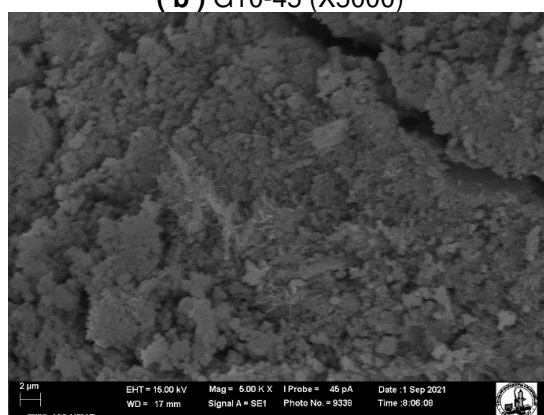
(a) G10-45 (X500)



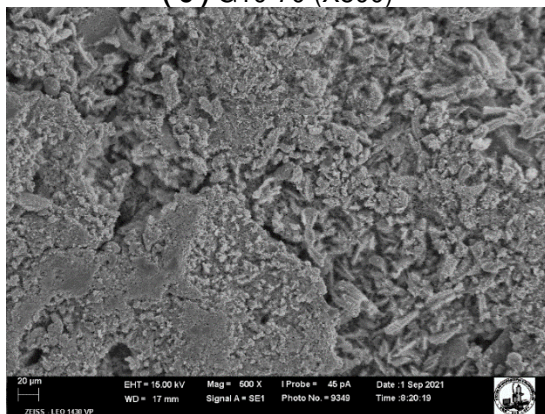
(b) G10-45 (X5000)



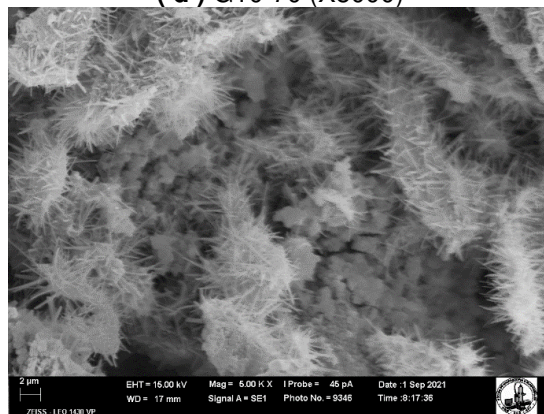
(c) G10-70 (X500)



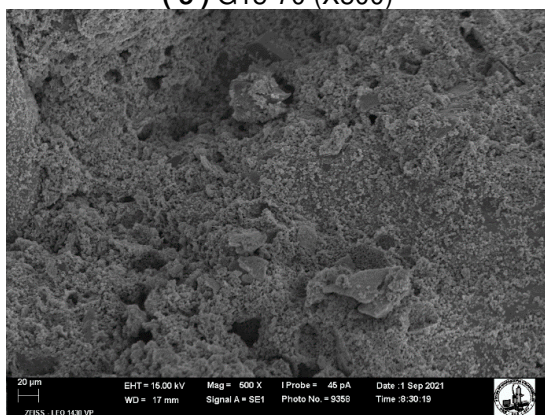
(d) G10-70 (X5000)



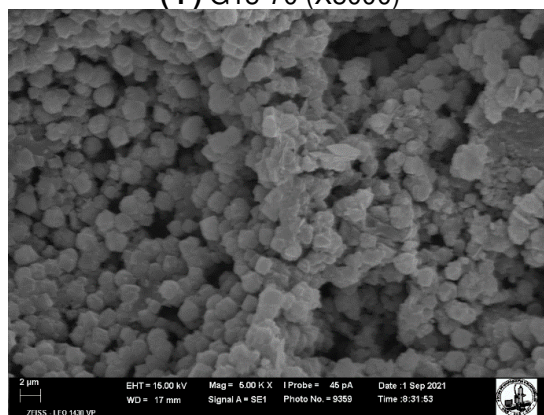
(e) G15-70 (X500)



(f) G15-70 (X5000)



(g) G10-70-TR (X500)



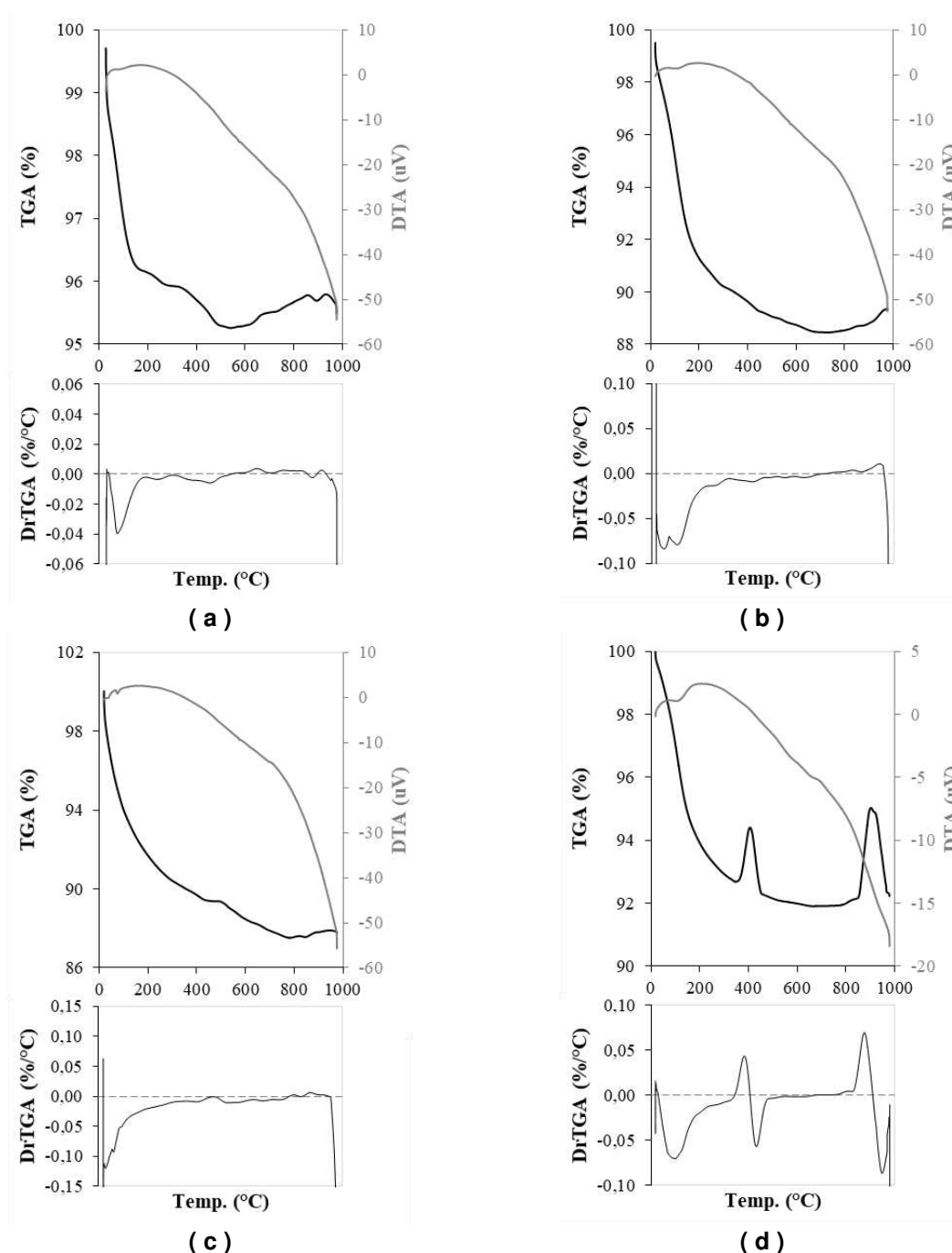
(h) G10-70-TR (X5000)

Fonte: O autor.

4.3.4.6 Análises termogravimétricas das matrizes

Os ensaios termogravimétricos conduzidos com os materiais precursores já indicavam eventos concomitantes relacionados às transformações cristalográficas de seus minerais. Padrões semelhantes são observados nos geopolímeros formados (Figura 4.20), cujas curvas de DTA apresentam o comportamento típico de decomposição da amostra predominante.

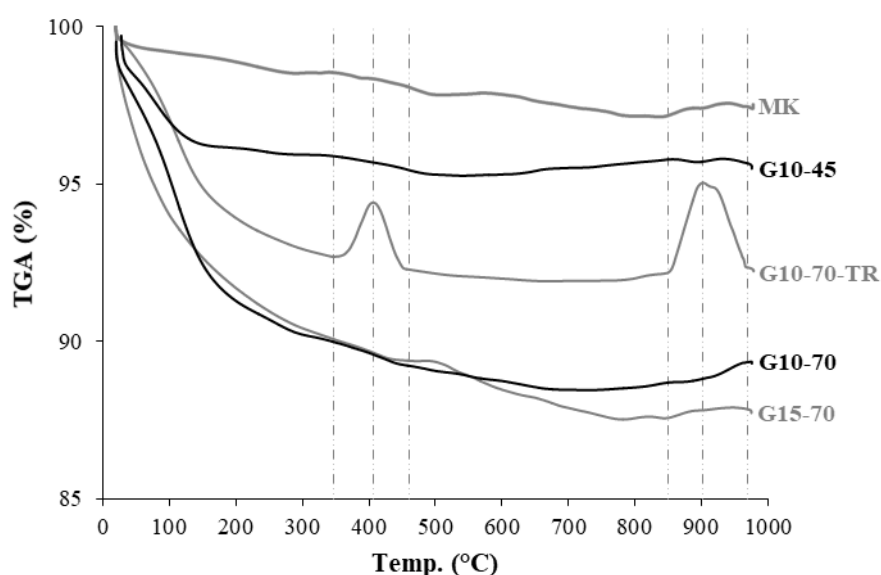
Figura 4.20 – Análise termogravimétrica dos geopolímeros



Análise termogravimétrica dos geopolímeros (a) G10-45; (b) G10-70; (c) G15-70 e (d) G10-70-TR.
Fonte: O autor.

As análises de TGA/DTA das matrizes G10-45, G10-70, G15-70 e G10-70-TR, indicaram processos de desidratação, decomposição e cristalização na faixa de temperatura ensaiada. Como o precursor é composto em sua maior parte por metacaulim, a maior proximidade das curvas de TGA dos geopolímeros com este material podem sugerir a menor intensidade das reações de geopolimerização (Figura 4.21).

Figura 4.21 – Sobreposição das curvas de TGA dos geopolímeros e do metacaulim



Fonte: O autor.

O geopolímero G10-70-TR apresentou uma perda de massa de 7,3 % aos 347 °C a partir do qual começou a ganhar massa até 406 °C onde atingiu o primeiro pico (recuperando até 1,7 % da massa perdida). Logo em seguida, o material voltou a perder massa até atingir a perda máxima de 8,1 % aos 664 °C, e um novo pico de recuperação de massa que se intensificou dos 850 °C aos 902 °C, cujo ganho relativo à perda máxima é de 3,1 %. Apesar dos picos intensos de ganhos de massa, observou-se que estes se dissiparam logo em seguida mantendo o comportamento parabólico semelhante aos demais materiais.

As faixas de temperatura em que ocorreram os maiores picos de ganho de massa no G10-70-TR são compatíveis com os intervalos de ganho de massa do metacaulim industrial. Como os demais geopolímeros não apresentaram essa forte interação por volta dos 350 °C e 900 °C, o comportamento apresentado pelo G10-70-TR foi atribuído

ao tratamento termoquímico do metacaulim, e pode se relacionar às alterações tanto do precursor como do ativador após a calcinação.

As curvas das derivadas de TGA (DrTGA) evidenciam que a perda de massa ocorre mais intensamente até os 300 °C, e progridem até uma perda de massa máxima na faixa entre 500 °C e 800 °C, a partir da qual são registradas recuperação de massa para todos os geopolímeros. A Tabela 4.6 apresenta os pontos de máxima perda de massa (MWL), máxima recuperação de massa (MWR) após atingir a MWL, e perda de massa total no fim do ensaio (TWL).

Tabela 4.6 – Diferenças de massa com o aquecimento pelo TGA

ID.	MWL		MWR		TWL	
	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%
G10-45	540	4,5	932	0,5	976	4,1
G10-70	727	11,1	975	0,9	976	10,2
G15-70	782	12,5	948	0,4	975	12,2
G10-70-TR	664	8,1	902	3,1	979	7,7

*MWL (*maximum weight loss*) – Máxima perda de massa; MWR (*maximum weight recovery*) – Máxima recuperação de massa relativa à MWL ; TWL (*total weight loss*) – Perda de massa total no fim do ensaio.

Fonte: O autor.

Até os 400 °C, as perdas de massas em zeólitas são mais intensas e usualmente correspondem a mais 80 % da perda total. Estas decorrem da perda de água livre (nos primeiros 100 °C) e da água fisicamente ligada às camadas internas. Em maiores temperaturas, como 600 °C e 700 °C, a perda se dá principalmente pela desidratação da água zeolítica, ou seja, da água quimicamente ligada (RAMACHANDRAN et al., 2002). Com isso, é possível correlacionar a massa perdida à formação dos géis N-A-S-H decorrente da geopolimerização. Além disso, na faixa dos 350 °C a 800 °C também ocorre a decomposição de fases com elevado teor de carbono (BERNAL et al., 2013; DONG; WANG; ZHANG, 2014).

Aos 100 °C foi possível constatar a perda de massa de aproximadamente 3 % para o G10-45, 4,8 % para o G10-70 e 6 % para o G15-70, e que correspondem a 67 %, 43 % e 48 % da perda máxima, respectivamente. Essa perda é associada à evaporação da água livre e umidade nos geopolímeros ensaiados (NATH et al., 2016).

Park e Pour-Ghaz (2018) constataram que o aumento da relação NaOH/Precursor (N/P) conduzem à maior dissolução de sílica e, conseqüente, à redução de sílica hidroxilada disponível. Como a sílica não reagida retém fisicamente maiores

quantidades de água na estrutura da matriz, os maiores teores N/P conduzem maiores perdas de água aos 100 °C.

Além disso, avaliando as curvas de DrTGA correlacionadas à presença de sílica pura, os autores notaram o deslocamento do pico mais intenso de perda de massa para temperaturas inferiores com o aumento de N/P, mostrando a presença de menor quantidade de água fisicamente ligada (ou menor quantidade de superfície de sílica hidroxilada) nas matrizes com maior N/P. Tal comportamento também pode ser observado na Figura 4.20(b–c), para o qual o fator de W/P é igual.

Como o cálculo de água adicionada levou em consideração a reação do ativador, a maior quantidade de água livre na matriz G15-70 em relação ao G10-70 está possivelmente relacionada à dissolução de maiores teores de sílica devido ao aumento da concentração. Já o G10-45, embora possua menor perda absoluta e menor N/P, apresentou maior perda relativa à perda de massa total, de modo que a má formação do gel, corroborada pelos ensaios mecânicos e de absorção, implicam em menores teores de água quimicamente ligadas à matriz, o que torna a maior parcela de água contida em forma de água livre ou ligada fisicamente (pela presença de sílica não reagida). Assim, o valor absoluto menor se deve principalmente pela baixa disponibilidade de água decorrente da redução do fator W/P.

É interessante notar que, embora tenha o mesmo teor N/P do G10-70, o G10-70-TR apresentou perda de massa de aproximadamente 3 % aos 100 °C. A semelhança com o G10-45, mesmo para a maior quantidade de água adicionada na mistura, indica que embora o tratamento térmico do metacaulim à 650 °C tenha melhorado um pouco a reatividade do material, a calcinação conjunta ao NaOH não foi benéfica e possivelmente alterou a quantidade de sílica disponível.

Após a retirada da água livre, o material continua perdendo massa, principalmente pela água ligada fisicamente às partículas. Foi possível constatar que o decréscimo da massa até os 300 °C para os G10-45, G10-70, G15-70 e G10-70-TR corresponderam a 3,8 %, 9,3 %, 9,6 % e 7,1 %, e que correspondem a aproximadamente 84,9 %, 84,1 %, 76,8 %, e 87,3 %, da MWL, respectivamente, como abordado por Ramachandran *et al.*(2002).

Da Tabela 4.6 observou-se que os geopolímeros G10-45 e G10-70-TR apresentaram a MWL na faixa 500-700 °C, enquanto o G10-70 e G15-70 apresentaram MWL na faixa 700-800 °C. Quando relacionada à decomposição das zeólitas por desidratação, menores temperaturas para a MWL sugerem má formação dos géis, visto que a água quimicamente ligada foi retirada mais rapidamente, porém, quando relacionada à presença de carbonatos, menores temperaturas sugerem menor carbonatação da matriz.

Assim, baseado nos ensaios anteriores (mecânicos, de absorção de água, DRX, FTIR, MEV), é possível atribuir as menores perdas de massa do G10-45 e do G10-70-TR após os 500 °C à má formação dos géis N-A-S-H e a maior perda de massa do G15-70 à presença de carbonatos, visto que os melhores desempenhos para o G10-70 indicam a formação de uma matriz mais compacta e estável.

4.4 Conclusões

Neste estudo foram produzidos geopolímeros à base de metacaulim com substituição parcial de lama vermelha, utilizando a metodologia de mistura one-part, de modo a avaliar o efeito da razão água/precursor nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compósitos, bem como o efeito da ativação termoquímica do metacaulim, da temperatura da água, e do aumento da concentração de ativador na produção das matrizes. As conclusões foram:

- As composições químicas dos precursores permitiram suas utilizações na produção de argamassas geopoliméricas. A álcali ativação da lama vermelha foi viabilizada com o tratamento térmico aos 800 °C, comprovada pela alteração de fases cristalinas em fases amorfas e pelo aumento de sua atividade pozolânica;
- O traço adotado associada à teores de água/precursor a partir de 0,70, apresentou boas características de empacotamento entre partículas, com boa trabalhabilidade;
- O aumento do teor Água/Precursor mantendo a concentração de solução desejada, implicou em maiores fluências e temperaturas de mistura, decorrente do acréscimo inevitável do teor NaOH/Precursor;

- As argamassas de menor teor de água apresentaram estrutura mais porosa e formação insatisfatória do gel N-A-S-H, conduzindo a menores resistências e prejudicando a progressão de resistência sob condições intempéricas;
- A melhor associação entre resultados do estado fresco, ensaios de absorção de água e resistência foi encontrada para a razão água/precursor 0,70;
- A progressão de resistência mesmo sob condições intempéricas podem se relacionar às condições de maior agressividade (secagem em estufa e absorção de água por capilaridade e imersão) que podem favorecer a formação de géis do tipo N-A-S-H;
- A utilização de água gelada não influenciou significativamente nas propriedades dos compostos produzidos. O tratamento termoquímico do metacaulim foi prejudicial às argamassas, provavelmente devido à conformação globular sem contatos do gel N-A-S-H.
- O aumento da concentração de NaOH prejudicou as características físicas e mecânicas ensaiadas. Possivelmente o excesso de álcalis alterou a estabilidade química e estrutural do gel, fomentando reações de despolimerização e a forte presença de carbonatos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da revisão bibliográfica realizada constatou-se o empenho da comunidade científica em desenvolver e divulgar as bases do conhecimento acerca dos materiais álcali-ativados. Notou-se o grande potencial desses aglomerantes em se assemelhar ou superar, com menor impacto ambiental associado, os desempenhos de resistência e durabilidade dos compósitos de cimento Portland, e com ampla utilização de subprodutos industriais em sua produção.

As argamassas geopoliméricas produzidas à base de metacaulim com a variação dos teores de areia ofereceram resultados muito semelhantes aos usuais de argamassas mistas de cimento, cal e areia. Além disso, indicaram que as adições de areia nos teores estudados tendem a colaborar para a formação de um compósito mais compacto e menos poroso, e conseqüentemente, com melhores desempenhos mecânicos. Como exemplo, aos 28 dias o traço 1:2 (metacaulim:areia), em massa, exibiu índice de vazios de 22,0 %, absorção de água de 12,3 %, densidade aparente de 2,01 g/cm³, resistência à tração na flexão de 4,7 MPa e à compressão axial de 7,4 MPa.

As argamassas desenvolvidas na metodologia *one-part* se apresentaram potencialmente promissoras visto as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais obtidas. A necessidade da etapa de cura térmica ainda é um limitante às suas aplicações em obras usuais, mas pode otimizar os procedimentos nas indústrias de elementos pré-moldados.

Para a argamassa com 0,70 de água/precursor, por exemplo, obteve-se aos 28 dias até 19 MPa de resistência à compressão (após condições de intemperismo por capilaridade de água, carbonatação e imersão em água) e 21 % de absorção de água por imersão. Para blocos estruturais com agregado normal, a ABNT NBR 6136 (2016b) apresenta como requisitos a resistência à compressão mínima aos 28 dias de 8 MPa, e a absorção por imersão máxima de 8%. Assim, as argamassas geopoliméricas *one-part* produzidas podem ser aprimoradas para apresentar menores porosidades, e adequarem-se às normas vigentes.

Nesse sentido o estudo proposto para o desenvolvimento de compósitos geopoliméricos, à base de metacaulim e lama vermelha, utilizando a metodologia de

mistura *one-part*, cumpre o objetivo de buscar alternativas práticas e seguras para a reutilização do rejeito da indústria do alumínio, e investiga potenciais substitutos do cimento Portland como aglomerante na produção de pastas e argamassas.

Quanto à variabilidade de materiais e comportamentos demonstrados na bibliografia, ainda se faz necessário compreender quais as melhores condições de processamento das matérias-primas, dos parâmetros de dosagem, mistura e cura para obter a matriz geopolimérica com as características desejáveis. Como sugestões de trabalhos futuros, para o desenvolvimento de materiais álcali-ativados *one-part* à base de metacaulim e lama vermelha, podem-se:

- i. incorporar materiais ricos em cálcio buscando a implementação da cura ambiente;
- ii. aumentar o teor de sílica buscando reduzir os problemas referentes à carbonatação da matriz ;
- iii. aumentar a energia de compactação para produzir materiais com baixo teor de água;
- iv. modificar os teores de lama vermelha, metacaulim e areia para obter uma granulometria de ajuste para menores valores de módulo de distribuição, no modelo matemático de Andreasen modificado;
- v. e substituir o NaOH por ativadores alternativos, produzidos a partir de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLLAHNEJAD, Z. et al. Development of One-Part Alkali-Activated Ceramic/Slag Binders Containing Recycled Ceramic Aggregates. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 2, p. 04018386, fev. 2019.
- AGBENYEGAH, G. et al. Adsorption of HF on gibbsite calcined at various temperatures: A solid-state NMR study of low-level fluorinated systems. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, n. November 2020, p. 110355, 2022.
- ALAM, S.; DAS, S. K.; RAO, B. H. Strength and durability characteristic of alkali activated GGBS stabilized red mud as geo-material. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 932–942, jun. 2019.
- ALI, A. A.; AHMED, I. S.; ELFIKY, E. M. Auto-combustion Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles (α -Fe₂O₃) for Removal of Lead Ions from Aqueous Solution. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 1, p. 384–396, 2021.
- ALNAHHAL, M. F.; KIM, T.; HAJIMOHAMMADI, A. Waste-derived activators for alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, n. February, p. 103980, 2021.
- ALONSO, M. M. et al. Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of strength, radiology and leaching behaviour. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, p. 103384, nov. 2019.
- ANDRADE, I. K. R. et al. **Influence of the Sand Content on the Physical and Mechanical Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Mortars**. (M. Zhang et al., Eds.) Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022. **Anais...Cham: Springer International Publishing**, 2022
- ARNOULT, M. et al. How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 495, n. January, p. 59–66, 2018.
- ASCENSÃO, G. et al. Redmud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 23–30, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado**. Rio de Janeiro, 2005b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15259: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade**. Rio de Janeiro, 2005c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.**Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência.**Rio de Janeiro, 2016a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6136: Blocos vazados de concreto simples para alvenaria - Requisitos.**Rio de Janeiro, 2016b.

AUTEF, A. et al. Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 366, n. 1, p. 13–21, 2013.

BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, J.; GERSON, A. R. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, n. 3, p. 303–319, 1999.

BARSOUM, M. W.; GANGULY, A.; HUG, G. Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3788–3796, 2006.

BATISTA, R. P. et al. Silica Fume as Precursor in the Development of Sustainable and High-Performance MK-Based Alkali-Activated Materials Reinforced With Short PVA Fibers. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 1–15, 7 maio 2019.

BERNAL, S. A. et al. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, n. 1, p. 99–108, 2012.

BERNAL, S. A. et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 127–144, 2013.

BILONDI, M. P.; TOUFIGH, M. M.; TOUFIGH, V. Using calcium carbide residue as an alkaline activator for glass powder–clay geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 417–428, set. 2018.

BOŠKOVIĆ, I. et al. Characterization of red mud/metakaolin-based geopolymers as modified by Ca(OH)₂. **Materiali in tehnologije**, v. 53, n. 3, p. 341–348, 2019.

BUCHWALD, A. et al. Geopolymeric binders with different fine fillers - Phase transformations at high temperatures. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 2, p. 190–195, 2009.

BURCIAGA-DÍAZ, O. et al. Effect of waste glass incorporation on the properties of geopolymers formulated with low purity metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, n. November 2019, p. 103492, mar. 2020.

CHOO, H. et al. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 21–28, 2016.

CLAUSI, M. et al. Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of

fly ash and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 212–223, 2018.

COLLAZO, A. et al. Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel prior painting. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 4, p. 351–358, 2005.

CRISTELO, N. et al. Stabilisation of construction and demolition waste with a high fines content using alkali activated fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 26–39, 2018.

CWIRZEN, A. et al. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 53–62, 2014.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them. U.S. Patent**, 1982.

DAVIDOVITS, J. Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements. **American Concrete Institute (ACI)**, v. 9, n. December 1987, p. 23–29, 1987.

DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. **First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, p. 131–149, 1994.

DIAS, D. P.; DE ANDRADE SILVA, F. Effect of Na₂O/SiO₂ and K₂O/SiO₂ mass ratios on the compressive strength of non-silicate metakaolin geopolymeric mortars. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, 2019.

DIMAS, D. D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PANIAS, D. Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 30, n. 3, p. 211–239, 2009.

DODOO-ARHIN, D. et al. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, n. December 2016, p. 45–55, 2017.

DONG, J.; WANG, L.; ZHANG, T. Study on the strength development, hydration process and carbonation process of NaOH-activated Pisha Sandstone. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 154–162, 2014.

DONG, M.; ELCHALAKANI, M.; KARRECH, A. Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117611, mar. 2020.

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

ECRA. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead, Revision 2017. **European Cement Research Academy**, n. March, 2017.

FABBRI, B.; GUALTIERI, S.; LEONARDI, C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 73, n. 1, p. 2–10, 2013.

FARHAN, K. Z.; JOHARI, M. A. M.; DEMIRBOG, R. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120276, 2020.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1200–1209, 2017.

FORT, J. et al. Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 714–725, 2018.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. Boston, MA: Springer US, 1994.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 175–184, 2016.

GOŁASZEWSKA, M. et al. Assessment of the Impact of Inaccuracy and Variability of Material and Selected Technological Factors on Physical and Mechanical Properties of Fresh Masonry Mortars and Plasters. **Materials (Basel)**, v. 13(6) 1382, p. 1–29, 2020.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 60–79, 2011.

GRANIZO, M. L.; BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A. Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 24, p. 6309–6315, 2000.

GUO, Y. et al. Preparation of red mud/metakaolin geopolymer and research on its hydration mechanism. In: **Energy, Environmental & Sustainable Ecosystem Development**. [s.l.: s.n.]. p. 1–12.

HAJJAJI, W. et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, v. 52, p. 648–654, 2013.

HE, J. et al. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 80–91, 2012.

HOU, L.; LI, J.; LU, Z. Effect of Na / Al on formation , structures and properties of metakaolin based Na-geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 250–258, 2019.

HU, W. et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 799–806, 2018.

HU, Y. et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 398–407, mar. 2019.

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, n. 24, p. 1256–1264, 2018.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Opportunities for use of bauxite residue in special cements**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2020/03/16/opportunities_for_use_of_bauxite_residue_in_special_cements_2020.pdf>.

JACKSON, M. D. et al. Extreme durability in ancient Roman concretes. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 97, n. 5, p. 22–28, 2018.

JIA, Y.; NI, J.; FANG, F. Thermal decomposition of ferrous oxalate nanowires to porous nanowire-like α -Fe₂O₃ with a good gas-sensing properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 125, n. December 2020, p. 105650, 2021.

KALINKIN, A. M. et al. Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium iron-rich fly ash. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 41, n. 1, p. 2–11, 2022.

KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 25–33, jan. 2012.

KAYA-ÖZKIPER, K.; UZUN, A.; SOYER-UZUN, S. Red mud- and metakaolin-based geopolymers for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue: Towards self-cleaning construction materials. **Journal of cleaner production**, v. 288, p. 125120, 2021.

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, p. 7406–7413, 2016a.

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, p. 7406–7413, 2016b.

KAZE, R. C. et al. Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 849–859, out. 2018.

KE, X. et al. 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.

KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, p. 483–498, fev. 2019.

KHATER, H. M. Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials. **International Journal of Advanced Structural Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1–10, 2013.

KOUTNÍK, P. et al. Low viscosity metakaolinite based geopolymer binders. **Construction and Building Materials**, v. 230, 2020.

KRÓL, M.; ROŽEK, P.; MOZGAWA, W. Synthesis of the Sodalite by Geopolymerization Process Using Coal Fly Ash. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 6, p. 2611–2617, 7 nov. 2017.

KUENZEL, C. et al. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, 2014.

KÜHL, H. **Slag cement and process of making the same. U.S. Patent**, 1908.

LEE, W. K. W.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. n. 7, p. 8726–8734, 2003.

LEMOUGNA, P. N. et al. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 564–573, jan. 2017.

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, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LI, X. et al. Deterioration in the microstructure of metakaolin-based geopolymers in marine environment. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2747–2752, 2019.

LIU, J. et al. Effects of Na/Al ratio on mechanical properties and microstructure of red mud-coal metakaolin geopolymer. **Construction & building materials**, v. 263, p. 120653, 2020.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, p. 107671, 2020.

LONGHI, M. A. et al. Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 144, n. March, 2021.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2212–2229, 2022.

LU, J. X.; POON, C. S. Use of waste glass in alkali activated cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 399–407, 2018.

LUUKKONEN, T. et al. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. October 2017, p. 21–34, 2018.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p. 63–68, jan. 1989.

MA, C. et al. Clean and low-alkalinity one-part geopolymeric cement: Effects of sodium sulfate on microstructure and properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119279, abr. 2020.

MANJUNATH, R. et al. Studies on development of high performance, self-compacting alkali activated slag concrete mixes using industrial wastes. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 133–147, fev. 2019.

MARVILA, M. T. et al. Rheological and the Fresh State Properties of Alkali-Activated Mortars by Blast Furnace Slag. **Materials**, v. 14, n. 8, p. 2069, 20 abr. 2021.

MENDES, B. et al. Assessment of mechanical and microstructural properties of geopolymers produced from metakaolin, silica fume, and red mud. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 18, n. 1, p. 262–274, 2020.

MENDES, B. et al. **Mechanical and Microstructural Evaluation of Eco-Friendly Geopolymer Produced from Chamotte and Waste Glass**. (M. Zhang et al., Eds.) Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022. **Anais...Cham: Springer International Publishing**, 2022a

MENDES, B. C. et al. Application of eco-friendly alternative activators in alkali-activated materials: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 35, n. November 2020, 2021.

MENDES, B. C. et al. Evaluation of eco-efficient geopolymer using chamotte and waste glass-based alkaline solutions. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, n. December 2021, 2022b.

NATH, S. K. et al. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 758–765, maio 2016.

NIE, Q. et al. Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 905–911, 2016.

NIKOLOV, A.; ROSTOVSKY, I.; NUGTEREN, H. Geopolymer materials based on natural zeolite. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, n. August 2016, p. 198–205, 2017.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.

PACHECO-TORGAL, F. et al. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 400–405, 2012.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: New analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. 1–24, 2014.

PARK, S.; POUR-GHAZ, M. What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 360–370, 2018.

PEDRAZA, J. et al. On the road to net zero-emission cement: Integrated assessment

of mineral carbonation of cement kiln dust. **Chemical Engineering Journal**, v. 408, n. October 2020, 2021.

PINHEIRO, S. M. DE M. et al. Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation. **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 327–338, 2018.

POINOT, T. et al. Beneficial use of boiler ash in alkali-activated bricks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 1–10, jan. 2018.

POUHET, R.; CYR, M. Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 150–160, 2016.

PROVIS, J. L. et al. Demonstration Projects and Applications in Building and Civil Infrastructure. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014a. p. 309–338.

PROVIS, J. L. Introduction and Scope. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014a. p. 1–9.

PROVIS, J. L. et al. Binder Chemistry -- Low-Calcium Alkali-Activated Materials. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014b. p. 93–123.

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, 2014b.

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

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Binder Chemistry -- Blended Systems and Intermediate Ca Content. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 125–144.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 13

RAMACHANDRAN, V. S. et al. Supplementary Cementing Materials and Other Additions. In: **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. [s.l.] Elsevier, 2002. p. 293–353.

RASHAD, A. M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer-An overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 751–765, 2013.

RASHAD, A. M.; HASSAN, A. A.; ZEEDAN, S. R. An investigation on alkali-activated Egyptian metakaolin pastes blended with quartz powder subjected to elevated

- temperatures. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 366–376, 2016.
- RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement. **Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 60–66, 2011.
- RIVAS MERCURY, J. M. et al. Influence of the milling conditions on the thermal decomposition of Bayer gibbsite. **Powder Technology**, v. 362, p. 188–196, 2020.
- ROBAYO-SALAZAR, R. et al. 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, jul. 2018.
- ROCHA, T. DA S. et al. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na + and K +). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, jul. 2018.
- ROVNANÍK, P. et al. Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924–933, nov. 2018.
- SAMARAKOON, M. H. et al. Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 70–87, ago. 2019.
- SHAH, S. F. A. et al. Improvement of early strength of fly ash-slag based one-part alkali activated mortar. **Construction and Building Materials**, v. 246, p. 118533, 2020.
- SNEHAL, K.; DAS, B. B. Application of Andreassen and Modified Andreassen Model on Cementitious Mixture Design: A Review. In: [s.l: s.n.]. p. 729–750.
- TCHAKOUTÉ, H. K. et al. 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.
- THWE, E.; KHATIWADA, D.; GASPARATOS, A. Life cycle assessment of a cement plant in Naypyitaw, Myanmar. **Cleaner Environmental Systems**, v. 2, n. 28, p. 100007, 2021.
- 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, nov. 2018.
- 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.
- TUYAN, M.; ANDIÇ-ÇAKIR, Ö.; RAMYAR, K. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 242–252, fev. 2018.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2021 - Cement**. [s.l: s.n.].
- VAN DEVENTER, J. S. J. et al. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass**

Valorization, v. 1, n. 1, p. 145–155, 2010.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A. Studying different silica sources for preparation of alternative waterglass used in preparation of binary geopolymer binders from metakaolin/boiler slag. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116621, dez. 2019.

VINAI, R.; SOUTSOS, M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 45–56, fev. 2019.

WAN, Q. et al. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 115–122, 2017a.

WAN, Q. et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45–52, 2017b.

WANG, A. et al. Mechanism of thermal activation on granular coal gangue and its impact on the performance of cement mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 45, n. September 2021, p. 103616, 2022.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1–3, p. 1–6, 2005.

WU, Y. et al. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 930–949, nov. 2019.

YE, N. et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bayer red mud with thermal pretreatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1652–1660, 2014.

YE, N. et al. Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 70–78, 2016a.

YE, N. et al. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. **Construction and Building Materials**, v. 111, n. 1, p. 317–325, maio 2016b.

YE, N. et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 101, n. August, p. 123–130, 2017.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K.; PERDIKATIS, V. Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 10, p. 2715–2724, 2010.

ZHANG, G.; HE, J.; GAMBRELL, R. P. Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers. **Transportation Research Record**, n. 2167, p. 1–9, 2010.

ZHANG, H. Y.; LIU, J. C.; WU, B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 273, 2021.

ZHANG, R. et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 827–835, 2011.

ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23–33, 2012.

ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163–171, 2013.