



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
– MESTRADO/DOCTORADO –**

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO ALCALINA (NaOH) E RAZÃO  
DOS REAGENTES ALCALINOS ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) EM CONCRETO  
ÁLCALI-ATIVADO DE BASE METACAILIM**

*Por*

***José Anselmo da Silva Neto***

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para  
obtenção do grau de Mestre.*



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
– MESTRADO/DOCTORADO –**

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO ALCALINA (NaOH) E RAZÃO  
DOS REAGENTES ALCALINOS ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) EM CONCRETO  
ÁLCALI-ATIVADO DE BASE METACAULIM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

**José Anselmo da Silva Neto**

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo**

**João Pessoa – Paraíba**

**Dezembro de 2021**

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

5586i Silva Neto, José Anselmo da.  
Influência da concentração alcalina (NaOH) e razão  
dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) em concreto  
álcali-ativado de base metacaulim / José Anselmo da  
Silva Neto. - João Pessoa, 2021.  
159 f. : il.

Orientação: Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Concreto álcali-ativado. 2. Metacaulim. 3.  
Sustentabilidade. 4. Planejamento fatorial. 5. Método  
superfície de resposta. I. Azerêdo, Aline Figueirêdo  
Nóbrega de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 691.333(043)

**JOSÉ ANSELMO DA SILVA NETO**

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO ALCALINA (NaOH) E RAZÃO  
DOS REAGENTES ALCALINOS ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) EM CONCRETO  
ÁLCALI-ATIVADO DE BASE METACULIM**

Dissertação aprovada em 14/12/2021 como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo – UFCG

(Orientador)



Prof. Dr. Givanildo Alves de Azerêdo – UFPB

(Examinador Interno)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cecília Vieira da Nóbrega – UFRN

(Examinador Externo)



Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva – UFPB

(Examinador Externo)

A Deus e à minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e sabedoria para seguir sempre em frente. Obrigado por ser a minha força e o meu guia em todos os momentos. A ti, Senhor, toda Honra e Glória.

À minha família, em especial meus pais, José de Jesus e Doreane Guedes, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim, e não medirem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. São os verdadeiros heróis ocultos em mais uma conquista!

À minha noiva Halley Dayane, que partilha cada minuto da minha vida e sempre me dá palavras de incentivo para caminhar. Sou bastante grato pelo seu amor, paciência, dedicação e auxílio em forma de encorajamento na busca pelo conhecimento e futuro profissional.

Aos meus professores orientadores, Aline Nóbrega e Givanildo Azerêdo, pessoas de extrema competência, que acreditaram em minha capacidade de aprender e me ensinam brilhantemente o que é a vida acadêmica. A vocês, o meu muito obrigado pelo carinho, amizade, paciência e respeito. Seus ensinamentos levarei comigo para sempre.

Aos professores do curso de Tecnologia em Construção de Edifícios do IFPB, *Campus Campina Grande*, que foram responsáveis pela minha formação base, em especial ao professor Marcos Severino de Lima pela amizade, motivação e orientação em minha iniciação científica, pela qual pude descobrir minha aptidão para a pesquisa. Do mesmo modo, agradeço a professora Gisele Caldas de Araújo Cunha pela amizade e estímulo, como também pela orientação em meu Trabalho de Conclusão de Curso e em várias outras atividades durante minha graduação.

Aos amigos, Erivaldo Lopes e Nely Marçal, esses foram primordiais para o desenvolvimento e concretização da pesquisa. O primeiro como suporte na parte estatística nas dúvidas existentes e a segunda como um braço forte em toda parte experimental. A amizade construída nesse tempo só fortaleceu o ensinamento de Clarice Lispector: “Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.” A vitória é coletiva!

Aos técnicos do Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas (LABEME), a citar Delby, Cláudio, Beto, Mirso, Otoniel, Delmarcos e Sebastião. Em algumas situações, tornaram possível a execução de alguns ensaios. Sendo assim, peças fundamentais. Gratidão pela amizade e companheirismo!

Aos meus colegas de mestrado com quem tive a oportunidade de realizar disciplinas e trabalhar junto, a destacar Leane Priscilla, Lucas Giovanni, Wesley Bezerra, Maria Silva, Josyverton Ferreira e Mateus Rodrigues, grato pelo estímulo durante as disciplinas e pesquisa, além do apoio em questões pessoais.

A Pernambuco Química pela doação do silicato de sódio.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, cuja listagem por completo é irrealizável, o meu **MUITO OBRIGADO POR TUDO**.

*“O trabalho é resultante da fé, o esforço  
motivado pelo amor e a perseverança  
proveniente da esperança”.*

**(I Tessalonicenses 1:3b)**



## RESUMO

No âmbito da procura de novos materiais sustentáveis que possuam maior desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade que os aglomerantes tradicionalmente usados na produção de concretos Portland, surgem como opção os materiais álcali-ativados. Essas propriedades e atributos dos compósitos álcali-ativados estão fortemente relacionadas às reações químicas entre o aluminossilicato e o poliassilato alcalino que implicam diretamente nas propriedades da mistura. Apesar disso, não existe um método de dosagem padrão para concretos álcali-ativados, a exemplo do concreto Portland (ABCP, IPT, entre outros), sendo algumas das poucas abordagens existentes na literatura baseadas no método de tentativa e erro. Neste trabalho foram identificadas como as principais variáveis que afetam as propriedades frescas, endurecidas e microestruturais desses concretos com metacaulim a concentração alcalina (NaOH) e a razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ). Isto posto, a presente dissertação objetivou avaliar a influência da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) nas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais dos concretos álcali-ativados com base em metacaulim usando o planejamento fatorial completo  $2^k$ . A fase experimental foi dividida em 5 (cinco) etapas: caracterização dos materiais (aspectos físicos, químicos e mineralógicos); planejamento de misturas (revisão sistemática de literatura com auxílio do software VOSviewer e delineamento fatorial ( $2^k$ ) para as duas variáveis (NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) com amparo do software STATISTICA 10.0; preparação das misturas em conformidade com a norma NBR 5738 (ABNT, 2015); análise das propriedades frescas (tempos de pega e slump test), endurecidas (resistência à compressão, tração por compressão diametral, elasticidade e amortização dinâmico, absorção de água, índice de vazios e massa específica real) e microestruturais (MEV e DRX); e, por fim, a modelagem estatística detectando os efeitos e interações entre as variáveis e sua confiabilidade numérica com intervalo de confiança de 95%. Diferentes combinações para o NaOH (8, 10, 12, 14 e 16 M) e razões  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  (1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0) foram avaliadas. O efeito das propriedades frescas em referência aos tempos de pega foi mais significativo ao incrementar uma maior concentração alcalina de 8 para 16 M para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , reduzindo o tempo de pega inicial e final em 115 e 135 minutos mutuamente. Já em alusão a trabalhabilidade desses concretos, o aumento das dissoluções alcalinas de forma combinada levou a compósitos menos trabalháveis, especialmente ao intensificar a proporção  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,0 para 3,0 utilizando uma mesma concentração alcalina, limitando-se em aproximadamente 72 mm. Por outro lado, a ampliação pactuada na taxa das dissoluções alcalinas melhorou drasticamente as propriedades endurecidas, porém ao ultrapassar o limite de 14 M para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , atenuaram-se a resistência à compressão e tração aos 28 dias em 12,4% e 11,5% de modo respectivo, assim como a elasticidade em 9,5% e a massa específica real em torno de 4%. Simultaneamente, percebeu-se que o aumento da resistência mecânica resultou em um comportamento inversamente proporcional em relação ao amortecimento dinâmico, assim como na absorção de água e no índice de vazios. A análise microestrutural comprovou que os compósitos álcali-ativados no tocante a ação da concentração alcalina não pode exibir valor baixo e tampouco alto esse álcali, pois em ambos os casos é irrealizável a eficácia por completo da dissolução dos aluminossilicatos, resultando assim em propriedades reduzidas. Sincronicamente, o aumento da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  associou à maior constituição da rede tridimensional, indicando um maior grau de geopolimerização para qualquer concentração alcalina. Sob outra perspectiva, no que se refere a modelagem estatística, os modelos superfície de resposta – ANOVA em todas as propriedades frescas e endurecidas foram avaliados e validados estatisticamente. Logo, essa técnica de otimização pode reduzir o tempo para encontrar uma dosagem adequada, aumentando a confiabilidade e atingindo a robustez do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sustentabilidade. Metacaulim. Concreto álcali-ativado. Planejamento fatorial. Método superfície de resposta.

## ABSTRACT

Within the scope of the search for new sustainable materials that have greater mechanical performance, stability and durability than the binders traditionally used in the production of Portland concrete, alkali-activated materials appear as an option. These properties and attributes of alkali-activated composites are strongly related to the chemical reactions between the aluminosilicate and the alkali polysilicate that directly imply the properties of the mixture. Despite this, there is no standard dosing method for alkali-activated concrete, such as Portland concrete (ABCP, IPT, among others), and some of the few approaches in the literature are based on the trial and error method. In this work, the alkaline concentration (NaOH) and the ratio of alkaline reagents ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) were identified as the main variables that affect the fresh, hardened and microstructural properties of these concretes with metakaolin. That said, the present dissertation aimed to evaluate the influence of alkaline concentration (NaOH) and alkaline reactants ratio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) on the fresh, hardened and microstructural properties of alkali-activated concretes based on metakaolin using  $2^k$  full factorial design. The experimental phase was divided into 5 (five) steps: characterization of materials (physical, chemical and mineralogical aspects); mixture planning (systematic literature review with the aid of the VOSviewer software and factorial design ( $2^k$ ) for the two variables (NaOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) with the support of the STATISTICA 10.0 software; preparation of the mixtures in accordance with the NBR 5738 standard (ABNT, 2015); analysis of fresh properties (setting times and slump test), hardened (compressive strength, tensile strength due to diametral compression, elasticity and dynamic damping, water absorption, void ratio and real density) and microstructural properties (SEM and XRD ); and, finally, the statistical modeling detecting the effects and interactions between the variables and their numerical reliability with a confidence interval of 95%. Different combinations for NaOH (8, 10, 12, 14 and 16 M) and ratios  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0) were evaluated. The effect of fresh properties in reference to setting times was more significant when increasing a higher alkaline concentration from 8 to 16 M for the same reason  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , reducing the initial and final setting time by 115 and 135 minutes mutually. In reference to the workability of these concretes, the increase in alkaline solutions in a combined form led to less workable composites, especially when intensifying the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  ratio from 1.0 to 3.0 using the same alkaline concentration, limited to approximately 72 mm. On the other hand, the agreed increase in the rate of alkaline dissolutions drastically improved the hardened properties, however, when exceeding the limit of 14 M for the same  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  ratio, the compressive and tensile strength at 28 days were attenuated by 12.4 % and 11.5% respectively, as well as elasticity at 9.5% and actual density around 4%. Simultaneously, it was noticed that the increase in mechanical strength resulted in an inversely proportional behavior in relation to dynamic damping, as well as in water absorption and void ratio. The microstructural analysis proved that the alkali-activated composites regarding the action of the alkali concentration cannot show a low or high value for this alkali, since in both cases the complete efficiency of the dissolution of the aluminosilicates is impossible, thus resulting in reduced properties. Synchronically, the increase in the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  ratio was associated with a greater constitution of the three-dimensional network, indicating a greater degree of geopolymerization for any alkaline concentration. From another perspective, with regard to statistical modeling, the response surface models - ANOVA on all fresh and hardened properties were evaluated and statistically validated. Therefore, this optimization technique can reduce the time to find a suitable dosage, increasing reliability and achieving process robustness.

**KEYWORDS:** Sustainability. Metakaolin. Alkali-activated concrete. Factorial planning. Response surface method.

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE QUADROS**

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2. Objetivos .....</b>	<b>19</b>
1.2.1. Objetivo Geral .....	19
1.2.2. Objetivos Específicos .....	19
<b>1.3. Justificativa / Relevância do trabalho .....</b>	<b>19</b>
1.3.1. Aspectos Científicos .....	20
1.3.2. Aspectos Tecnológicos .....	22
1.3.3. Aspectos Ambientais .....	22
<b>1.4. Escopo da dissertação .....</b>	<b>23</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. Terminologia e estrutura do geopolímero.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2. Fontes de aluminossilicatos .....</b>	<b>25</b>
2.2.1. Estrutura dos argilominerais .....	26
2.2.2. Pré-tratamento de argilominerais .....	27
2.2.3. Geopolímeros à base de argilomineral .....	29
<b>2.3. Reagente Alcalino.....</b>	<b>31</b>
2.3.1. Solução alcalina à base de Na ou K.....	32
2.3.2. Mistura de soluções de hidróxido e silicatos alcalinos.....	34
<b>2.4. Reação de geopolimerização.....</b>	<b>36</b>
2.4.1. Reação de geopolimerização da caulinita/metacaulinita .....	37
2.4.2. Mecanismo de reação .....	39
<b>2.5. Propriedades dos concretos álcali-ativados .....</b>	<b>40</b>
2.5.1. Propriedades frescas .....	40
2.5.2. Propriedades endurecidas .....	43
2.5.3. Propriedades microestruturais .....	44
<b>2.6. Parâmetros influenciadores nas propriedades dos álcali-ativados de metacaulim</b>	<b>46</b>
2.6.1. Concentração alcalina.....	46
2.6.2. Razões Sólidos / Líquidos (S / L).....	49

2.6.3. Razões de reagentes alcalinos.....	50
2.6.4. Razões molares (conteúdos Si, Al, Na e H <sub>2</sub> O) .....	52
2.6.5. Conteúdo de água .....	55
2.6.6. Regime de cura .....	57
<b>2.7. Limitações metodológicas de dosagem dos compósitos álcali-ativados.....</b>	<b>58</b>
2.7.1. Modelos de otimização .....	61
<b>3. PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>65</b>
<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>65</b>
<b>3.2. Métodos .....</b>	<b>66</b>
3.2.1. Caracterização dos materiais .....	67
3.2.2. Planejamento das misturas .....	71
3.2.3. Preparação das misturas.....	78
3.2.4. Análise das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais .....	78
3.2.5. Modelagem Estatística.....	82
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>4.1. Estado Fresco.....</b>	<b>84</b>
4.1.1. Tempos de pega .....	84
4.1.2. Trabalhabilidade .....	86
<b>4.2. Estado Endurecido .....</b>	<b>87</b>
4.2.1. Resistência à compressão e tração por compressão diametral .....	87
4.2.2. Elasticidade e amortecimento dinâmico .....	90
4.2.3. Absorção de água, índice de vazios e massa específica real .....	93
<b>4.3. Análise Microestrutural.....</b>	<b>97</b>
<b>4.4. Modelagem Estatística .....</b>	<b>100</b>
4.4.1. Tempos de pega .....	100
4.4.2. Trabalhabilidade .....	103
4.4.3. Resistência à compressão e tração por compressão diametral .....	105
4.4.4. Elasticidade e amortecimento dinâmico .....	111
4.4.5. Absorção de água, índice de vazios e massa específica real .....	117
4.4.6. Validação de modelos ANOVA .....	123
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>128</b>
<b>5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>130</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>131</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes sistemas geopoliméricos com base na razão Si:Al .....	24
Figura 2 – (a) Estrutura da caulinita e (b) microestrutura da caulinita .....	26
Figura 3 – Micrografia do metacaulim calcinado a 800°C por 2h com ampliação de 5000x ..	28
Figura 4 – Micrografias SEM de (a) geopolímero a base de metacaulim e (b) ativação alcalina de metacaulim com adição de 50% de escória (A- matriz geopolimérica e B- gel de CSH) .....	31
Figura 5 – Materiais aluminossilicatos ricos em Si e Al dissolvidos em 10 M de (a) solução de NaOH e (b) solução de KOH após lixiviação por 24h. ....	32
Figura 6 – Geopolímero à base de metacaulim de composição semelhante baseado em solução ativadora de (MKNa1 – Sódio e MKK1 – Potássio) .....	33
Figura 7 – Micrografias eletrônica de varredura de metacaulim com ampliação de 8000x preparadas com (a) solução de NaOH e (b) solução alcalina de hidróxido e silicato de sódio. ....	35
Figura 8 – Micrografias eletrônica de varredura de geopolímeros com base em sedimentos argilosos (a) solução de NaOH e (b) mistura de soluções de NaOH-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .....	36
Figura 9 – Descrição volumétrica (1m <sup>3</sup> ) da composição de OPC e ACC. ....	37
Figura 10 – Ataque químico nas camadas de caulinita. ....	38
Figura 11 – Ataque químico da metacaulinita .....	38
Figura 12 – Equações de formação do processo de geopolimerização. ....	39
Figura 13 – Modelo gráfico da alcalinização geopolimérica. ....	40
Figura 14 – Micrografias de geopolímeros à base de metacaulim. ....	44
Figura 15 – Difrátogramas para poli (sialate-siloxo) álcali-ativados de metacaulim com proporções molares de SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) 4,02; (b) 3,98; (c) 3,39 e (d) 4,11. ....	45
Figura 16 – Espectros de FTIR de Gel 1 (G1) e Gel 2 (G2) .....	46
Figura 17 – DRX de geopolímeros à base de metacaulim curados à 60°C aos 7 dias. ....	47
Figura 18 – Curvas calorimétricas de geopolímeros à base de metacaulim curados a 60°C aos 28 dias .....	48
Figura 19 – Razões sólidos/líquido no tocante a trabalhabilidade e resistência à compressão ..	49
Figura 20 – Efeito das razões reagentes alcalinos na trabalhabilidade .....	51
Figura 21 – Efeito das razões reagentes alcalinos na trabalhabilidade .....	51
Figura 22 – Micrografias de geopolímeros de metacaulim com diferente teor de sílica (MKSi25 - de SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,5; MKSi30 - de SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,0; MKSi35 - de SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,5 e MKSi38 - SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,8) .....	53
Figura 23 – DRX de geopolímeros de metacaulim com diferentes relações SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O de (a) 2,25; (b) 2,50; (c) 3,00; (d) 3,50 e (e) 4,00; (f) precursor metacaulim. ....	55
Figura 24 – Papel da água na geopolimerização. ....	56
Figura 25 – Micrografias de geopolímeros à base de metacaulim curados a 60°C por (a) 6h, (b) 12h, (c) 24h e (d) 48h .....	57
Figura 26 – Exemplo de procedimento de dosagem para concreto álcali-ativado baseado na abordagem de tentativa e erro .....	60
Figura 27 – Métodos de planejamento experimental de misturas. ....	63
Figura 28 – Resistência à compressão versus temperatura de cura e concentração alcalina. ....	64
Figura 29 – Resistência à compressão versus reagentes alcalinos e concentração alcalina. ....	65
Figura 30 – Fluxograma da fase experimental. ....	67
Figura 31 – Curva granulométrica do agregado miúdo .....	69
Figura 32 – Curva granulométrica do agregado graúdo .....	69
Figura 33 – Curva granulométrica do metacaulim. ....	70
Figura 34 – Difrátograma de Raios-X do metacaulim. ....	71

Figura 35 – Maiores ocorrências de publicações (a) SciELO; (b) CTD – CAPES e (c) Scopus.	72
Figura 36 – (a) documentos não conectados; (b) documentos conectados.	74
Figura 37 – Esquema de lapidação na extração dos artigos para leitura.	75
Figura 38 – Fase experimental das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais.	79
Figura 39 – Etapas do processo para análise da amortização e amortecimento dinâmico.	80
Figura 40 – Etapas do processo para análise das amostras no MEV.	82
Figura 41 – Etapas da modelagem estatística.	83
Figura 42 – Tempos de pega das pastas álcali-ativadas de metacaulim.	84
Figura 43 – Abatimento das misturas.	86
Figura 44 – Resistência à compressão e tração por compressão diametral aos (a) 7 dias e (b) 28 dias.	88
Figura 45 – Elasticidade e amortecimento dinâmico aos (a) 7 dias e (b) 28 dias.	91
Figura 46 – Resistência à compressão axial sobre (a) absorção de água e (b) índice de vazios aos 28 dias.	94
Figura 47 – Resistência à compressão sobre a massa específica real aos 28 dias.	96
Figura 48 – Aumento da concentração alcalina para uma mesma razão de reagentes alcalinos de 2,0 (a) 8 M (b) 12 M e (c) 16 M.	97
Figura 49 – Diferentes razões dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) (a) 1,5 (b) 2,5.	98
Figura 50 – DRX dos concretos álcali-ativados.	99
Figura 51 – Diagrama de Pareto para o tempo de pega (a) inicial e (b) final.	101
Figura 52 – Superfície de resposta para os tempos de pega (a) inicial e (b) final.	102
Figura 53 – Diagrama de Pareto para o abatimento das misturas.	104
Figura 54 – Superfície de resposta para o abatimento dos concretos.	105
Figura 55 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão (a) 7 dias e (b) 28 dias.	106
Figura 56 – Diagrama de Pareto para a resistência à tração por compressão diametral (a) 7 dias e (b) 28 dias.	107
Figura 57 – Superfície de resposta para a resistência à compressão aos 7 dias.	109
Figura 58 – Superfície de resposta para a resistência à compressão aos 28 dias.	109
Figura 60 – Superfície de resposta para a resistência à tração aos 28 dias.	110
Figura 61 – Diagrama de Pareto para a elasticidade dinâmica (a) 7 dias e (b) 28 dias.	112
Figura 62 – Diagrama de Pareto para a amortização dinâmica (a) 7 dias e (b) 28 dias.	113
Figura 63 – Superfície de resposta para a elasticidade dinâmica aos 7 dias.	115
Figura 64 – Superfície de resposta para a elasticidade dinâmica aos 28 dias.	115
Figura 65 – Superfície de resposta para a amortização dinâmica aos 7 dias.	116
Figura 66 – Superfície de resposta para a amortização dinâmica aos 28 dias.	116
Figura 67 – Diagrama de Pareto para (a) absorção de água e (b) índice de vazios.	118
Figura 68 – Superfície de resposta para a absorção de água aos 28 dias.	119
Figura 69 – Superfície de resposta para o índice de vazios aos 28 dias.	119
Figura 70 – Diagrama de Pareto da massa específica real.	121
Figura 71 – Superfície de resposta para a massa específica real aos 28 dias.	122
Figura 72 – Valores preditos versus observados para a resistência à compressão aos 28 dias.	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de calcinação da argila caulinítica e a sua correspondente resistência à compressão dos geopolímeros de cinzas volantes-caulinita.....	27
Tabela 2 – Resumo das principais bandas de absorção de FTIR em geopolímeros.....	46
Tabela 3 – Relações molares ótimas recomendadas.....	52
Tabela 4 – Resumo das razões molares de óxido ideais apresentados em alguns estudos.....	54
Tabela 5 – Materiais constituintes dos concretos.....	66
Tabela 6 – Características do silicato de sódio.....	66
Tabela 7 – Características do hidróxido de sódio.....	66
Tabela 8 – Análise física, química e mineralógica dos materiais.....	67
Tabela 9 – Características físicas dos materiais.....	68
Tabela 10 – Composição química do metacaulim.....	70
Tabela 11 – Extração dos documentos nas bases.....	73
Tabela 12 – Combinação das matérias-primas na produção dos concretos álcali-ativados com metacaulim.....	76
Tabela 13 – Níveis das variáveis.....	77
Tabela 14 – Combinação dos parâmetros codificados.....	77
Tabela 15 – Combinação dos parâmetros codificados dos pontos extremos.....	77
Tabela 16 – Soluções das concentrações alcalinas.....	78
Tabela 17 – Soluções dos reagentes alcalinos.....	78
Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) para cada propriedade avaliada.....	124

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Composição química de argilas de diferentes origens. ....	30
--	----



## 1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland, principal aglomerante para a produção de concretos, tornou-se o material artificial mais consumido em todo o mundo, com uma produção global de 4,6 Gt/ano (CEMBUREAU, 2020). Além disso, estima-se que a produção de cimento seja responsável por 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (NGUYEN *et al.*, 2020; TORELLI *et al.*, 2020).

No âmbito da procura de aglomerantes alternativos que reduzam os impactos ambientais gerado na produção do cimento Portland e possuam maior desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade, surgem como opção os materiais álcali-ativados, também chamados de polímeros inorgânicos ou poliassilatos e por muitos de geopolímeros (SCRIVENER *et al.*, 2018; CABALLERO, 2017).

De acordo com Cai *et al.* (2020); Tchakouté *et al.* (2016); Xu *et al.* (2015); Kania, Allahverdi e Provis (2012); Davidovits (1994), o produto dessa reação álcali-ativada possui uma estrutura tridimensional no estado amorfo a semicristalino, resultante da polimerização de monômeros aluminossilicato em uma solução alcalina (hidróxidos e silicatos). Uma opção como fonte de aluminossilicatos é o metacaulim, de baixo custo e facilmente disponível, além de conter uma composição química estável e menos impurezas do que os principais resíduos, como cinzas volantes e escória de alto-forno, que têm potencial para ser usado neste campo (ŞAHİN *et al.*, 2021; UYSAL *et al.*, 2018).

As soluções alcalinas a base de sódio e potássio são as mais empregadas para a ativação dessas misturas (ZHANG *et al.*, 2020b). Contudo, a maioria dos pesquisadores concordaram que as fontes de aluminossilicatos se dissolvem mais facilmente na solução de sódio do que na de potássio (AHMAD *et al.*, 2020; SHEE WEEN *et al.*, 2020; DOĞAN-SAĞLAMTIMUR *et al.*, 2019). Apesar da maior dissolução em solução de sódio, os materiais produzidos a partir dos minerais aluminossilicatos à base de potássio exibiram maiores resistências, sendo aproximadamente 42% do que em solução de sódio nos trabalhos de LIEW *et al.* (2016a; 2012). Ainda assim, a solução do reagente alcalino à base de sódio é escolhida nos estudos, principalmente por ser mais econômica (DAVIDOVITS, 2015).

Os compósitos álcali-ativados são caracterizados como promissores devido à sua capacidade de desenvolver propriedades tixotrópicas, elevada resistência mecânica, resistência química, resistência a choques térmicos e ao calor, dureza superficial e durabilidade (SEDIRA & CASTRO-GOMES, 2020; RAHIER *et al.*, 2017; DAVIDOVITS,

2015; 2011; 1991). Entretanto, o desempenho pode ser influenciado pelos materiais de partida bem como sua dosagem. Neste trabalho foram identificadas como as principais variáveis que afetam as propriedades frescas, endurecidas e microestruturais desses concretos com metacaulim a sua concentração alcalina (NaOH) e a razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) (FRAYYEH *et al.*, 2020; PRAVEEN *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020; SINGH, 2020).

Nesse ínterim, a dosagem das misturas álcali-ativadas é complexo devido às variáveis envolvidas em seu desenvolvimento e, além de tudo, não existe um método de dosagem padrão, a exemplo do concreto de cimento Portland (ABCP, IPT e entre outros), conforme diz Reddy *et al.* (2018); Nuruddin *et al.* (2011). Em consequência, a previsão de seus atributos termina sendo uma tarefa desafiadora por conta de tais peculiaridades.

Algumas das poucas abordagens existentes na literatura para dosagem de misturas álcali-ativadas foram propostas, a exemplo de Ferdous *et al.* (2015, 2013); Anuradha *et al.* (2012); Llyod e Rangan (2010) que propuseram suas próprias metodologias de dosagem, mas todas amplamente baseadas na abordagem de tentativa e erro. Outrossim, o concreto álcali-ativado de menor custo é até 74% mais caro que o concreto tradicional de maior custo (DAVIDOVITS, 1999). A explicação, reside fundamentalmente no custo dos ativadores alcalinos, que representa 71% do custo global do concreto álcali-ativado, o que quer dizer que o custo dos precursores é quase irrelevante; não sendo, assim, possível conseguir reduções no custo final através de reduções dos materiais precursores (DAVIDOVITS, 1999; 1994; 1991; 1982a).

À vista disso, existe a necessidade de se otimizar essa dosagem para concretos álcali-ativados, sendo o método Taguchi (JITHENDRA *et al.*, 2020), Plackett – Burman (ZRIBI *et al.*, 2020) e o método Superfície de Resposta (MSR) (SHAHMANSOURI *et al.*, 2021) relatados como as técnicas de otimização mais comumente utilizadas na literatura para compósitos. Dentre esses métodos, o MSR é considerado uma técnica avançada para sistematicamente projetar experimentos, obter modelos estatisticamente significativos e alcançar condições ótimas para várias respostas desejáveis simultaneamente (BEHNOOD & GOLAFSHANI, 2020; CRISTOFARO *et al.*, 2020; OYEBISI *et al.*, 2020; TOUFIGH *et al.*, 2020; ZAHID *et al.*, 2020; ZEHIL *et al.*, 2020).

No trabalho de Kuznetsov *et al.* (2020) e Bonicelli *et al.* (2019), citando caso análogo, a técnica MSR foi usada para estabelecer as razões de mistura ideais para concretos de

cimento Portland, e Zahid *et al.* (2020; 2018) em concretos álcali-ativados a base de cinzas volantes com baixo teor de cálcio, objetivando obter respostas sobre o comportamento fresco e endurecido. Os autores concluíram que os intervalos das variáveis para as propriedades desejadas poderiam ser previstos de forma eficiente a partir dos intervalos de várias respostas fornecidas pelos diagramas de contorno. Por esse motivo, pode-se afirmar que é uma ferramenta robusta para otimizar a dosagem com menos esforço e uso limitado de recursos, caracterizando-se como uma metodologia prática, econômica e de fácil implementação (TUGRUL TUNC & ALYAMAC, 2020).

Logo, como a produção de concretos estruturais requer uma dosagem adequada para atingir aos níveis de propriedades frescas e endurecidas, o desenvolvimento de um plano otimizador de dosagem para concretos álcali-ativados se faz necessário diante das peculiaridades impostas. Por consequência, o presente trabalho vem ao encontro de tal carência, a fim de fornecer uma estrutura mais racional para a sua produção e tentar atingir todos os atributos relevantes à preferência do produto.

## **1.2. Objetivos**

### *1.2.1. Objetivo Geral*

Avaliar a influência da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) nas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais dos concretos álcali-ativados com base em metacaulim.

### *1.2.2. Objetivos Específicos*

- ✓ Apresentar uma proposta de otimização de dosagem para concreto álcali-ativado com base em metacaulim usando o planejamento fatorial completo  $2^k$ ;
- ✓ Elaborar modelos estatísticos de respostas nas propriedades frescas e endurecidas em função das variáveis independentes (NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ );
- ✓ Detectar parâmetros estatísticos de efeito e interação entre as variáveis e sua confiabilidade numérica.

## **1.3. Justificativa / Relevância do trabalho**

Com o intuito de contribuir na esfera científica, tecnológica e ambiental, é de entendimento que trabalhos que desejem produzir materiais ativados alcalinamente são

promissores, principalmente aqueles que se propõem a empregar matérias-primas disponíveis em território nacional e até mesmo regional. Abre-se, assim, um grande leque de possibilidades para o reaproveitamento de resíduos.

### *1.3.1. Aspectos Científicos*

Nos últimos anos, os materiais álcali-ativados têm recebido cada vez mais considerável atenção dos cientistas devido à sua combinação única de excelentes propriedades mecânicas, durabilidade, baixas emissões de CO<sub>2</sub> e consumo de energia (NGUYEN *et al.*, 2020). Essas propriedades e atributos estão fortemente relacionadas às reações químicas entre o aluminossilicato e o poliassilato alcalino (VALENCIA-SAAVEDRA *et al.*, 2020).

Apesar disso, assim como o concreto tradicional, o compósito álcali-ativado também é um material heterogêneo, tendo sua durabilidade e propriedades físicas altamente dependentes de sua proporção de mistura. A título de exemplo, foram identificadas as principais variáveis independentes escolhidas em estudos afetando as propriedades frescas, endurecidas e microestruturais desses concretos com metacaulim, tendo-se a sua concentração alcalina (NaOH), a razão dos reagentes alcalinos (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH) e a configuração de cura (FRAYYEH *et al.*, 2020; PRAVEEN *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020; SINGH, 2020; KHALIL *et al.*, 2019; LAKSHMI *et al.*, 2019; THAKUR *et al.*, 2018; DE ROSSEAU *et al.*, 2018; ASSI *et al.*, 2018; KASHANI *et al.*, 2017; SARATH & KUMAR, 2017; MALLESWARA *et al.*, 2017; RIVERA *et al.* 2016; PROVIS *et al.*, 2015; SARKER *et al.*, 2014; PROVIS & DEVENTER, 2014; ZHAO & SANJAYAN, 2011).

Ainda que alguns autores coloquem a configuração de cura como uma variável influenciadora nas propriedades endurecidas e microestruturais destes concretos (FRAYYEH *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020; SINGH, 2020; KHALIL *et al.*, 2019; LAKSHMI *et al.*, 2019; ASSI *et al.*, 2018; DE ROSSEAU *et al.*, 2018; RIVERA *et al.* 2016; SARKER *et al.*, 2014; ZHAO & SANJAYAN, 2011). A exemplo, Muñoz-Villarreal *et al.* (2011), identificaram que a configuração de cura a 60°C por 48h obteve o melhor processo de geopolimerização, observado via calorimétrica isotérmica. Esse mesmo comportamento foi relatado por Lin *et al.* (2021); Kim e Lee (2020); Boca Santa *et al.* (2018); Aredes *et al.* (2015); Severo (2013); Vassalo (2013), onde não se obteve ganhos significativos das propriedades mecânicas em maiores temperaturas e intervalos de tempo para concretos álcali-ativados de metacaulim a base de solução alcalina de sódio.

Diante desta conjuntura, optou-se por fixar a configuração de cura como uma variável

independente, inclusive reduzindo a quantidade de variáveis envolvidas no delineamento experimental, e consequentemente os custos e número de ensaios (SHAHMANSOURI *et al.*, 2021). Sincronicamente, esse planejamento perfaz como algo diferenciado da maioria dos trabalhos, visto que, a maior parte destes utilizou mais de duas variáveis independentes como resposta.

Por outro lado, a concentração alcalina (aqui ofertada pelo NaOH) promove a solubilidade e dissolução dos aluminossilicatos, bem como acelera a taxa de reação de geopolimerização (KAMSEU *et al.*, 2017). Geralmente, o aumento da concentração alcalina na faixa de 4-12 molar (M) aumenta a resistência mecânica dos compósitos álcali-ativados de metacaulim. Foi possível observar por meio das análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) uma maior quantidade de fases amorfas para maiores concentrações alcalinas, tornando os compósitos mais densos e com uma superfície mais lisa (ZHANG *et al.*, 2020a; ROVNANÍK *et al.*, 2018; DAVIDOVITS, 2015).

No trabalho de Thammarong *et al.* (2020), tal como, a concentração ótima de NaOH para a produção com metacaulim foi de 10 M, sendo prejudicial o emprego de 14 M, visto que, esse valor maior acelerou as reações de polimerização com redução de até 52% nos tempos de pega. Além disto, alguns autores verificaram através do MEV que quando se acelera a reação de polimerização, o tempo é insuficiente para dissolução das partículas e grande quantidade de material não é reagido no produto final, sendo o resultado propriedades mecânicas de menor grau e maior nível de porosidade (LIU *et al.*, 2020; DAVIDOVITS, 2015; DUXSON *et al.*, 2007; 2005). Além disso, teores mais elevados de álcalis são comumente reportados por aumentar a probabilidade de eflorescência, processo este que também contribui para a perda das propriedades endurecidas (ALLAHVERDI *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2016).

Em contrapartida, o aumento dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) é reportado por favorecer o processo de polimerização (FRAYYEH *et al.*, 2020a). Razões  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  até 3,0 são comumente reportadas como benéficas para o desenvolvimento de uma maior resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2020a). Porém, atenção especial deve ser dada a redução na trabalhabilidade quando o aumento das razões  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  é utilizado (ASKARIAN *et al.*, 2018). Nos trabalhos de Jiang *et al.* (2020); De Rosseau *et al.* (2018); Kashani *et al.* (2017) e Provis e Deventer; Sarker *et al.* (2014), por exemplo, foi visto que o aumento da relação  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5 para 2,5 reduziu o abatimento do concreto álcali-ativado em

aproximadamente 30%, dificultando assim a trabalhabilidade por conta da característica viscosa da mistura.

Sob outra perspectiva, Frayyeh *et al.* (2020a) no intuito de melhorar a trabalhabilidade das misturas, reduziram a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5 para 2,0, mas o tempo de pega final foi reduzido em 37,5% para uma mesma concentração alcalina. Embora mudanças nas proporções e materiais de mistura tenham atrasado essa configuração, também resultaram em propriedades mecânicas reduzidas (ASKARIAN *et al.*, 2018; KAMSEU *et al.*, 2017).

Como pode ser visto, de modo geral, a dosagem dessas matrizes é de fato sempre difícil de ser padronizado e replicável devido às variáveis envolvidas no projeto de mistura. Ainda que o método superfície de resposta seja utilizado com sucesso na modelagem e otimização do concreto Portland, no entanto, sua introdução no campo da tecnologia dos álcali-ativados ainda é pouco estudado, especialmente com base em metacaulim, destacando-se essa metodologia mais para concretos à base de cinzas volantes e escória de alto-forno (SHAHMANSOURI *et al.*, 2021; DING *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2018; ZAHID *et al.*, 2018).

Nesta conjuntura, a análise de variância (ANOVA) foi realizada para entender as relações dos fatores, seus efeitos e validação do modelo sobre as suas características imputadas nas propriedades frescas e endurecidas.

### *1.3.2. Aspectos Tecnológicos*

A ampliação técnico-científica na produção de compósitos álcali-ativados no âmbito nacional é de essencial importância para acatar às demandas do mercado interno de novos materiais, em especial no que se refere às matérias-primas para composição desses materiais.

### *1.3.3. Aspectos Ambientais*

Considerando-se os 15 maiores países consumidores de cimento Portland no mundo, em 2019 o consumo atingiu a ordem de 3 bilhões de toneladas, e o Brasil ficou em 4º lugar nesse ranking, com 57 milhões de toneladas consumidas (SNIC, 2020). Com base nas previsões, o uso anual em todo o mundo ultrapassará quase 20 bilhões até o ano de 2050 (SAMINI *et al.*, 2017).

Ademais, é do conhecimento que a produção de 1 tonelada de cimento Portland gera diretamente 0,80 toneladas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) químico, mais 0,15 tonelada de  $\text{CO}_2$ , referente à queima de combustíveis fósseis. Simplificando: 1 t de cimento Portland  $\cong$  0,95 t

de CO<sub>2</sub>, segundo Bajpai *et al.* (2020).

O setor de construção é uma das categorias mais importantes e ativas e, portanto, a introdução de melhorias e inovações sobre sustentabilidade é crucial (RICCIOTTI *et al.*, 2020; COPPOLA *et al.*, 2018; 2018a). É nesse ponto que os materiais álcali-ativados superam em muito o cimento Portland, pois segundo Kastiukas *et al.* (2020), a produção dessas matrizes no geral tem seu consumo energético reduzido em 45,8%, se comparado com o concreto tradicional. Se analisada a emissão de CO<sub>2</sub>, a redução é ainda mais significativa, 72,4% a menos de gases do efeito estufa. Do mesmo modo, o investimento é similar e pode-se produzir de 5 a 10 vezes mais cimento álcali-ativado que a tecnologia do cimento Portland convencional (XIAO *et al.*, 2020; HASSAN *et al.*, 2019; DAVIDOVITS, 1994).

Portanto, o uso de materiais álcali-ativados poderá trazer vantagens ambientais e econômicas, visto que, é uma opção estratégica capaz de apoiar o mundo das indústrias e serviços públicos para fortalecer sua competitividade a longo prazo (ALI *et al.*, 2019). Nesse horizonte, a presente dissertação visa fundamentar-se no “pensar globalmente, agir localmente” ao focar na necessidade de realinhar as práticas construtivas com modelos sustentáveis de habitações duráveis.

#### **1.4. Escopo da dissertação**

A presente dissertação acadêmica é apresentada em 6 capítulos e volume único abrangendo todas as informações imprescindíveis para seu entendimento e referências externas para seu delineamento.

O primeiro capítulo expõe uma introdução ao trabalho, seguindo de seus objetivos, justificativa motivacional referente aos aspectos científicos, tecnológicos e ambientais e este preâmbulo de exibição e balizamento.

O segundo capítulo é caracterizado pela realização da revisão bibliográfica no tocante ao estado-da-arte até o presente momento no que diz a respeito ao objeto de estudo. É dividido em subitens, em forma de apresentar sucintamente os principais estudos na área e proporcionar conceitos sólidos para o entendimento e fluidez na leitura.

O terceiro capítulo denota os materiais e métodos empregados no tocante da pesquisa, referências bibliográficas e normativas, além de especificações que podem ser consultadas todos os procedimentos e ao mesmo tempo acatar de base para repetições e adequação dos processos em ocasiões futuras.

No quarto capítulo, por sua vez, são abordados os resultados obtidos aliados à sua

discussão e implicações científicas, que resultam nas conclusões presentes no quinto capítulo, além de sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, o sexto capítulo traz as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do estudo.

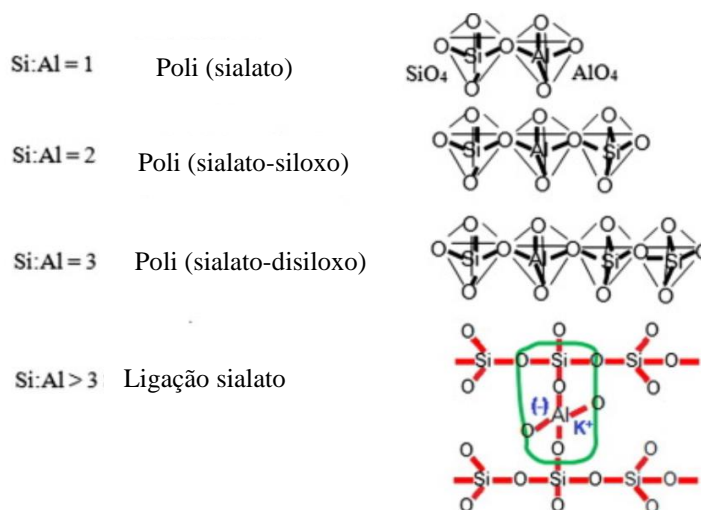
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Terminologia e estrutura do geopolímero

O termo “geopolímero” foi descoberto por Joseph Davidovits em 1970 ao apresentar um tipo de polímero reticulado de cadeia longa inorgânica entre unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , adquirido em meio fortemente alcalino (CAI *et al.*, 2020; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2015).

O prefixo “geo” simboliza o aluminossilicato baseado em materiais geológicos que reagiram com uma solução alcalina para formar um ligante por meio da reação de policondensação. A estrutura proposta do geopolímero categoriza-os em três formas básicas, dependendo de suas razões sílica/alumina ( $\text{Si}:\text{Al}$ ), a saber, poli (sialato), poli (sialato-siloxo) e poli (sialato-disiloxo), como exibido na Figura 1.

**Figura 1** – Diferentes sistemas geopoliméricos com base na razão  $\text{Si}:\text{Al}$ .



**Fonte:** Adaptado de Davidovits (2002).

O geopolímero tem estrutura amorfa a semicristalina com redes poliméricas de  $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$  tridimensionais. As associações de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  tetraédricos estão ligados alternativamente e compartilhado por átomos de oxigênio (Figura 1). À vista disso, deixa uma



carga negativa no  $\text{Al}^-$ , que é então balanceado por cátions da solução alcalina como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A presença de cátions é importante para manter a neutralidade da estrutura (KHALE & CHAUDHARY, 2007). No entanto, acredita-se que além de fornecer um papel de balanceamento de carga, a incorporação de cátions é crucial para determinar a integridade estrutural do produto final (SAIDI *et al.*, 2013).

A fórmula empírica dos geopolímeros é dada por:  $\text{Mn} [- (\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (DAVIDOVITS, 2015; 1999; 1994; 1991), em que:

- $Z = 1, 2$  ou  $3$  (razão Si:Al);
- $M$  é um íon positivo ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ );
- $N$  é o grau de policondensação;
- $W$  é a quantidade de água na ligação (valor próximo de 7).

## 2.2. Fontes de aluminossilicatos

Muitas matérias-primas iniciais foram usadas na produção de geopolímeros. No estágio inicial do desenvolvimento em 1970, a caulinita foi amplamente utilizada na síntese de geopolímeros (ZHANG *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2016; DAVIDOVITS, 2002; 1984; 1982a; BARBOSA *et al.*, 2000). Posteriormente, as investigações expandiram-se para outros materiais precursores, como argilas calcinadas (GONÇALVES *et al.*, 2018; YUNSHENG *et al.*, 2010; KONG *et al.*, 2007), resíduos industriais, a destacar cinzas volantes (ISHAK *et al.*, 2019; HARDJITO *et al.*, 2012; TEMUJIN *et al.*, 2010), escória de alto forno (REDDY *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2016;), rejeitos de minas de cobre (SASHIDHAR & YEDUKONDALU, 2019) e de vidro (KALAW *et al.*, 2015) e muitos outros silicoaluminatos naturais e artificiais, como zeólita (SHAIKH, 2019), minerais contendo magnésio e pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  (ZHENG *et al.*, 2015), entre outros.

Entretanto, a matéria-prima utilizada para sintetizar geopolímeros são os precursores aluminossilicatos, ricos em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Eles podem ser encontrados em abundância na crosta terrestre (DAVIDOVITS, 2015). Esses precursores desempenham um papel importante na formação do geopolímero como fonte de íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  no sistema de ligação. De preferência, os compostos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  no material de origem devem estar em fase amorfa reativa (DAVIDOVITS, 1991), com uma composição total de mais de 70%.

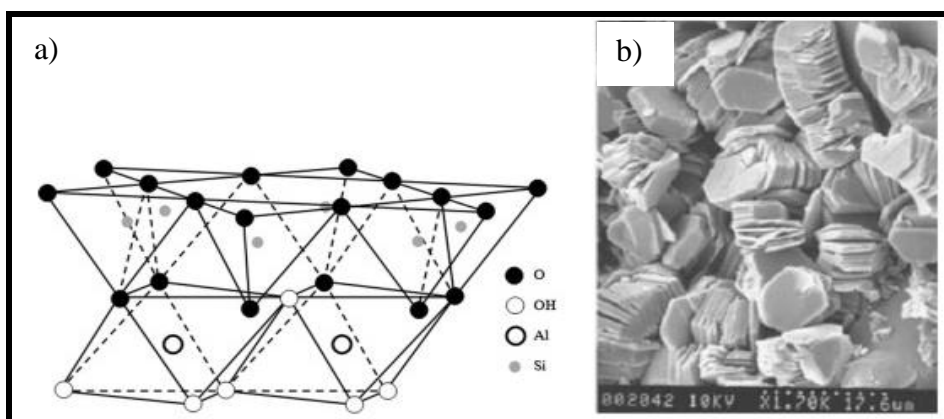
Neste trabalho, é explorado o uso de metacaulim na síntese de geopolímeros, incluindo sua estrutura e propriedades, são enfocadas.

### 2.2.1. Estrutura dos argilominerais

A argila mineral mais comumente usada na síntese de geopolímeros é a caulinita (DAVIDOVITS, 2015). A caulinita tem uma estrutura de camada dioctaédrica sem carga 1:1 (Figura 2a) com uma fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esta camada é composta por folhas entre o  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{n^{2-}}$  e o mineral  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibbsita) ligadas entre si compartilhando átomos de oxigênio. Essas folhas são mantidas unidas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio formando estrutura em camadas, conforme revelado na Figura 2b (ZUHUA *et al.*, 2009).

Essas camadas têm carga próxima de zero e as folhas empilhadas limitam a substituição de outro elemento. A caulinita tem uma área superficial baixa para a reação de geopolimerização em comparação com a cinza volante por exemplo, que tem uma partícula de formato esférico. Essa baixa área superficial permite apenas uma dissolução mínima pelo reagente alcalino e, conseqüentemente, propriedades endurecidas reduzidas (HEAH *et al.*, 2012).

**Figura 2** – (a) Estrutura da caulinita e (b) microestrutura da caulinita.



**Fonte:** Zuhua *et al.* (2009).

Na pesquisa realizada por Xu e Deventer (2000) 16 minerais naturais de aluminossilicatos foram utilizados, a citar almandina, grossularária, sillimanita, andaluzita, cianite, bombelita, espodumênio, augite, lepidolite, ilita, celsiana, sodalita, hidroxiapatofilita, estilbita, heulandita e anortita como materiais precursores na formação de geopolímero. Algumas das argilas minerais exigiam a adição de caulinita como fonte secundária para atingir resistências superiores a 10 MPa. Mesmo assim, o uso de caulinita sozinho na reação de geopolimerização produziu uma estrutura fraca. Dentre esses minerais citados, o estilbita foi o que gerou a mistura com maior resistência à compressão, atingindo um valor de 18 MPa.

À vista disso, Van Jaarsveld *et al.* (2002) concluíram que a incorporação de alto teor de caulinita (41% em massa) em geopolímeros de cinzas volantes reduziu a resistência mecânica do produto final em mais de 50% em relação à configuração de referência (apenas cinzas volantes). Esse fato ocorre porque nem toda caulinita participa da reação de geopolimerização para formar a rede tetraédrica. Entretanto, quando a caulinita foi calcinada de forma eficiente, a resistência à compressão aumentou (Tabela 1), a destacar na temperatura de 600°C em um período de 1h, isto é, alcançando resistência de 54 MPa.

No tocante à diminuição de resistência com aumento do tempo e temperatura, para temperaturas de calcinação superiores a 600°C em um período maior de 6h, são formados a partir da metacaulinita, a mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) e o espinélio Si/Al, compostos cristalinos estáveis, de menor área superficial específica e com reduzida ou nenhuma atividade pozolânica (VAN JAARSVELD *et al.*, 2002).

**Tabela 1** – Condições de calcinação da argila caulinitica e a sua correspondente resistência à compressão dos geopolímeros de cinzas volantes-caulinita.

Tempo	Temperatura						
	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
<b>1h</b>	14 MPa	14 MPa	30 MPa	54 MPa	17 MPa	7 MPa	8 MPa
<b>6h</b>	11 MPa	31 MPa	13 MPa	9 MPa	15 MPa	7 MPa	15 MPa
<b>12h</b>	12 MPa	47 MPa	28 MPa	25 MPa	14 MPa	3 MPa	15 MPa
<b>24h</b>	6 MPa	32 MPa	31 MPa	18 MPa	6 MPa	15 MPa	12 MPa

**Fonte:** Adaptado de Van Jaarsveld *et al.* (2002).

### 2.2.2. Pré-tratamento de argilominerais

As propriedades dos geopolímeros são fortemente dependentes do pré-tratamento da argila. Sem pormenorizar, os geopolímeros à base de caulinita ao serem tratados termicamente (calcinados), apresentam-se como produtos finais propriedades mecânicas superiores em relação ao de origem não calcinado (XIE *et al.*, 2019; BALO *et al.*, 2018; TAHRI *et al.*, 2017). O tratamento térmico auxilia a melhorar a reatividade da caulinita em relação à reação de geopolimerização. Logo, a calcinação bem-sucedida leva a fases amorfas altamente pozolânicas (XIE *et al.*, 2019).

O tratamento térmico transforma as fases cristalinas em fases amorfas reativas (ROCHA *et al.*, 2018). Durante a calcinação da caulinita, os íons hidroxila fortemente ligados na camada constitutiva de Al se desidroxilam pela perda de água a 550-800°C (ILIC *et al.*,

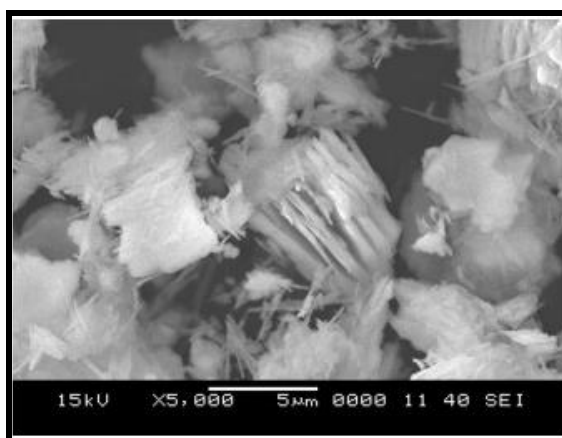
2010). Sendo assim, transforma a caulinita em fase metaestável desordenada de metacaulinita. Entretanto, é sabido que mesmo passando pelo processo de tratamento térmico, permanece com a estrutura em camadas (Figura 3). Em vez disso, a estrutura em camadas do metacaulim parece mais aberta que a caulinita (LIEW *et al.*, 2012).

Além disso, os íons de Al hexa-coordenados da caulinita são convertidos em íons Al penta e tetra-coordenados como resultado do rearranjo atômico que destrói a camada hexagonal da caulinita (LECOMTE *et al.*, 2003). A extensão da conversão do íon Al hexa-coordenado em íons Al penta e tetra-coordenado reflete a reatividade do metacaulim. A reatividade máxima do metacaulim é adquirida quando o íon Al hexa-coordenado está no mínimo, pois aumenta a área superficial do material (CRISTOBAL *et al.*, 2010).

A temperatura de calcinação da caulinita geralmente é na faixa entre 600 e 900°C (XIE *et al.*, 2019). No entanto, Kong *et al.* (2008) descobriram que a temperatura de calcinação da caulinita na faixa de 650-800°C não tem um efeito substancial na resistência dos geopolímeros, porém ao ultrapassar esse intervalo exibiram propriedades mecânicas reduzidas.

O efeito da temperatura de calcinação tornou-se proeminente à medida que a razão Si/Al aumentou de 1,40 para 1,54. A maior resistência de 45 MPa foi alcançada na temperatura de calcinação de 750°C com razão Si/Al de 1,54.

**Figura 3** – Micrografia do metacaulim calcinado a 800°C por 2h com ampliação de 5000x.



**Fonte:** Liew *et al.* (2012).

Um processo de calcinação diferente foi conduzido por Kolousek *et al.* (2007) em relação ao método convencional em forno somente com o material precursor. No caso deles, calcinaram a caulinita juntamente com uma mistura de hidróxidos tanto de sódio como potássio. Após o processo de calcinação, a matéria-prima calcinada foi pulverizada e

diretamente misturada com água (ao invés de misturar com o reagente alcalino) para fazer geopolímeros. No entanto, o produto final atingiu resistência de apenas 1 MPa aos 28 dias.

Ao contrário do resultado de Kolousek *et al.* (2007), no estudo de Feng *et al.* (2012) utilizando da mesma metodologia obtiveram geopolímeros com resistência à compressão de mais de 40 MPa aos 28 dias. Alguns outros trabalhos experimentais semelhantes foram estudados por Ke *et al.* (2015); Peng *et al.* (2015); Nematollahi *et al.* (2015) e, embora utilizando matérias-primas diferentes, os resultados se comportaram de forma satisfatória sobre tal metodologia, que acreditam ser da maior reatividade do material precursor. Estes resultados contraditórios só reforçam que mais estudo são necessários.

### 2.2.3. Geopolímeros à base de argilomineral

A argila é frequentemente escolhida como material precursor para produzir geopolímeros pelo fato de permitir uma fácil interpretação do resultado e ao mesmo tempo de omitir a interpretação complexa do resultado de geopolimerização. O uso de matérias-primas complexas, como cinzas volantes e escórias, pode afetar a análise do resultado devido à presença de impurezas (BALO *et al.*, 2018; TAHRI *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2009).

Os materiais argilosos são ricos em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com uma composição total na faixa de 70 – 90%, conforme apresentado no Quadro 1. A constituição da argila difere muito dependendo da origem e da geologia local. De forma genérica, os estudos concluíram que quanto maior a quantidade de sílica e alumina em fase amorfa no material de origem combinado com uma alta solução alcalina até certa faixa de 12 M, resultam-se em propriedades mecânicas cada vez maiores e com tempo de pega reduzido, reportando-se em materiais menos trabalháveis (AMRAN *et al.*, 2020; PEREZ-CORTES *et al.*, 2020; LOPES *et al.*, 2020; DA SILVA ALVES *et al.*, 2019; ROVNANÍK *et al.*, 2018).

**Quadro 1** – Composição química de argilas de diferentes origens.

Argila	Autor	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)											
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	LOI
Metacaulim	Buchwald <i>et al.</i> (2007)	52,10	43,00	0,70	—	0,30	—	0,12	—	2,50	—	—	1,00
Metacaulim	Zhang <i>et al.</i> (2014)	51,35	44,24	0,98	0,90	0,48	0,45	0,16	0,13	0,08	0,01	—	0,72
Metacaulim	Pangdaeng <i>et al.</i> (2015)	59,70	34,10	0,90	—	—	—	0,20	0,10	—	—	0,10	1,20
Metacaulim	Hodhod <i>et al.</i> (2020)	57,16	26,15	4,79	2,00	—	0,07	0,03	4,44	0,47	0,02	0,65	3,44
Metacaulim	Jin <i>et al.</i> (2020)	50,88	44,70	0,41	0,28	0,27	—	0,28	0,11	1,04	—	0,63	1,28
Metacaulim	Niu <i>et al.</i> (2020)	53,00	44,50	0,40	1,40	—	—	—	—	0,10	—	—	0,30
Metacaulim	Yadava <i>et al.</i> (2020)	52,00	46,00	0,60	0,65	—	—	0,10	0,09	0,03	—	—	1,00
Metacaulim	Driouch <i>et al.</i> (2020)	58,80	13,50	1,27	0,77	0,37	0,21	1,95	—	0,01	0,12	0,003	23,40
Caulinita	Takeda <i>et al.</i> (2013)	49,35	36,03	0,20	0,02	0,02	—	0,04	0,02	2,29	—	—	11,94
Caulinita	Takeda <i>et al.</i> (2013)	42,66	40,92	1,12	0,45	0,04	—	0,14	0,14	0,09	—	—	14,13
Caulinita	Takeda <i>et al.</i> (2013)	40,86	39,87	0,39	0,46	0,12	—	0,01	0,12	0,17	—	—	17,91
Haloisita	Takeda <i>et al.</i> (2013)	48,12	36,33	0,33	0,16	—	—	0,05	0,04	0,03	—	—	14,80

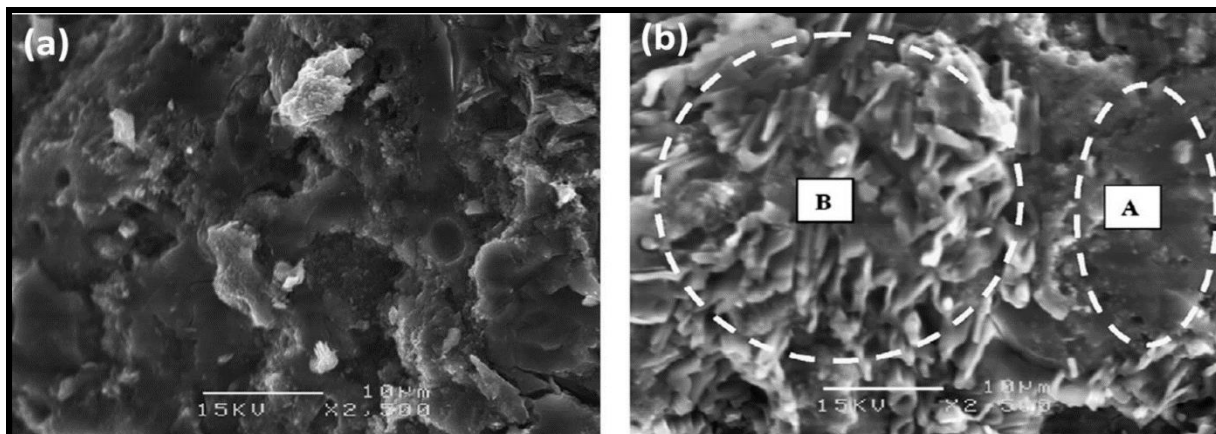
**Fonte:** Adaptado de Balo *et al.* (2018).

Além de usar o metacaulim como síntese primária precursora de materiais geopoliméricos, alguns pesquisadores produziram combinações binárias, a exemplo da escória como fonte de CaO (ISHAK *et al.*, 2019; HARDJITO *et al.*, 2012; TEMUJIN *et al.*, 2010). Esses materiais precursores agem como um aglutinante e como enchimento nessas matrizes. Ainda assim, Yunsheng *et al.* (2007) relataram que a adição de 30% de escória em geopolímeros de metacaulim contribuiu para o desenvolvimento de uma maior resistência mecânica. Não obstante, essa resistência foi reduzida quando adicionado mais de 40% de escória (LECOMTE *et al.*, 2003).

Ao mesmo tempo, também é visto na literatura, a destacar o trabalho de Alonso e Palomo (2001; 2001a), que ao adicionarem hidróxido de cálcio como solução ativadora em geopolímeros de metacaulim objetivando melhorar as propriedades frescas, descobriram que o hidróxido de cálcio, além de resultados convenientes, não apresentou efeitos de deterioração nos produtos finais.

Em concordância que tanto o hidróxido de cálcio quanto a escória de alto forno têm elevado teor de cálcio, as fases de hidratos de silicato de cálcio (CSH) são formadas em conjunto na matriz geopolimérica. A Figura 4 revela a microestrutura dos geopolímeros de metacaulim em uma fase homogênea, enquanto o de escória-metacaulim mostra duas fases diferentes (CSH e matriz geopolimérica: NASH). Essa mesma observação é relatada no estudo de Buchwald *et al.* (2007).

**Figura 4** – Micrografias SEM de (a) geopolímero a base de metacaulim e (b) ativação alcalina de metacaulim com adição de 50% de escória (A- matriz geopolimérica e B- gel de CSH).



**Fonte:** Yunsheng *et al.* (2007).

Por conseguinte, percebe-se que o produto da reação resultante dependerá do material precursor de origem, isto é, os materiais aluminossilicatos contendo baixo teor de cálcio sucedem na formação de um gel sódio aluminossilicato alcalino tridimensional (NASH), enquanto o de alto teor de cálcio causa a formação de um gel aluminossilicato de cálcio alcalino (CASH), semelhante com o de cimento Portland (C – S – H) (SEDIRA & CASTRO-GOMES, 2020; RAHIER *et al.*, 2017; DAVIDOVITS, 2015). Logo, pode-se dizer que toda geopolimerização precisa de uma ativação alcalina, mas nem toda ativação alcalina resultará em um geopolímero.

### 2.3. Reagente Alcalino

A solução alcalina é um metal solúvel. Eles incluem silicatos alcalinos, hidróxidos, carbonatos ou outras adições, como aluminatos de sódio ou pó de forno da indústria cimentícia (DAVIDOVITS, 2015). Sob forte meio alcalino, os aluminossilicatos de metacaulim se dissolvem rapidamente para liberar unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  para o processo de policondensação (ELIE *et al.*, 2021; DAVIDOVITS, 2015; 1994; 1991; 1982). A solução reagente mais comumente empregada é uma mistura combinada de hidróxidos ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ) e silicatos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) (ELIE *et al.*, 2021; GARCIA LODEIRO *et al.*, 2020; ISHAK *et al.*, 2019; ROVNANÍK *et al.*, 2018).

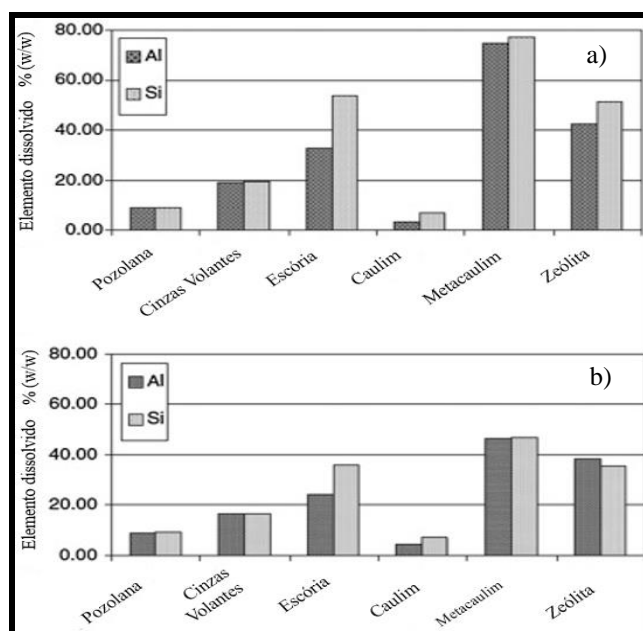
### 2.3.1. Solução alcalina à base de Na ou K

As soluções de NaOH ou KOH são empregadas para a alcalinidade da mistura. A capacidade de lixiviação de várias fontes de aluminossilicato em solução de NaOH e KOH são exaustivamente realizadas. Usualmente, a dissolução de fontes de aluminossilicatos aumenta com o aumento da concentração de solução alcalina. A capacidade de dissolução na maioria das vezes está associada à resistência final dos geopolímeros (JIN *et al.*, 2020; HADI *et al.*, 2019; KAMSEU *et al.*, 2017; XU & DEVENTER, 2000).

Em particular, Panagiotopoulou *et al.* (2007) testaram a capacidade de lixiviação de aluminossilicatos em solução 10 M de NaOH e KOH, separadamente. Como esperado, os aluminossilicatos têm maior extensão de dissolução com NaOH comparando com KOH. A capacidade de lixiviação diminuiu na seguinte ordem: metacaulim > zeólita > escória > cinza volante > pozolana (material de origem piroclástica) > caulim (Figura 5).

No estudo de Xu e Deventer (2000) foi mostrado que os íons  $\text{Na}^+$ , por serem menores, causam pareamento mais fácil com ânion silicato para formar pequenos oligômeros. Por outro lado, o emparelhamento de  $\text{K}^+$  caracterizou-se por íons maiores com reação ao ânion silicato que produzem oligômeros maiores. Portanto, a produção de geopolímeros à base de potássio exibem correntemente resistências à compressão de aproximadamente 40% maiores do que os geopolímeros à base de sódio (AL-DUJAILI *et al.*, 2020).

**Figura 5** – Materiais aluminossilicatos ricos em Si e Al dissolvidos em 10 M de (a) solução de NaOH e (b) solução de KOH após lixiviação por 24h.



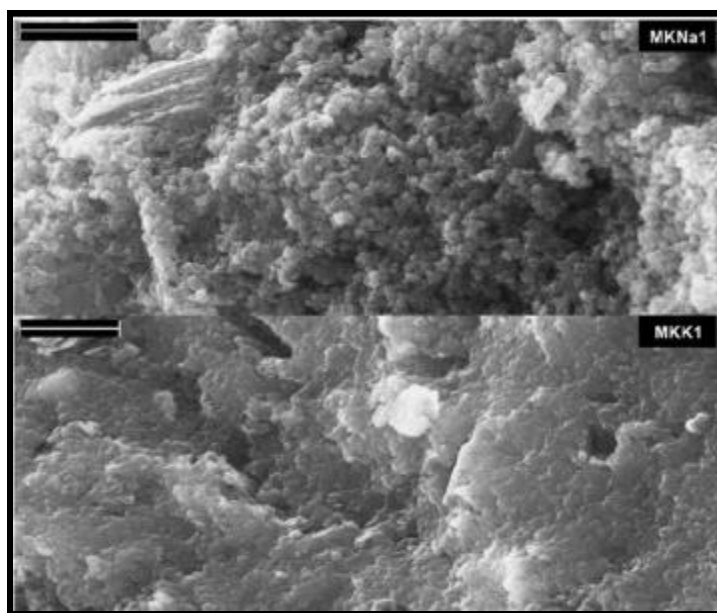
**Fonte:** Adaptado de Panagiotopoulou *et al.* (2007).



Um resultado interessante foi relatado por Steveson e Sagoe-Crentsil (2005). A Figura 6 revela a microestrutura de geopolímeros usando soluções alcalinas de base potássio e sódio. Em vista morfológica, o geopolímero à base de sódio ( $\text{Na}^+$ ) continha uma matriz mais discreta indicada por unidades globulares e poucas partículas de metacaulim não reagidas (estrutura em camadas). Enquanto isso, os geopolímeros baseados em potássio ( $\text{K}^+$ ) demonstram uma textura mais fina e uma estrutura mais densa.

Reciprocamente, os geopolímeros à base de sódio expuseram maior resistência à compressão, o que é inesperado na imagem pela microscopia eletrônica de varredura. Em síntese, entendeu-se que os íons menores de  $\text{Na}^+$  são mais ativos na reação alcalina e resultam em maior capacidade de dissolução, bem como melhor estabilizam os monômeros de silicato. Esse tipo de resultado também foi comprovado por Rahier *et al.* (2017) usando análise térmica.

**Figura 6** – Geopolímero à base de metacaulim de composição semelhante baseado em solução ativadora de (MKNa1 – Sódio e MKK1 – Potássio).



**Fonte:** Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005).

O mesmo padrão de microestruturas de Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005) foi obtido por Lizcano *et al.* (2018). Todavia, o resultado da resistência à compressão foi contraposto ao obtido por Steveson e Sagoe-Crentsil (2005). Embora o reagente alcalino à base de  $\text{Na}^+$  tenha sido mais viscoso e reagiu a uma taxa mais rápida, ele inibiu a formação de uma estrutura menos homogênea que levasse a uma estrutura porosa e consequente diminuição da resistência no tocante ao reagente alcalino à base de  $\text{K}^+$  (JITHENDRA & ELAVENIL, 2020).

De qualquer forma, a solução do reagente alcalino à base de  $\text{Na}^+$  foi escolhida para a alcalinização do geopolímero, principalmente por ser três vezes mais econômico.

### 2.3.2. Mistura de soluções de hidróxido e silicatos alcalinos

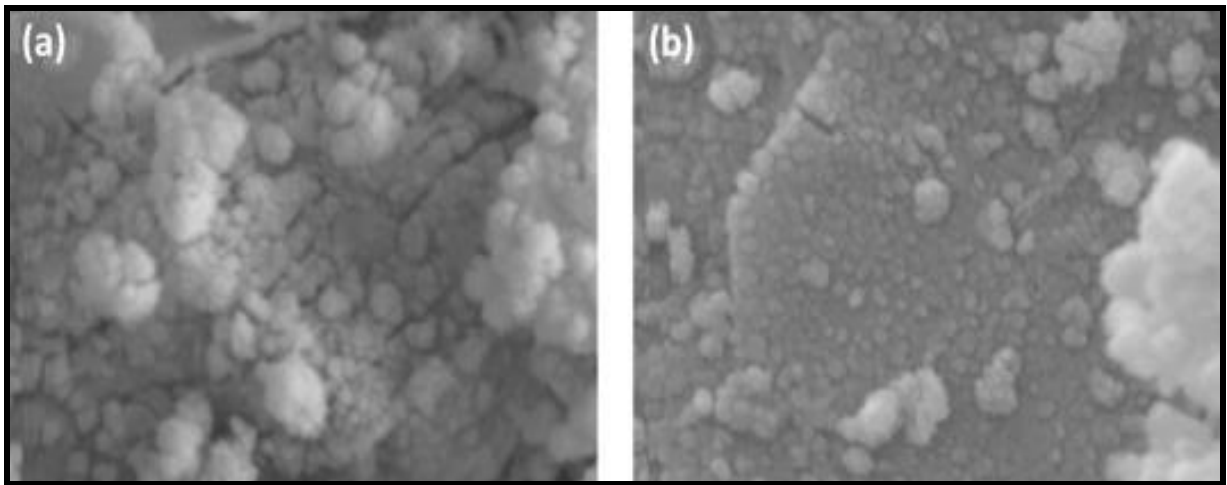
Enquanto o hidróxido alcalino é necessário para a dissolução dos aluminossilicatos, o silicato alcalino atua como um aglutinante, reagente alcalino e dispersante ou plastificante (KOMNITSAS & ZAHARAKI, 2007). Além da solução de silicato de sódio/potássio, a sílica ativa, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar e da casca de arroz também pode ser usada como alternativa ou suplemento ao silicato metálico como fonte primária (LIEW *et al.*, 2016).

Algumas vezes, essas pozolanas foram adicionadas para modificar a composição da sílica na mistura e promover a gelificação e precipitação dos silicatos (KHALE & CHAUDHARY, 2007). A partir de resultados literários (AMRAN *et al.*, 2020; BALO *et al.*, 2018; LIEW *et al.*, 2016; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016), confirmam-se que o silicato produzido com tais pozolanas citadas contribui para formação de uma estrutura mais densa e compacta, aumentando assim a resistência do geopolímero até cerca de 30%.

Em contrapartida, um estudo comparativo foi realizado por Teixeira Pinto (2004) com geopolímero preparado apenas com hidróxido alcalino e uma mistura de soluções de hidróxido e silicato alcalino. Assim como nos seus resultados, a maioria dos estudos sustentam que a presença de silicato alcalino na solução reagente é essencial e leva a uma melhor microestrutura e consequentemente em resistências mais elevadas. A solução de silicato alcalino tem essa característica por induzir uma certa quantidade de  $\text{SiO}_2$  solúvel e assim formar monômeros, dímeros e oligômeros (AL-DUJAILI *et al.*, 2020; QHATINI MOHSEN, 2010; KOMNITSAS & ZAHARAKI, 2007; SINGH *et al.*, 2005; TEIXEIRA PINTO, 2004).

Como apresentado por Qhatini Mohsen (2010), os geopolímeros de metacaulim reagidos apenas com NaOH alcançaram uma resistência à compressão inferior a 20 MPa, enquanto os reagidos com NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  atingiram uma resistência de 60 MPa. Esse aumento de resistência mecânica foi concluída por Teixeira Pinto (2004). As microestruturas na Figura 7 revelam que os geopolímeros de metacaulim preparados com hidróxido e silicato de sódio têm grãos finos e uma estrutura mais densa, ao contrário das misturas preparadas apenas com NaOH.

**Figura 7** – Micrografias eletrônica de varredura de metacaulim com ampliação de 8000x preparadas com (a) solução de NaOH e (b) solução alcalina de hidróxido e silicato de sódio.

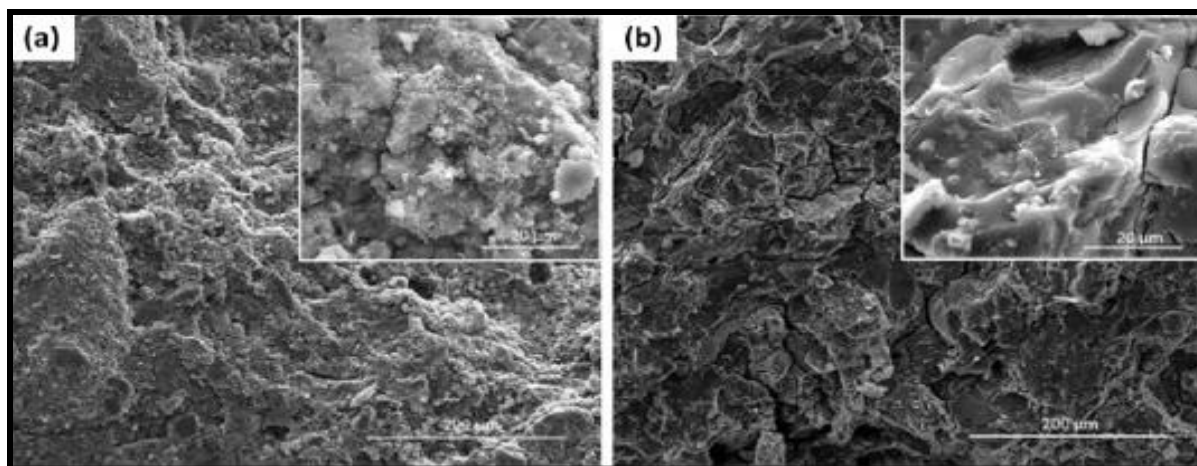


**Fonte:** Qhatini Mohsen (2010).

Uma observação semelhante foi relatada por Ferone *et al.* (2015), como mostrado na Figura 8. Embora os aluminossilicatos que reagiram com NaOH e NaOH-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> possuísem resistência à compressão ligeiramente semelhante, suas microestruturas diferiram significativamente. Quando houve a reação do aluminossilicato com a solução NaOH-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, formou-se uma estrutura compacta indicando uma alcalinização mais eficiente de Al e Si. Na formação do geopolímero, o silicato alcalino é a solução preferível devido ao seu conteúdo solúvel, que tende a afetar a taxa de reação de geopolimerização (RAHIER *et al.*, 2017).

Outrossim, de acordo com Davidovits (2008), a alcalinização de aluminossilicatos com alcalinidade acima de 10 M sem a solução de silicato produz diferentes geopolímeros, eles são tidos como “zeólita A” cristalina ou hidroxisodalita e resultam em propriedades mecânicas insatisfatórias.

**Figura 8** – Micrografias eletrônica de varredura de geopolímeros com base em sedimentos argilosos (a) solução de NaOH e (b) mistura de soluções de NaOH- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .



**Fonte:** Ferone *et al.* (2015).

Vale salientar também que, a combinação de soluções reagentes alcalinos de K-silicato/NaOH, Na-silicato/NaOH e K-silicato/KOH também tem sido usada na formação de geopolímeros. A solução alcalina reagente (silicato de Na/NaOH e silicato de K/KOH) sempre exibe desempenho de resistência mais alta do que outra solução alcalina diferente (DAVIDOVITS, 2015; 2008).

Nesse horizonte, é considerado que o K-silicato tem maior taxa de policondensação do que o Na-silicato, o que subsequentemente resulta em mais metal alcalino envolvido na reação de policondensação ao invés da dissolução de aluminossilicatos (PHAIR & VAN DEVENTER, 2001). Sob outra perspectiva, Kong *et al.* (2008) descobriram que geopolímeros com silicato de sódio endurecem mais rápido do que aqueles com silicato de potássio. Em todo o caso, é mais usado o silicato de sódio assim como o de hidróxido sódio por ser mais acessível e de menor custo.

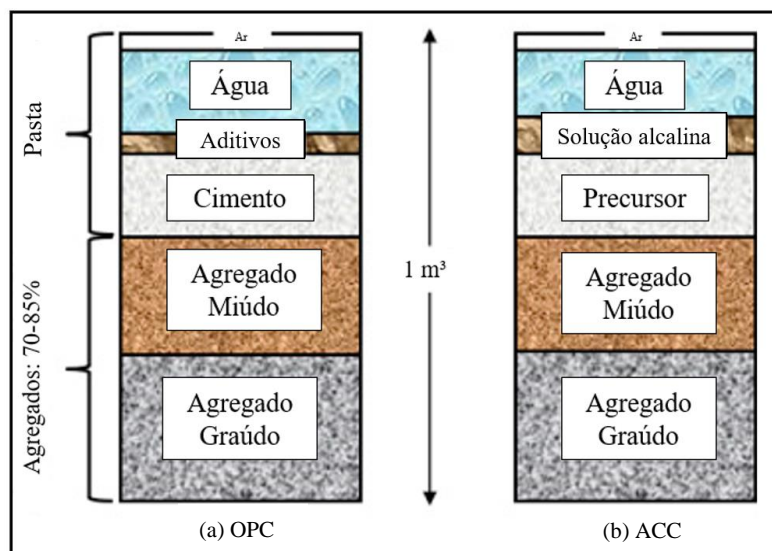
Portanto, diante desse panorama, a escolha de hidróxidos e silicatos alcalinos de sódio ou potássio deve ser realinhada com as características atribuíveis do produto final nas propriedades frescas e endurecidas.

## 2.4. Reação de geopolimerização

A Figura 9 manifesta a descrição volumétrica ( $1\text{m}^3$ ) da composição do concreto Portland (OPC) e álcali-ativado (ACC). Os agregados atuam como materiais inertes nas estruturas de ambos os concretos, representando 70% – 85% em volume. É óbvio que a diferença entre o OPC e ACC é o material precursor e a solução ativadora, que é um

componente importante do ACC e tem influência significativa em muitos aspectos, como trabalhabilidade, resistência mecânica e durabilidade (LI *et al.*, 2019). Nessa conjuntura, a proporção da mistura de ACC deve ser baseada no desempenho desejado.

**Figura 9** – Descrição volumétrica (1m<sup>3</sup>) da composição de OPC e ACC.



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

A reação de geopolimerização é um processo químico que transforma rapidamente fontes de aluminossilicatos parcialmente ou totalmente amorfos em redes poliméricas tridimensionais. A química da alcalinização depende da natureza das fontes de aluminossilicatos e do reagente alcalino utilizado (RAO *et al.*, 2020).

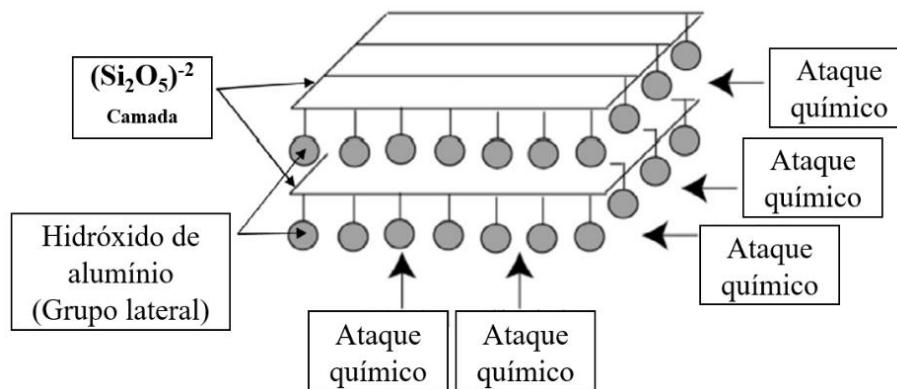
A compreensão da reação por trás da formação dos geopolímeros é importante. Até agora, a reação exata da geopolimerização não é totalmente compreendida, conforme Kamseu *et al.* (2017); Provis, Palomo e Shi (2015); Duxson *et al.* (2007) e Lecomte *et al.* (2003). Ainda assim, os pesquisadores concordam que a formação de geopolímeros envolve a dissolução das partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina, polimerização das moléculas solúveis para formar o gel e finalmente a solidificação, resultante de uma rede tridimensional de aluminossilicato amorfo ou semi-cristalina (DAVIDOVITS, 2015).

#### 2.4.1. Reação de geopolimerização da caulinita/metacaulinita

Como mencionado anteriormente, a caulinita tem estrutura em camadas e as cargas próximas a zero restringem a troca de íons quando atacada pelo reagente alcalino. Assim, o ataque químico das camadas de caulinita começa na superfície e na borda e penetra

lentamente no interior da estrutura em camada por camada (Figura 10) (DAVIDOVITS, 2008). Este se torna o principal fator que causa o desempenho de baixa resistência da maioria dos geopolímeros à base de argila.

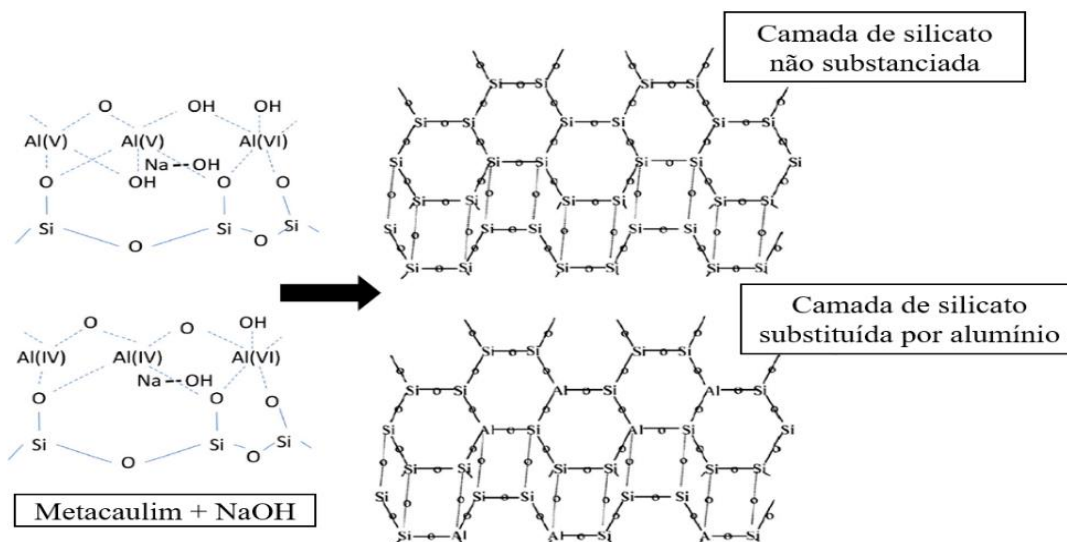
**Figura 10** – Ataque químico nas camadas de caulinita.



**Fonte:** Adaptado de Davidovits (2008).

Por outro lado, o diagrama esquemático (Figura 11) proposto por Singh *et al.* (2005) no tocante ao ataque alcalino do metacaulim indica a formação de camadas de silicatos onde o silício é substituído por Al após o ataque pela solução de NaOH. Durante o ataque químico, moléculas de Al deformadas estruturais foram formados e transformados em moléculas de Al tetra-coordenados. Por essa razão, resultam-se em geopolímeros de maiores resistências mecânicas ao material de origem caulinita.

**Figura 11** – Ataque químico da metacaulinita.

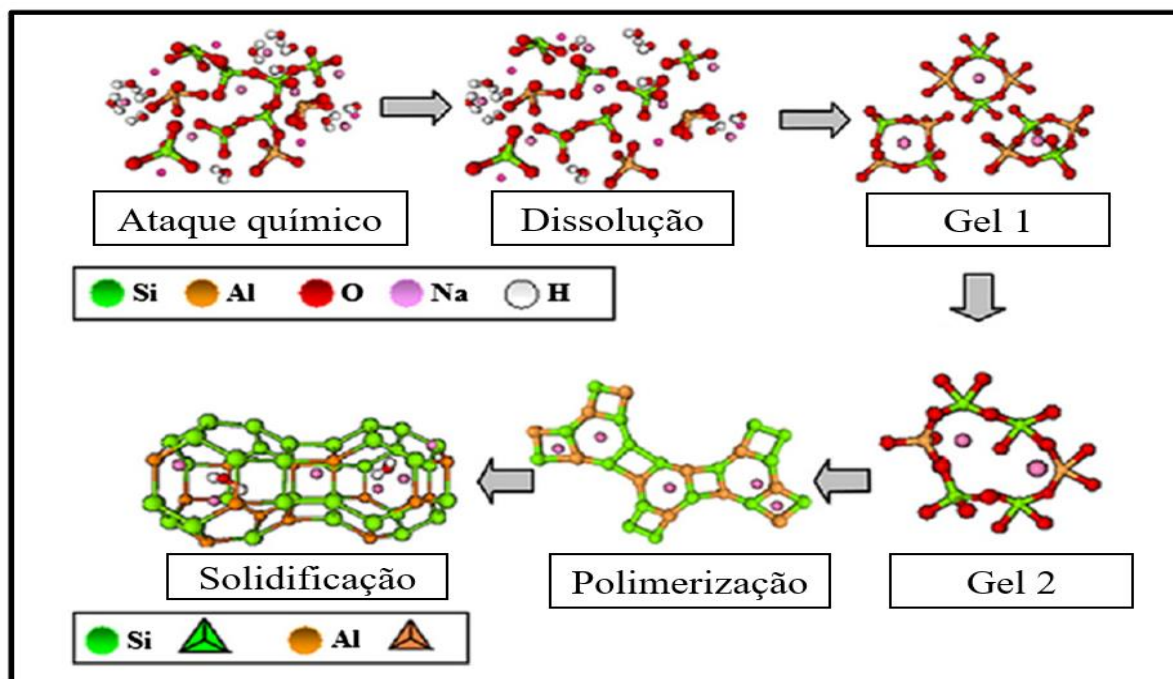


**Fonte:** Adaptado de Singh *et al.* (2005).



a reação progride, o produto intermediário (Gel 1), que possui alto teor de  $\text{Al}^+$ , se transforma em Gel 2, que dispõe maior teor de  $\text{Si}^+$  (Figura 13). Por fim, o gel cresce polymerizado e forma estruturas tridimensionais. O modelo desenvolvido foi muito semelhante ao proposto por Provis *et al.* (2006), em que a reação envolve o arranjo contínuo do gel em direção a redes tridimensionais geopoliméricas.

**Figura 13** – Modelo gráfico da alcalinização geopolimérica.



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

A taxa de formação do geopolímero é muito rápida. O mecanismo proposto discutido acima ocorre simultaneamente. A cinética das reações é interdependente (ZUHUA *et al.*, 2009). Portanto, é quase impossível separar as etapas de reação em estudos experimentais.

## 2.5. Propriedades dos concretos álcali-ativados

De forma genérica, neste tópico é relatado o estado da arte sobre as peculiaridades dos compósitos álcali-ativados no tocante as propriedades frescas, endurecidas e microestruturais.

### 2.5.1. Propriedades frescas

Nos trabalhos de Chen *et al.* (2018), Fang *et al.* (2018), Hadi *et al.* (2017), Caballero (2017) e Xie *et al.* (2015) as matrizes álcali-ativadas de metacaulim ao apresentarem uma concentração alcalina superior a 12 M e uma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  inferior a 2,0, o compósito



geralmente sofre um endurecimento antes mesmo dos 240 minutos.

Nessa perspectiva, alguns pesquisadores como Chen e Mondal (2021); Nematollahi; Sanjayan (2014); Wang *et al.* (2009); Palacios e Puertas (2005) objetivaram aumentar o tempo de pega para as altas concentrações alcalinas e menores razões dos reagentes alcalinos, uma vez que, aumento dessas concentrações melhora a dissolução de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  do material de origem.

À vista disso, utilizaram nas misturas sacarose e ácido cítrico, sendo estes aditivos os mesmos que atuam como retardadores em concretos Portland. A título de exemplo, no estudo de Chen e Mondal (2021a) a sacarose atuou como um retardador, pois absorveu os íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  para formar complexos metálicos insolúveis, mas aos 28 dias, a redução da resistência à compressão ao de referência foi de aproximadamente 40%. Por outro lado, o ácido cítrico foi observado por Nematollahi e Sanjayan (2014), porém, atuou como acelerador de pega reduzindo o tempo de pega inicial e final em 9 e 16 minutos respectivamente.

Além disso, com o intuito de melhorar o tempo de pega desses compósitos sem o uso de aditivos químicos pelo fato de não ter muitos efeitos positivos nas propriedades frescas e endurecidas simultaneamente, uma quantidade adicional de água à mistura foi incorporada no estudo de Chindaprasirt; Chareerat; Sirivivatnanon (2007). Todavia, essa prática não é a indicada, uma vez que, altera a concentração da solução alcalina resultando na dissolução dos materiais de forma mais lenta e em propriedades mecânicas reduzidas. Por conseguinte, isso pode ser muito prejudicial no caso de materiais de reparo, por exemplo, que necessitam de uma determinada resistência mecânica desenvolvida em um curto período de tempo (RATTANASAK; PANKHET; CHINDAPRASIRT, 2011).

Sob outra perspectiva, aumentos na razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  para valores maiores que 2,0 como forma de melhorar as resistências mecânicas, resultaram em misturas menos trabalháveis por conta do aspecto viscoso do silicato de sódio (AL-DUJAILI *et al.*, 2020). Logo, o efeito da razão sólidos-líquidos foi examinado por Lahlou *et al.* (2019); Sun *et al.* (2018); Cheng *et al.* (2015); Yang *et al.* (2012) como forma de melhorar o abatimento dessas matrizes.

Esses autores, em tese, concluíram que essa razão é comumente análoga ao efeito da razão água-aglomerante no abatimento do concreto Portland e, como acontece no concreto Portland, é visto que o abatimento dos concretos álcali-ativados melhora com a redução da proporção sólidos-líquidos. Esse desempenho ocorre porque o aumento do teor de líquido

ajuda a dispersar as partículas secas na mistura e reduzir o atrito e as interações entre as partículas (ZHANG *et al.*, 2020). Em contrapartida, quanto menor essa relação, menor a resistência mecânica do produto final (TENG *et al.*, 2020).

Os aditivos redutores de água são comumente conhecidos como superplastificantes. Alternativamente, são adicionados ao concreto Portland para reduzir o seu teor de água, mantendo uma trabalhabilidade fluidificada, resultando em maior resistência e durabilidade do concreto. Na literatura, alguns superplastificantes são utilizados em misturas álcali-ativadas, a destacar: lignosulfonatos, naftaleno à base de melamina, e policarboxilatos modificados (SINGH *et al.*, 2015).

No estudo de Criado *et al.* (2009) foi avaliado o efeito de superplastificantes à base de lignosulfonatos, melanina e éteres policarboxílicos modificados na reologia (tensão de escoamento e viscosidade plástica) da pasta álcali-ativada com baixo teor de cálcio, semelhante as propriedades do metacaulim. Eles concluíram que o superplastificante baseado em éteres policarboxílicos (com uma dosagem de 0,8% em relação a massa do material precursor) pareceu ser o tipo mais eficaz para a solução de NaOH – 12 M (50%) + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (50%); entretanto, os autores não avaliaram o efeito dos superplastificantes nas propriedades endurecidas e nem para diferentes ativadores, a exemplo dos de base potássio. Essa confirmação também foi realizada por Nematollahi e Sanjayan (2014a), realizando a mesma comparação de superplastificantes, onde os policarboxilatos foram os mais efetivos, aumentando o espalhamento em cerca de 39-45% em relação ao de referência (sem aditivo químico).

Do mesmo modo, Hardjito *et al.* (2004) e Puertas *et al.* (2003) estudaram o efeito do superplastificante à base de éteres policarboxílicos na trabalhabilidade e resistência à compressão do concreto álcali-ativado à base de cinzas volantes como fonte primária de sílica e alumina. Foi utilizado uma solução de NaOH – 10 M (25%) + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (75%), configuração de cura por 48h a 60°C; e, em seguida, testados a resistência à compressão aos 7 dias. O estudo concluiu que o uso do superplastificante melhorou a trabalhabilidade do concreto álcali-ativado fresco em 58-63% em proporções maiores de aditivo químico (0,8%). Com relação à resistência à compressão, os autores observaram que quando a dosagem de superplastificante é até aproximadamente 2% em massa do material precursor, a resistência à compressão ficou inalterada; entretanto, acima de 2% causou a degradação na resistência à compressão, resultando em uma diminuição de 27-34% em relação ao concreto de referência.

Portanto, é necessário que sejam realizadas mais investigações nesta área, visto que, os resultados não são conclusivos de manter o atraso na configuração das misturas (tempo de pega final), no espalhamento dessas matrizes sem afetar as propriedades endurecidas.

#### 2.5.2. *Propriedades endurecidas*

No geral, pode-se destacar algumas particularidades dos compósitos álcali-ativados de acordo com os trabalhos de alguns autores:

- Condizem na faixa de resistência para concreto estrutural regido pela NBR 6118 (ABNT, 2014), a exemplo do que é apresentado no estudo de Nagajothi; Elavenil (2020). Além de que, pode até ultrapassar o limite dos 50 MPa para a classe convencional, como foi o de Sakthidoss e Senniappan (2020), adentrando à categoria de concretos de alta resistência;
- Não geram reação expansiva do tipo álcali-agregado (LI *et al.*, 2018; WILLIAMSON *et al.*, 2016);
- Proporcionam resistência à flexão cerca de 15% maior que a do concreto Portland (OPC) do mesmo grau, conforme observado por Oyebisi *et al.* (2020b), Pilehvar *et al.* (2019), Singh (2018) e Neupane (2016);
- Apresentam valores do módulo de elasticidade menores (estabilidade dimensional) em relação ao OPC (AZARSA & GUPTA, 2020; GAILITIS *et al.*, 2020; KUMAR & REVATHI, 2020; PELISSER *et al.*, 2018).
- Oferecem baixa condutividade térmica (RAO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020);
- Proporcionam baixa permeabilidade e alta durabilidade química, a exemplo de resíduos tóxicos, radioativos e ataque ácidos (PLANEL *et al.*, 2020; PENG *et al.*, 2019);
- Possuem resistências para altas temperaturas, permitindo o desenvolvimento de materiais refratários (JIANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020a).

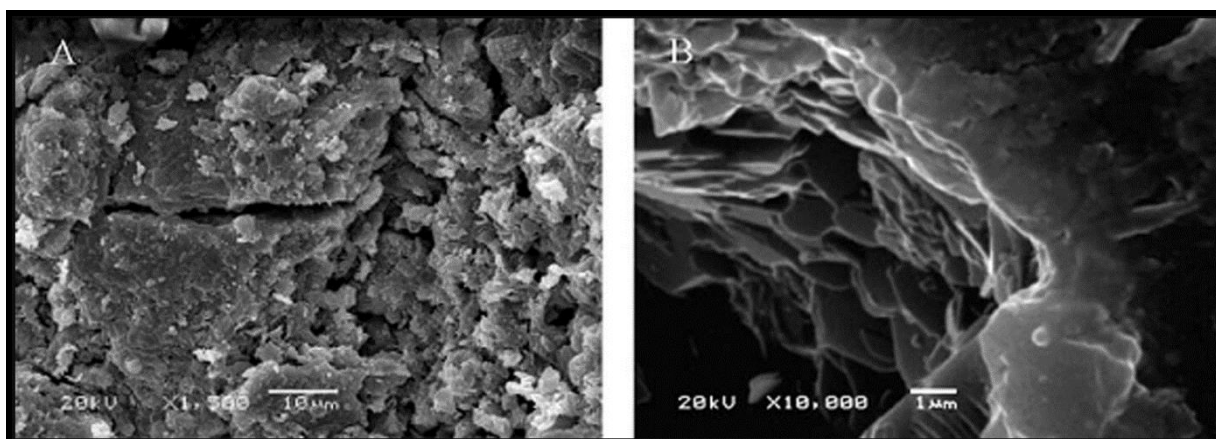
Em linhas gerais, é apoiado por Torgal (2005), quanto maior for a durabilidade do material, maior será a vida útil o que torna menor o impacto ambiental. Logo, o concreto álcali-ativado além de apresentar propriedades superiores ao concreto de cimento Portland, destacam-se reduções dos impactos ambientais, sendo assim uma proposta bastante promissora para a indústria da construção civil.

### 2.5.3. Propriedades microestruturais

A análise microestrutural permite monitorar o desenvolvimento do compósito álcali-ativado ao longo do tempo. A resistência mecânica dessas matrizes está intimamente relacionada à densidade e porosidade da estrutura. Em geral, a baixa porosidade, alta densidade e microestrutura de granulação fina contribuem para geopolímeros de alta resistência (ASSI *et al.*, 2020; CIHAN *et al.*, 2019; ASKARIAN *et al.*, 2018).

A Figura 14 revela as imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas por Wang *et al.* (2005) em matrizes álcali-ativadas de metacaulim aos 28 dias, onde não são compactos e mantiveram sua estrutura em camadas após a reação de geopolimerização. Esse comportamento concorda e prova a afirmação de Davidovits (2015; 2008) de que a reação de geopolimerização ocorre na superfície desses compósitos álcali-ativados com base em metacaulim.

**Figura 14** – Micrografias de geopolímeros à base de metacaulim.

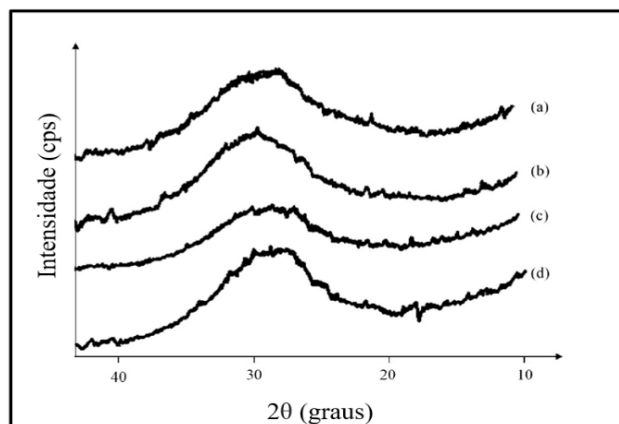


**Fonte:** Wang *et al.* (2005).

Os materiais álcali-ativados de metacaulim são completamente amorfos de acordo com a difração de Raios-X (DRX). Normalmente, eles possuem um pico de halo difuso em cerca de 27-30° 2θ como mostrado na Figura 15 (ZHANG *et al.*, 2020; LIZCANO *et al.*, 2018; LECOMTE *et al.*, 2003; DAVIDOVITS, 1994).

A grande protuberância difusa corresponde aos aluminossilicatos amorfos que formam a fase ligante primária na matriz geopolimérica e contribui para a resistência mecânica do produto final. O ângulo deste halo difuso depende da razão Si/Al. Logo, aumentar a razão Si/Al diminui o grau de protuberância (LIZCANO *et al.*, 2018; 2012). Além disso, produtos de reação com halo entre 18°-25° 2θ foram observados para geopolímeros de metacaulim por Wang *et al.* (2020).

**Figura 15** – Difrátogramas para poli (sialate-siloxo) álcali-ativados de metacaulim com proporções molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) 4,02; (b) 3,98; (c) 3,39 e (d) 4,11.

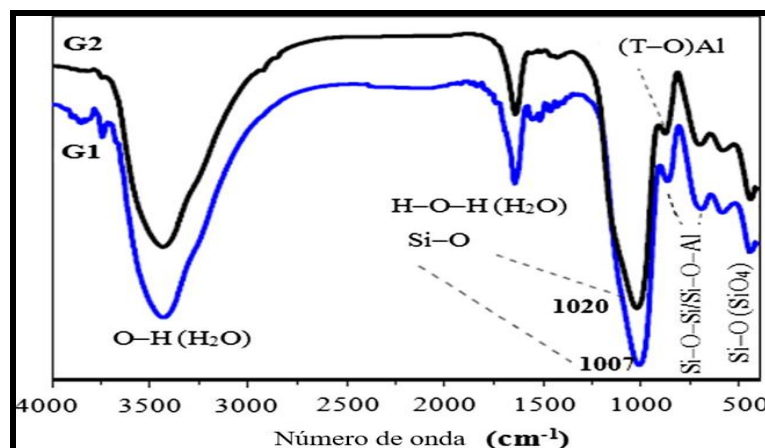


**Fonte:** Adaptado de Davidovits (1994).

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) auxilia na caracterização de grupos funcionais dos álcali-ativados, podendo ser utilizada para fornecer informações sobre a transição de vibrações devido a pequenas mudanças estruturais. Os materiais álcali-ativados à base de metacaulim mostram banda de absorção principal em torno de  $990\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao alongamento assimétrico das ligações Si–O–Al e Al–O–Al (ROVNANÍK *et al.*, 2018). Esta banda torna-se mais concentrada em matriz de aluminossilicatos conforme a reação de policondensação prossegue.

Além disso, muda-se para um número de onda mais alta como consequência da alta temperatura de cura. Isso se deve às mudanças estruturais moleculares induzidas pela substituição do alumínio por silício (KANI & ALLAHVERDI, 2009). O deslocamento da banda de menores para maiores números de onda indica a transformação do Gel 1 em Gel 2 proposto por Criado *et al.* (2007); Duxson *et al.* (2007), acima mencionado (Figura 16). O resumo das bandas FTIR de geopolímeros é apresentado na Tabela 2.

**Figura 16** – Espectros de FTIR de Gel 1 (G1) e Gel 2 (G2).



**Fonte:** Adaptado de Criado *et al.* (2007).

**Tabela 2** – Resumo das principais bandas de absorção de FTIR em geopolímeros.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
990	Vibração de alongamento assimétrico de T-O
720	Vibração de força simétrica de T-O
690 – 440	Vibrações de flexão Si-O-Si / Si-O-Al
560	Bandas de alongamento tetraédricas de alumínio

**Fonte:** Adaptado de Criado *et al.* (2007).

## 2.6. Parâmetros influenciadores nas propriedades dos álcali-ativados de metacaulim

Apesar dos compósitos álcali-ativados mostrarem vantagens ao seu uso, a formação dessas matrizes pode ser influenciada por parâmetros como concentração alcalina, relação sólidos/líquido, razões de reagentes alcalinos, razões molares (óxidos), quantidade de água e regime de cura resultando em propriedades modificáveis (ZHAO *et al.*, 2021; NAWAZ *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2018; LEMOUGNA *et al.*, 2016).

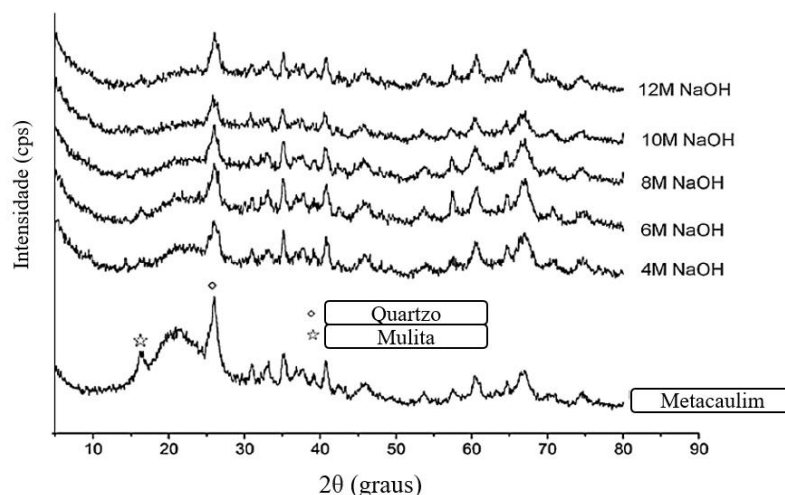
### 2.6.1. Concentração alcalina

A concentração alcalina afeta significativamente as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros. O álcali promove a solubilidade e dissolução dos aluminossilicatos e também acelera a taxa de reação de geopolymerização. Esse parâmetro é dependente do pH e determina o número de íons para servir ao processo de dissolução (KAMSEU *et al.*, 2017).

Normalmente, o acréscimo da concentração alcalina até 12 M aumenta a resistência dos geopolímeros de metacaulim (ZHANG *et al.*, 2020; ROVNANÍK *et al.*, 2018). Por meio

da análise de DRX (Figura 17), a quantidade de fases amorfas cresceu junto com a concentração alcalina (WANG *et al.*, 2005).

**Figura 17** – DRX de geopolímeros à base de metacaulim curados à 60°C aos 7 dias.



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

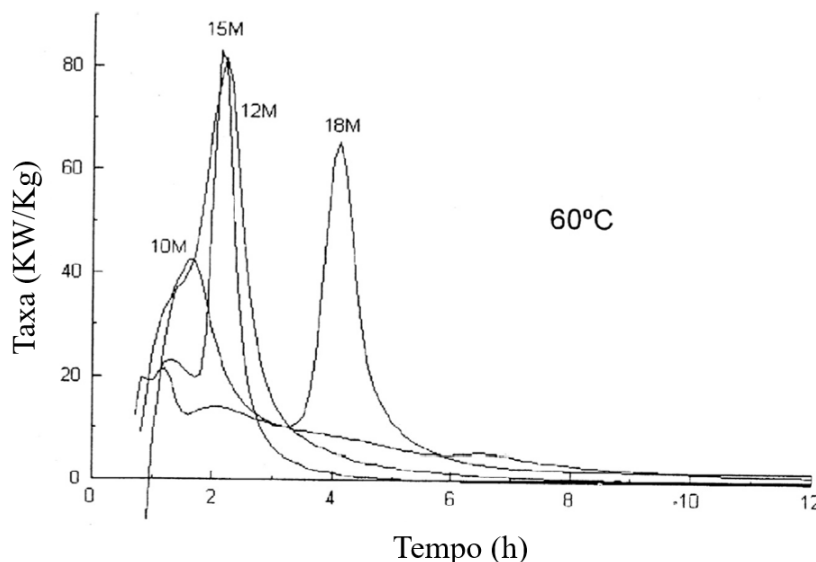
Vale acentuar que, durante a reação, os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  são acoplados. Em amostras com baixo teor de sódio, por exemplo, haverá  $\text{OH}^-$  e  $\text{Na}^+$  insuficiente para dissolver completamente o  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  dos aluminossilicatos para permitir a geopolimerização completa. Consequentemente, as propriedades mecânicas desses geopolímeros serão insatisfatórias (KOMLJENOVIC, 2015).

De outro lado, é visto que a resistência dos geopolímeros é ampliada com o aumento da concentração alcalina, porém diminui após uma concentração ótima. A título de exemplo, com base em Zuhua *et al.* (2009), a concentração ótima para a produção de geopolímeros de metacaulim é de 10 M. Todavia, acima desse valor, a reação de polimerização foi indesejável no estudo. Em outros estudos esse valor foi de 12 M (PENG *et al.*, 2019) e 14 M (ROCHA *et al.*, 2018), isto vai depender do material de origem (composição química) combinada das características da concentração alcalina, a destacar fundamentalmente pureza, óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (LIEW *et al.*, 2016).

A alta concentração é altamente viscosa e esse tipo de comportamento pode acontecer por interromper a lixiviação de íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , precipitação prematura de géis e deterioração das propriedades mecânicas do produto final devido ao material precursor remanescente (LIU *et al.*, 2020). Na Figura 18, manifesta-se claramente que o aumento da concentração alcalina reduziu a taxa do processo de policondensação, causando saturação e

limitando o contato entre as moléculas polimerizadas (ALONSO & PALOMO, 2001). Esse mesmo comportamento é relatado por Wang *et al.* (2020); Lizcano *et al.* (2018; 2012).

**Figura 18** – Curvas calorimétricas de geopolímeros à base de metacaulim curados a 60°C aos 28 dias.



**Fonte:** Adaptado de Alonso e Palomo (2001).

Usualmente, os geopolímeros tornam-se mais densos e mostram uma superfície lisa com uma concentração alcalina acima de 7 M. A alta concentração alcalina é benéfica as propriedades mecânicas como visto anteriormente. Do mesmo modo, o aumento dessa concentração ao passar certo limite (> 12 M) promove tempo de pega muito rápido e, como resultado, fornece tempo insuficiente para dissolução e grande quantidade de material não reagido no produto final (DAVIDOVITS, 2015).

Este fenômeno de redução no tempo de pega é associado ao aumento da dissolução de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  do material de origem em um pH mais alto e à mudança no módulo de sílica ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) dos ativadores duplos consistido em hidróxido e silicato (SIYAL *et al.*, 2016; RATTANASAK & CHINDAPRASIRT, 2009). Em consequência de tal comportamento, reduzem também a trabalhabilidade das misturas por aumentarem a viscosidade da mistura em contato com o silicato. No entanto, o estudo sobre o efeito da concentração alcalina no abatimento em geopolímeros de metacaulim é pouco relatado na literatura (NGUYEN *et al.*, 2020; GUNASEKARA *et al.*, 2019).

Resistências menores são relatadas tanto para baixas quanto para altas concentrações alcalinas. Isso também é notado em sistemas álcali-ativados baseados em cinzas volantes e



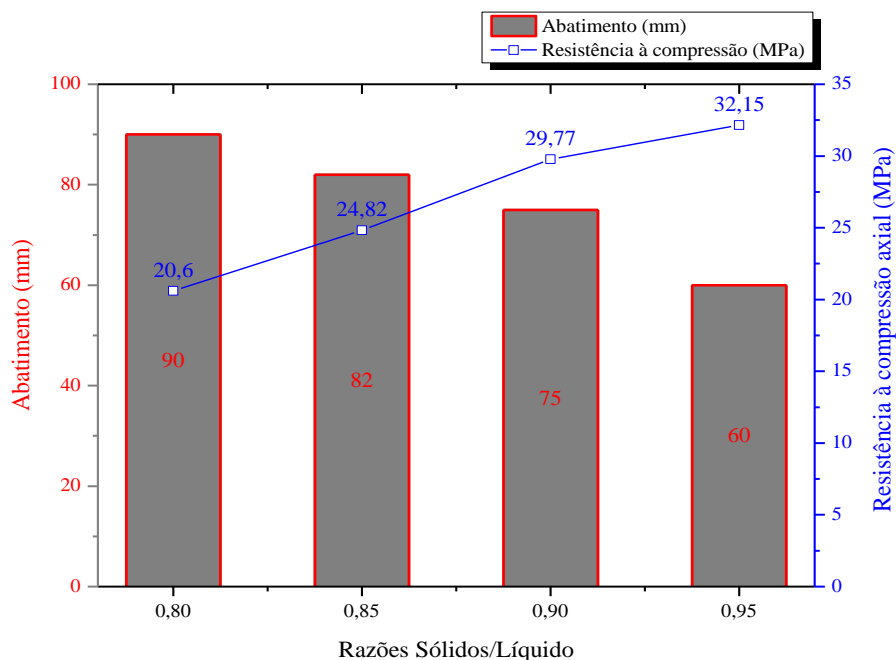
escória (NGUYEN *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2019). Logo, é importante notar que esse parâmetro é suficiente para equilibrar a carga das redes geopoliméricas.

### 2.6.2. Razões Sólidos / Líquidos (S / L)

Essa relação é importante porque afeta diretamente a trabalhabilidade, dissolução, reação de geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do produto final (mistura homogênea) (DAVIDOVITS, 2015). Em resumo, a razão S / L ótima para geopolímeros argilomineral de metacaulim é entre 0,80 – 0,95 (PEREZ-CORTES *et al.*, 2020; ROVNANÍK *et al.*, 2018).

O aumento da proporção S / L diminui a trabalhabilidade e intensifica as propriedades mecânicas de forma satisfatória, conforme a Figura 19. De acordo com Xiao *et al.* (2009), uma relação acima de 1,5 resultam em baixa trabalhabilidade nos geopolímeros de metacaulim. É importante notar que a demanda de água também é afetada pela finura dos materiais de origem. O metacaulim tem maior demanda de líquido do que a cinza volante, por exemplo. Isso se deve à diferença na forma das partículas, pois a estrutura em camadas restringe a mobilidade das partículas durante a mistura e, portanto, menos funcional.

**Figura 19** – Razões sólidos/líquido no tocante a trabalhabilidade e resistência à compressão.



**Fonte:** Adaptado de Perez-Cortes *et al.* (2020).

No estudo de Kong *et al.* (2007) recomendaram relações S / L ótimas de 0,90 e 3,0 na proporção de metacaulim e cinzas volantes, respectivamente. A limitação na trabalhabilidade influencia diretamente o volume vazio e a porosidade do geopolímero e, portanto, a resistência do produto final (ISHAK *et al.*, 2019).

A dissolução acelerada de aluminossilicatos é promovida na razão S / L mais baixa, de acordo com Zuhua *et al.* (2009). Mesmo que a lixiviação de aluminossilicatos pudesse ser aumentada aumentando a concentração de NaOH; foi limitado pela redução do processo de policondensação a uma concentração extremamente elevada, conforme indicado anteriormente (Figura 19). Mesmo assim, relações S / L mais altas de 3 (WANG *et al.*, 2005) foram relatadas anteriormente, enquanto alguns sugeriram a relação S / L na faixa de 1–5 (SHI *et al.*, 2011).

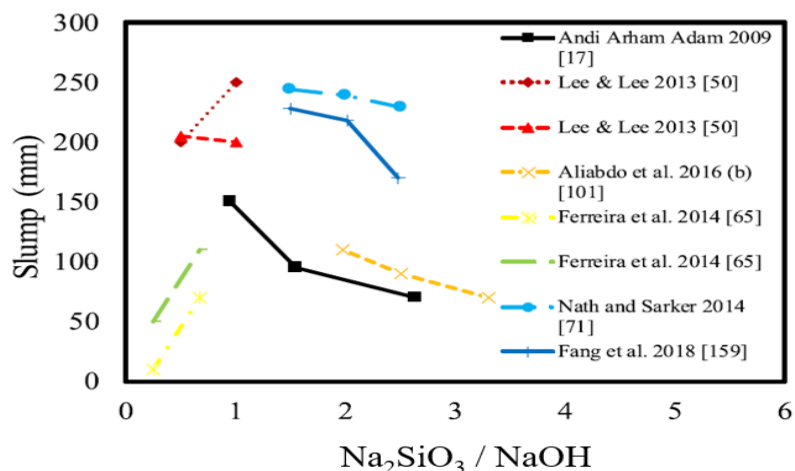
Sendo assim, um fator importante para a seleção de uma fonte precursora é a determinação do tamanho médio das partículas. No estudo de Nazari, Bagheri e Riahi (2011) verificaram que partículas mais finas com elevada área superficial tendem a formar estruturas mais densas e, portanto, mais resistentes. Semelhantemente, Komnitsas e Zaharaki (2007) confirmaram que quanto menor o tamanho das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, mais eficiente a geopolimerização para a mesma proporção razão S / L.

### 2.6.3. Razões de reagentes alcalinos

Amplas faixas de razões silicato/hidróxido ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  / NaOH) foram concluídas com base em estudos anteriores de 0,24 a 3,5 (XIE *et al.*, 2020; AGRAWAL *et al.*, 2019; REDDY *et al.*, 2018; LIEW *et al.*, 2016). Na pesquisa de Agrawal *et al.* (2019) recomendaram a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  / NaOH de 2,0 para geopolímeros de metacaulim com resistência à compressão final de 27 MPa. Por outro lado, Pelisser *et al.* (2013) usaram a faixa dessa razão (1 e 1,6) e a maior resistência foi atingida em 1,6 aos 7 dias com 24 MPa.

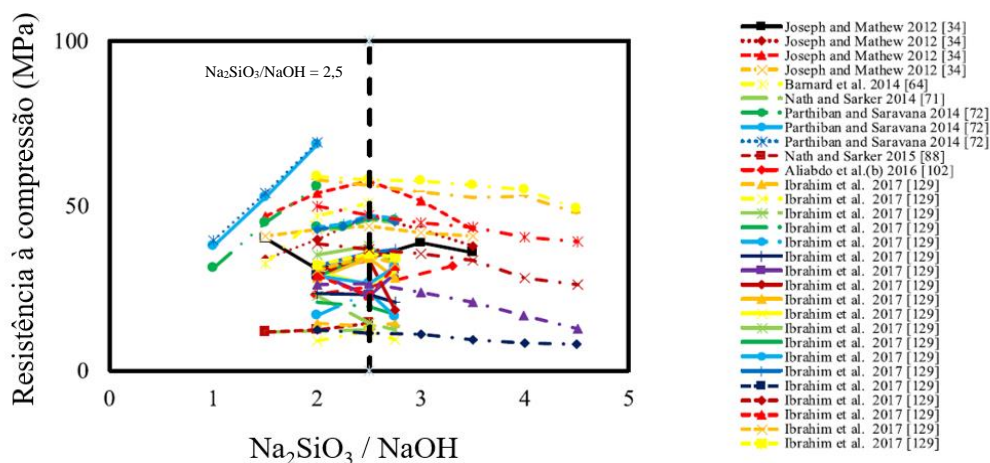
Na maior parte dos casos, o aumento na proporção do reagente alcalino aumenta a resistência dos geopolímeros, pois favorece o processo de polimerização (ZHANG *et al.*, 2020). No entanto, em certa proporção elevada acima de 2,5, geralmente a trabalhabilidade da pasta é limitada e causa uma diminuição subsequente da resistência (PEREZ-CORTES *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2020; ROVNANÍK *et al.*, 2018). A Figura 20 e 21 exhibe esse comportamento fresco e endurecido de misturas álcali-ativadas de forma mais detalhada.

**Figura 20** – Efeito das razões reagentes alcalinos na trabalhabilidade.



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

**Figura 21** – Efeito das razões reagentes alcalinos na trabalhabilidade.



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

De acordo com Teixeira Pinto (2004), os geopolímeros de metacaulim dificilmente podem ser misturados em proporções superiores a 3,5. Isso é provavelmente devido à natureza viscosa do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  que leva a uma pasta de caráter não trabalhável. Sendo assim, é essencial que a seleção da razão do reagente alcalino dependa da trabalhabilidade da mistura geopolimérica e não apenas da sua resistência final, tendo em vista que o aumento é benéfico para as propriedades mecânicas (ROVANÍK *et al.*, 2018).

Por outro lado, a razão do reagente alcalino também pode ser representada em termos da razão molar  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ . O aumento da proporção  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  retarda a reação e o endurecimento da pasta (DAVIDOVITS, 2015). O estudo de Davidovits (1999) sugeriu essa

razão óxido para reagente alcalino de aproximadamente 2,0 a fim de alcançar propriedades trabalháveis e duráveis.

Com base em Duxson *et al.* (2005), razões de reagentes alcalinos acima de 2,5 produziram geopolímeros com mais partículas que não reagiram por conta do silicato cíclico no sistema; enquanto as razões de reagentes alcalinos mais baixas formaram uma microestrutura em gel. Nesse cenário, é preciso balancear a quantidade da concentração alcalina em relação a essa razão reagente alcalina como forma de garantir uma reação de forma satisfatória entre um e outro, sendo assim garantindo melhores propriedades frescas e endurecidas no produto final.

#### 2.6.4. Razões molares (conteúdos Si, Al, Na e H<sub>2</sub>O)

Em um sistema geopolimérico, o conteúdo Na<sup>+</sup> é dado pelos reagentes alcalinos (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH). O teor de Si é fornecido por aluminossilicatos (material de origem) e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, enquanto o teor de Al é proveniente apenas dos aluminossilicatos. A água (H<sub>2</sub>O) é originário da solução de NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e água livre quando adicionada durante o processo de mistura. Em particular, parâmetros de mistura como concentração alcalina, razão S/L e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH levam a diferentes proporções molares atômicos nessa matriz (XIE *et al.*, 2020; DAVIDOVITS, 2015).

Os conteúdos iniciais de Si, Al e Na controlam a transformação da fase amorfa-cristalina (DAVIDOVITS, 2015; 2008; 1994; 1982a;). As razões mais importantes entre todas são as razões Si/Al e Na/Al. Segundo Davidovits (1982) recomendou que a composição dos geopolímeros deveria estar na faixa mostrada na Tabela 3, a fim de obter produtos de alta resistência e duráveis.

**Tabela 3** – Relações molares ótimas recomendadas.

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50 – 4,50
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80 – 1,20
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	15,00 – 17,50
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	0,20 – 0,28

**Fonte:** Adaptado de Davidovits (1982).

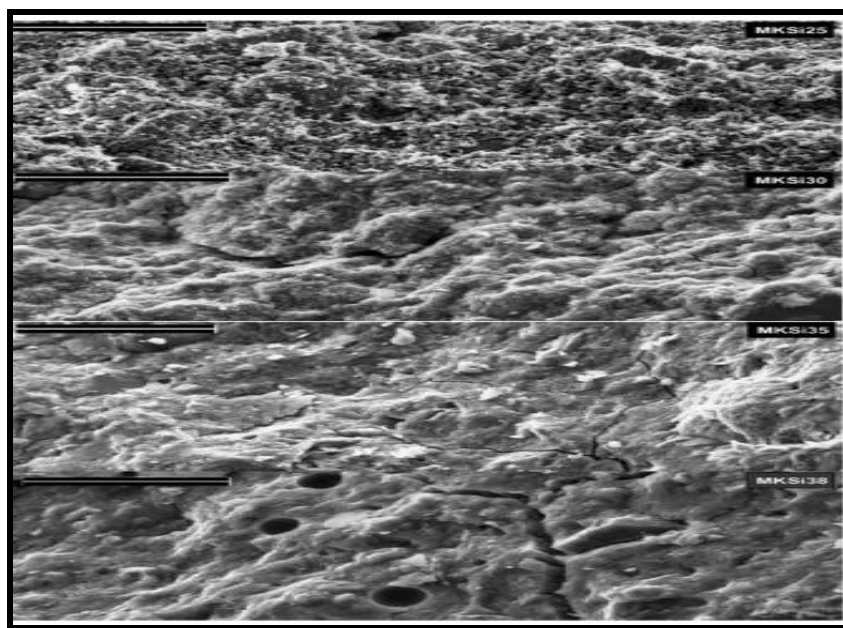
As altas razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melhoram as propriedades mecânicas (DAVIDOVITS, 2008). O conteúdo de sílica tem um efeito mais significativo na resistência mecânica, enquanto a alumina controla o tempo de pega dos geopolímeros. Isso pode estar relacionado à crescente dissolução de aluminossilicatos em direção à reação de geopolimerização com

maior teor de Si (NGUYEN *et al.*, 2020; TOP *et al.*, 2020; AGRAWAL *et al.*, 2019; REDDY *et al.*, 2018). Além de afetar a resistência mecânica dos geopolímeros, o aumento das razões Si/Al e Na/Al transforma-os em uma estrutura mais homogênea (XIAO *et al.*, 2009).

Segundo o trabalho de Nguyen *et al.* (2020), o aumento nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,50 para 3,81 melhoraram a resistência dos geopolímeros de metacaulim, com razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  fixa em 13,6. Uma resistência à compressão de 22 MPa foi obtida com relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na faixa de 3 a 3,81 e relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cerca de 1,00. Essas relações ótimas foram bem concordadas por Duxson *et al.* (2005) com resistência máxima de aproximadamente 80 MPa.

Um intervalo semelhante de razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi selecionado por Steveson e Sagoe-Crentsil (2005). A resistência máxima de 47 MPa foi obtida com a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3,0 e 3,9, que foi aproximadamente o dobro da resistência relatada por Nguyen *et al.* (2020). A resistência à compressão aumentou em consistência com a transformação da microestrutura em uma matriz geopolimérica mais fina e densa (Figura 22). A diferença em seu trabalho experimental foi a razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ligeiramente inferior de 12 e a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,2. Isso significa que há mais conteúdo de  $\text{Na}_2\text{O}$  no experimento de Steveson e Sagoe-Crentsil (2005), o que provavelmente causa mais dissolução dos materiais precursores na formação da matriz geopolimérica.

**Figura 22** – Micrografias de geopolímeros de metacaulim com diferente teor de sílica (MKSi25 - de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ ; MKSi30 - de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$ ; MKSi35 - de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$  e MKSi38 -  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ ).



**Fonte:** Steveson e Sagoe-Crentsil (2005).

Em alguns trabalhos, os pesquisadores aplicaram relações extremamente altas de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para produzir geopolímeros de metacaulim. A faixa de valores da razão variou acentuadamente da faixa sugerida (Tabela 4). Fletcher *et al.* (2005) descobriram que a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 16 produz resistência máxima à compressão de 10,9 MPa. Surpreendentemente, as amostras com  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$  não apresentaram a característica típica de geopolímeros (alta resistência), enquanto as amostras com  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$  eram tipicamente geopolímeros cujo comportamento era mais elástico ao invés de quebradiço, como diz Davidovits (2015; 2008).

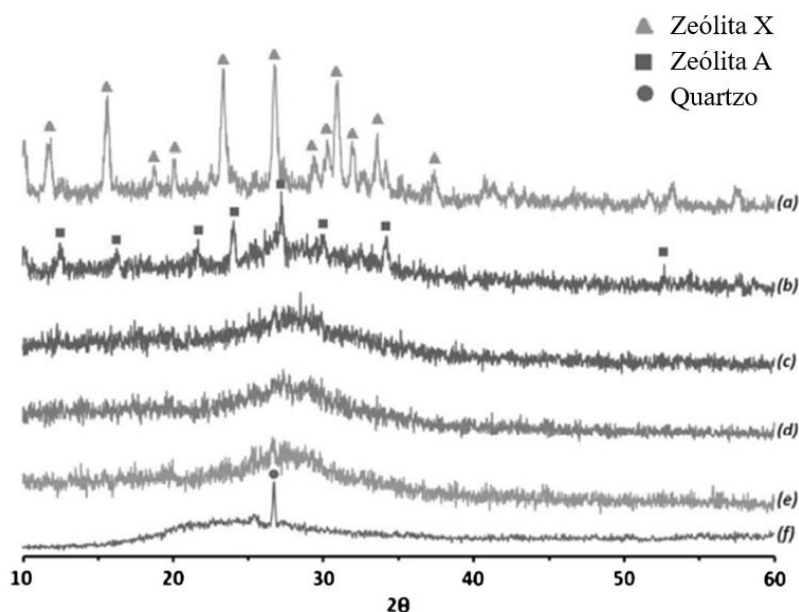
**Tabela 4** – Resumo das razões molares de óxido ideais apresentados em alguns estudos.

Pesquisadores	Precursor geopolimérico	Relações Molares			Resistência à compressão	
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	MPa	Idade
Barbosa <i>et al.</i> (2000)	Metacaulim	3,3	0,83	10	49	3 dias
Fletcher <i>et al.</i> (2005)	Metacaulim	16	5	54	10,9	1 dia
De Silva <i>et al.</i> (2007)	Metacaulim	3,81	1	13,6	22,0	3 dias
Kong <i>et al.</i> (2008)	Metacaulim	3,08	0,42	–	45,0	3 dias
Yunsheng <i>et al.</i> (2010)	Metacaulim	5,5	1	7	34,9	28 dias
Kamalloo <i>et al.</i> (2010)	Metacaulim	3,6 – 3,8	1-1,2	10 – 11	80	7 dias
Lizcano <i>et al.</i> (2012)	Metacaulim	3	1	10	34	1 dia
Ferone <i>et al.</i> (2015)	Metacaulim	3,08	0,42	–	45	3 dias
Assi <i>et al.</i> (2020)	Metacaulim	5	1,29	18,01	64	7 dias
Frayyeh <i>et al.</i> (2020)	Metacaulim	3,6 – 3,8	1 – 1,2	10 – 11	80	7 dias

A razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  controla o grau de geopolimerização dos aluminossilicatos dissolvidos. O aumento do teor de  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$  promoveu maior taxa de pega e melhorou o ganho de resistência dos geopolímeros e reduziu a ocorrência de trincas, conforme Top *et al.* (2020). Com base no difratograma de Raios-X (DRX) obtido por Nasab *et al.* (2015) (Figura

23), o alto teor de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  causou maior formação de produtos de geopolímero amorfo, enquanto baixos índices de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mostraram alta cristalização de materiais zeólitos. A matriz geopolimérica tornam-se com textura mais fina e densa com essa proporção crescente de 2,5 para 3 (PROVIS *et al.*, 2009).

**Figura 23** – DRX de geopolímeros de metacaulim com diferentes relações  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de (a) 2,25; (b) 2,50; (c) 3,00; (d) 3,50 e (e) 4,00; (f) precursor metacaulim.



**Fonte:** Adaptado de Nasab *et al.* (2015).

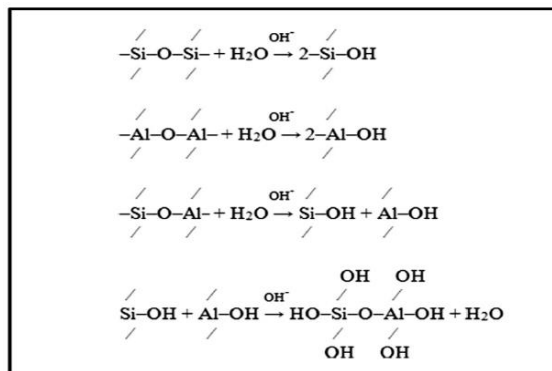
Para resumir, os teores de Si, Al e Na afetam significativamente as propriedades finais dos materiais geopolímeros. Esses conteúdos variam quando diferentes aluminossilicatos são usados. Embora a maioria dos pesquisadores tenham variado a composição inicial da mistura, a extensão da reação determinará as propriedades finais, pois diferentes matérias-primas têm diferentes fases reativas e a capacidade de cada componente de se ligar no sistema para formar uma rede rígida (ZHANG *et al.*, 2020). De qualquer forma, a maioria dos trabalhos de pesquisa sustentou que a síntese de geopolímeros é restrita a certas faixas (Tabela 3) de teores de Si, Al e Na (DAVIDOVITS, 1999; 1994; 1982).

#### 2.6.5. Conteúdo de água

A água afeta a formação, estrutura e propriedades dos geopolímeros. Ela fornece meio para a dissolução, transporte dos íons dissolvidos, hidrólise e policondensação de oligômeros.

Na Figura 24 é demonstrado um esquema onde se vê a função da água durante a síntese geopolimérica obtida por Zuhua *et al.* (2009).

**Figura 24** – Papel da água na geopolimerização.



**Fonte:** Zuhua *et al.* (2009).

Apesar de uma quantidade de água ser suficiente para facilitar o processo de mistura e fornecer um mecanismo para o transporte de íons, sempre há uma preocupação em relação à adição de água extra durante a formação do geopolímero, pois ao acrescentar de forma não limitada resultou em um produto final amolecido aos 7 dias mesmo aquecido em altas temperaturas (YUNSHENG *et al.*, 2010).

Acreditava-se que o excesso de água diluía a alcalinidade do sistema e transportava os íons para fora da zona de reação (BARBOSA *et al.*, 2000). Entretanto, o excesso de água pode dificultar o progresso da geopolimerização, pois essa reação é um processo de liberação de água (ZHANG *et al.*, 2020; DAVIDOVITS, 2015; 2008).

Segundo Rahier *et al.* (2017), o alto e baixo conteúdo de água diminui a taxa de reação. Acredita-se que isso seja devido à diminuição da concentração de  $\text{OH}^-$  em alto teor de água. Por outro lado, com baixo teor de água, embora a concentração de  $\text{OH}^-$  aumente; a espécie reativa (monômero monodeprotonado  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) para reação entre oligômeros de silicato e a taxa de reação de geopolimerização diminui.

Sem pormenorizar, a água é definida como uma função da estrutura da matriz geopolimérica que causa a retração. Para evitar a retração, é necessário um alto teor de água inicial para permitir que mais água seja expelida antes do início da retração. Logo, a presença de água não evaporável na estrutura geopolimérica é necessário para manter a resistência estável, pois a perda de água durante a cura leva a retração e consequentemente redução da resistência com o passar das idades (KUENZEI *et al.*, 2012).

Nesse ínterim, o teor de água no sistema geopolimérico deve ser acoplado a outros



parâmetros de mistura, como a concentração alcalina, razão S / L e reagente alcalino, conforme mencionado anteriormente.

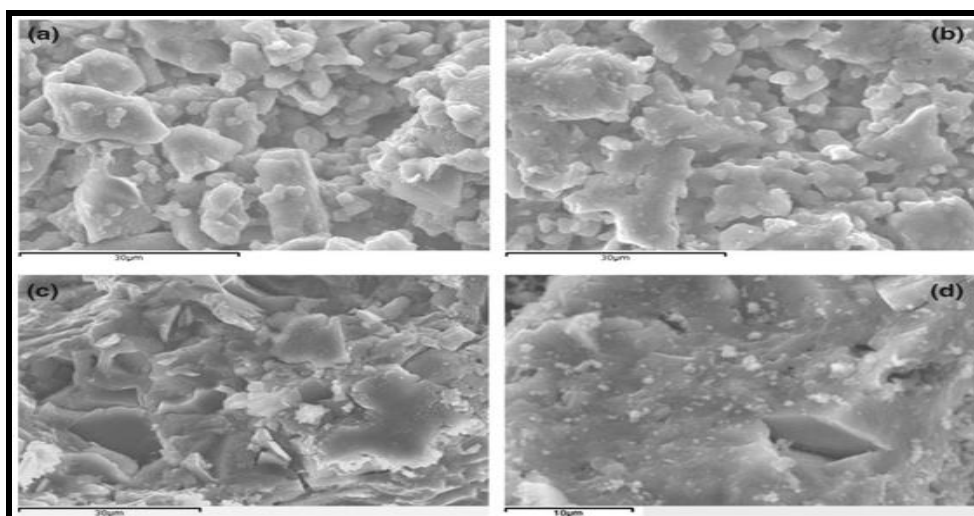
#### 2.6.6. Regime de cura

Os geopolímeros são curados normalmente a temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode conduzir a uma melhora significativa de suas propriedades (ZHANG *et al.*, 2020; LIZCANO *et al.*, 2018; SEVERO *et al.*, 2013). Normalmente, a temperatura de cura é preferencialmente inferior a 100°C (DAVIDOVITS, 2015).

Em conformidade com Davidovits (1982), a faixa de temperatura de cura para geopolímeros de metacaulim é entre 60°C e 95°C, onde em 60°C são as que apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas as demais temperaturas de cura. Todavia, quando a cura ocorre em temperaturas muito elevadas as amostras não apresentam umidade suficiente, isto é, a fim de desenvolver uma melhor resistência final (PANGDAENG *et al.*, 2015).

O desenvolvimento da estrutura geopolimérica varia com o tempo de cura. A Figura 25 desmonta as microestruturas de geopolímeros à base de metacaulim com reagentes alcalinos de sódio curados a 60 °C por 6h, 12h, 24h e 48h. É possível verificar que junto com o tempo de cura, as microestruturas mostram formação de fase amorfa e densificação da matriz. O tempo de cura ideal relatado foi de 48h a 60°C no estudo de Tashima *et al.* (2013).

**Figura 25** – Micrografias de geopolímeros à base de metacaulim curados a 60°C por (a) 6h, (b) 12h, (c) 24h e (d) 48h.



**Fonte:** Tashima *et al.* (2013).

Os autores Zhang *et al.* (2020); Xie *et al.* (2019); Provis *et al.* (2015); Komnitsas *et al.* (2007) afirmam que curas por períodos prolongados parecem enfraquecer a estrutura, especialmente ao ultrapassar o intervalo de 72h com temperaturas igual e acima de 60°C, sugerindo que pequenas quantidades de água estrutural precisa ser mantida a fim de reduzir fissuras e manter a integridade estrutural.

Em geral, inadequadas condições de cura podem acelerar a carbonatação, baixando os níveis de pH e resultando no retardamento da ativação do metacaulim, com a concomitante perda de água e persistência de um elevado teor de alumínio nos géis formados. Sob estas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por uma baixa resistência (ROVNANÍK *et al.*, 2018).

Ao mesmo tempo, vale salientar que, as temperaturas de cura têm uma relação inter-relacionada com o tipo e a concentração da solução de reagente alcalino na determinação do desenvolvimento da resistência dos geopolímeros. Assim, a temperatura e o tempo de cura dos geopolímeros devem ser combinados com a solução do reagente alcalino e o material de origem durante a síntese dos geopolímeros.

Portanto, o regime de cura apropriado deve ser aplicado para a dissolução e condensação adequadas das moléculas de sílica e alumina. O regime de cura inadequado (temperatura extremamente baixa ou alta – 60°C) pode levar a um efeito adverso nas propriedades mecânicas dos geopolímeros produzidos (KOVARIK *et al.*, 2015; KANI & ALLAHVERDI, 2009).

## **2.7. Limitações metodológicas de dosagem dos compósitos álcali-ativados**

As propriedades frescas, endurecidas e microestruturais dos concretos álcali-ativados são influenciados diretamente pelo tipo de precursor e proporção da solução alcalina ativadora (hidróxido + silicato). As diferentes combinações desses materiais produzem compósitos com propriedades e características muito distintas, assim visto em tópicos anteriores. Nesse ínterim, por não existir um método de dosagem padrão, surgem as limitações metodológicas do projeto de mistura, e uma opção como solução de tal problemática são os modelos otimizadores, a exemplo do método superfície de resposta.

Alguns procedimentos de dosagens foram propostos anteriormente para concretos álcali-ativados. De todos eles, Lloyd e Rangan (2010) foram os primeiros a propor uma metodologia de projeto para esses concretos baseado em cinzas volantes. De acordo com este método, a densidade do concreto foi assumida como 2400 kg/m<sup>3</sup> e o conteúdo total de

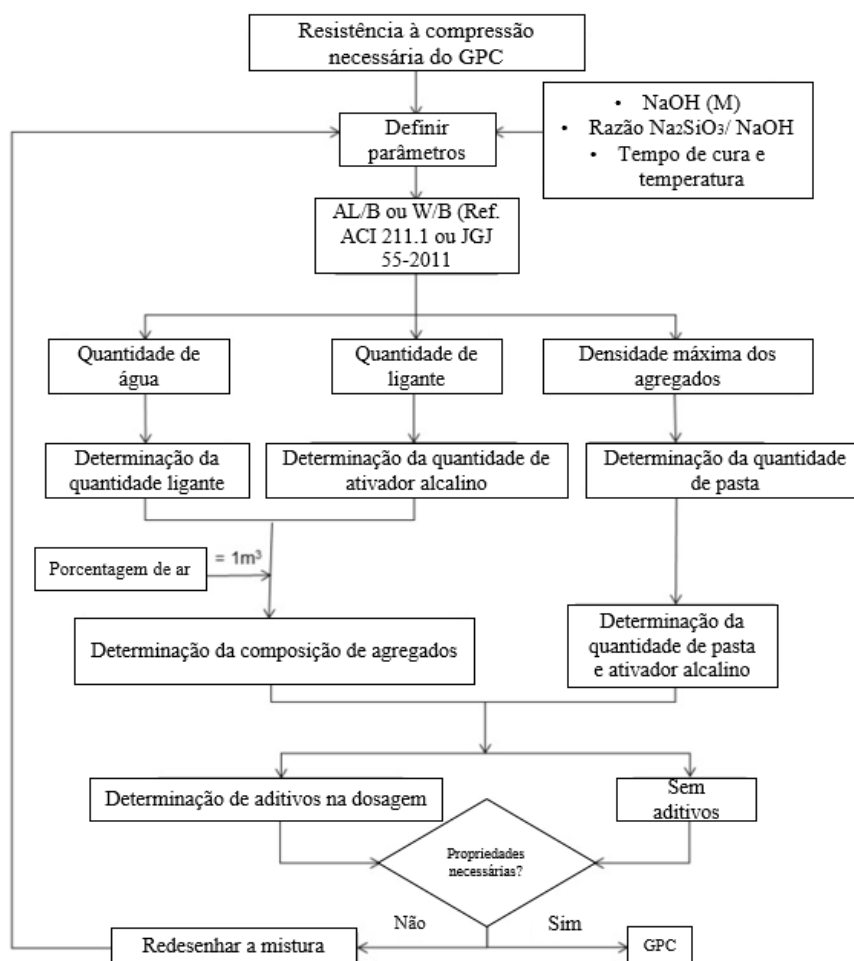
agregados foi fixado em 80%. Deduzindo o conteúdo total de agregados e densidade de 2400 kg/m<sup>3</sup>, a massa total de cinzas volantes e solução ativadora foi obtida. Finalmente, a trabalhabilidade e a resistência à compressão dos geopolímeros foram projetados usando as razões sólidos/líquidos de 0,85. Todavia, o que falta neste método é que o mesmo não leve em consideração a massa específica de forma fixa do compósito (REDDY *et al.*, 2018).

Os trabalhos de Dave *et al.* (2020); Jithendra *et al.* (2020); Prusty e Pradhan (2020); Anuradha *et al.* (2012) sugeriram um procedimento de projeto para diferentes resistências usando padrões indianos. Neste método, o teor de cinzas volantes e a solução ativadora para a proporção de cinzas volantes foram selecionadas com base na resistência necessária e mantendo a porcentagem dos agregados constante. Posteriormente, a correção da porcentagem dos agregados foi realizada com base em sua zona ótima. Observou-se que o teor de solução ativadora empregada era excessivo para a dosagem correspondente relatada, resultando em alto custo no produto final.

Identicamente, Ferdous *et al.* (2015; 2013) propuseram um projeto de dosagem baseado em cinzas volantes, considerando a variabilidade da densidade do concreto, o teor de ar incorporado, trabalhabilidade e a resistência à compressão. Entretanto, a questão significativa que surge em seu processo de dosagem poderia ser a relação da solução do ativador para a proporção de cinzas volantes. É sabido que na matriz álcali-ativada, a solução alcalina é um ingrediente caro e do ponto de vista de um projeto econômico, o uso da solução alcalina deve ser minimizado e as propriedades frescas e endurecidas desejadas devem ser garantidas.

Na última década, além dos métodos baseados na abordagem de tentativa e erro, a exemplo da Figura 26 (LI *et al.*, 2019), o método fracionário de empacotamento das partículas é o mais utilizado (ZAKKA *et al.*, 2021). Esse método adota o proporcionamento volumétrico dos agregados com base na melhor curva granulométrica. A ideia é preencher os vazios entre as partículas grandes utilizando outras menores, otimizando essa fração. O conceito da teoria da pasta em excesso é adotado onde os agregados são completamente cobertos com a pasta e realçam a fluidez do concreto, isto é, otimizando o tamanho dos agregados a mistura aumenta a trabalhabilidade, estabilidade dimensional e um aumento na resistência à compressão na tenra idade (BONDAR *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018a; MOINI *et al.*, 2015).

**Figura 26** – Exemplo de procedimento de dosagem para concreto álcali-ativado baseado na abordagem de tentativa e erro.



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

Apesar disso, não é levado em conta no método fracionário de empacotamento das partículas as proporções dos reagentes alcalinos e acaba sendo também baseado na abordagem de tentativa e erro, tendo em vista que são os maiores influenciadores de forma combinada com o material precursor nas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais, assim visto anteriormente em outros tópicos.

Posto que extensivas pesquisas tenham se aprofundado na área de concretos álcali-ativados, ainda há uma literatura escassa no tocante ao método de dosagem desses materiais, principalmente utilizando o metacaulim como material precursor, sendo assim, não tendo sido localizado até a presente data nenhum procedimento em específico a ser seguido à risca.

Nesse íterim, a presente dissertação visa apresentar uma proposta de modelo otimizado através do método superfície de resposta (MSR) na dosagem de concretos álcali-

ativados com base em metacaulim, levando em consideração as desvantagens citadas anteriormente dos métodos propostos; sendo, ainda, a maior ênfase ao não desperdício de materiais baseados na abordagem de tentativa e erro, visto que são caros, e garantindo propriedades satisfatórias no estado fresco e endurecido.

### 2.7.1. Modelos de otimização

As propriedades frescas, endurecidas e microestruturais dos concretos álcali-ativados são modificáveis devido a diferentes fatores e sua previsão termina sendo uma tarefa desafiadora. Por consequência, objetivando mitigar tais problemáticas geradas no processo de desenvolvimento desses compósitos, foram empregados em algumas pesquisas diferentes métodos e diferentes ferramentas numéricas, destacando-se: neuro-difuso (NADERPOUR *et al.*, 2020; NADERPOUR & MIRRASHID, 2019; SHAYANFAR *et al.*, 2016), redes neurais artificiais (ARORA *et al.*, 2019; KOÇER *et al.*, 2019; YAZDANI *et al.*, 2019), algoritmos inspirados na natureza (GOLAFSHANI *et al.*, 2020; SHAHNEWAZ *et al.*, 2020; NAJIMI *et al.*, 2019) e programação genética (EMAMIAN *et al.*, 2020; MURAD, 2020; SAMUEL, 2019).

As máquinas de vetores de suporte (SVMs) têm sido usadas recentemente para modelar as propriedades dos concretos álcali-ativados por meio de funções de Kernel para minimizar o trabalho experimental. Na pesquisa de Azimi-pour *et al.* (2020) modelos de SVM linear e não linear adequados com diferentes grãos (linear, polinomial, base radial e sigmóide) foram sugeridos para prever as propriedades frescas e endurecidas. Concluíram-se que esses modelos puderam prever de forma satisfatórias as propriedades como trabalhabilidade e resistências mecânicas, antes que, os dados de entrada fossem apropriados a variável resposta.

Foram estudadas no trabalho de Ahmadi *et al.* (2020) novas formulações de dosagem para determinar a tensão de cisalhamento de vigas de concreto reforçado com fibra de aço (SFRC) sem estribos usando Programação de Expressão Gênica (GEP) e Redes Neurais Artificiais (ANNs) com base em muitos resultados obtidos por testes experimentais. As formulações propostas tiveram a capacidade aceitável para calcular a tensão de cisalhamento médio para uma ampla faixa de distância de cisalhamento para razões de profundidade efetiva.

Diante desse cenário, percebe-se de modo geral através da leitura dos trabalhos relatados que os modelos numéricos são eficazes para prever as propriedades desses

compósitos. Entretanto, muitos pesquisadores optam por modelos de otimização mais triviais, isto é, sem a necessidade de desenvolver uma linguagem de programação mais robusta e que ao final o resultado dessa otimização possa ser igualmente previsto de forma eficiente.

Sendo assim, as técnicas de otimização mais frequentemente utilizadas na produção de concretos são o método Taguchi (AWOLUSI *et al.*, 2021), Plackett-Burman (ZRIBI *et al.*, 2020) e o Método Superfície de Resposta (MSR) (PAKSHIR *et al.*, 2021). O método Taguchi é caracterizado pela redução das variáveis funcionais no processo, a fim de atingir a melhor qualidade com o custo mais baixo através da função perda (AWOLUSI *et al.*, 2021). Por outro lado, o Plackett-Burman, semelhante ao Taguchi, é um método estatístico que permite obter um número relativamente pequeno de variáveis significativas, dentro de muitas variáveis iniciais (ZRIBI *et al.*, 2020).

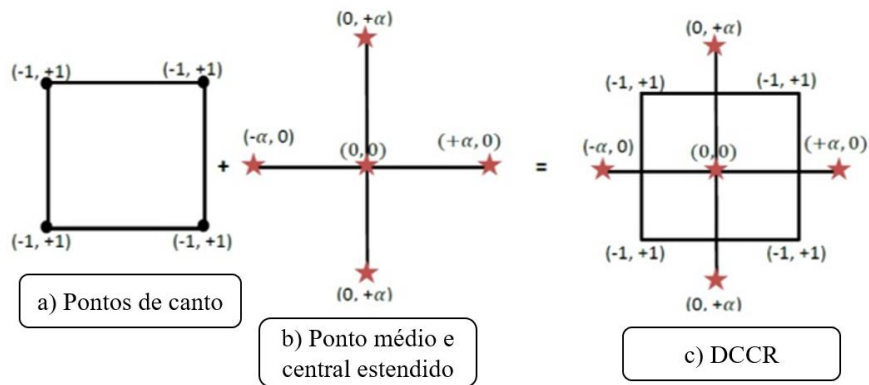
À vista disso, por já ter definido no estudo as variáveis (NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH) através de uma revisão de literatura como os maiores parâmetros influenciadores nos compósitos álcali-ativados, tais métodos terminam não sendo o melhor para aplicabilidade nessa ocasião. Assim sendo, optou-se por empregar o MSR para projetar os experimentos pelos seguintes fatores, conforme Eriksson *et al.* (1998):

- Desenvolvimento de um modelo estatístico para variáveis de saída desejadas;
- Avaliação da relação entre fatores e respostas;
- Otimização das respostas para limitações desejadas; e
- Redução no número de experimentos.

O MSR é uma técnica amplamente aceita para a modelagem e otimização dos resultados experimentais, conforme Bonicelli *et al.* (2020); Kuznetsov *et al.* (2020). Por exemplo, no trabalho de Cihan *et al.* (2019) se usou tal metodologia para desenvolver um modelo estatístico para seis diferentes variáveis como entrada na resistência à compressão do concreto usinado como resposta. Os modelos estatísticos desenvolvidos serviram como um auxílio no projeto de mistura ideal para a obtenção das propriedades desejáveis.

O planejamento fatorial  $2^k$  através dos modelos lineares é o método mais prático para projetar experimentos por meio da ferramenta MSR, isto é, pelo número de combinações ser menor (ZAHID *et al.*, 2018). Como mostrado na Figura 27 (b), essa técnica linear ao utilizar codificações (-1, 0 e +1) é comumente mais utilizada para projetar experimentos por conta que o número de combinações é maior, resultando por si só em resultados mais significativos quando se pensa em um dado espaço amostral (FERDOSIAN & CAMÕES, 2017).

**Figura 27** – Métodos de planejamento experimental de misturas.



**Fonte:** Ferdosian e Camões (2017).

Embora o MSR seja empregado com êxito na modelagem e otimização de dosagem dos concretos de cimento Portland, sua inclusão nos concretos álcali-ativados ainda é pouco explorada. Algumas das poucas abordagens existentes na literatura com tal metodologia, podem ser vistas nos trabalhos de Oyeibisi *et al.* (2020), Zahid *et al.* (2018), Kathirvel *et al.* (2017), Promentilla *et al.* (2016) e Sumabat *et al.* (2015), mas todos esses baseados em cinzas volantes, escória e combinação binárias e ternárias de materiais precursores.

Na pesquisa de Sumabat *et al.* (2015) foi utilizado o MSR para encontrar a formulação ternária ideal no concreto álcali-ativado (cinza de casca de arroz, lama vermelha e terra diatomácea), não só levando em conta as especificações dos materiais pela ASTM C 215 (2008), mas também considerando os atributos relevantes para a preferência do produto, isto é, o desenvolvimento de um material refratário elástico. Foram analisadas as propriedades térmicas, mecânicas e sustentabilidade, onde a mistura ideal foi de 11,56% de lama vermelha, 67,20% de cinza de casca de arroz e 21,24% de terra diatomácea. Concluíram-se que o modelo foi capaz de prever de forma aceitável tais propriedades no estudo, bem como na análise realizada por Promentilla *et al.* (2016).

Na investigação de Kathirvel *et al.* (2017), um total de 18 misturas foram obtidas considerando os parâmetros como relação sólidos/líquido, teor de escória e concentração de hidróxido de sódio para estudar as propriedades mecânicas do concreto álcali-ativado à base de cinzas volantes. Os resultados revelaram pelo MSR que existe uma correlação ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) entre as resistências experimentais e previstas.

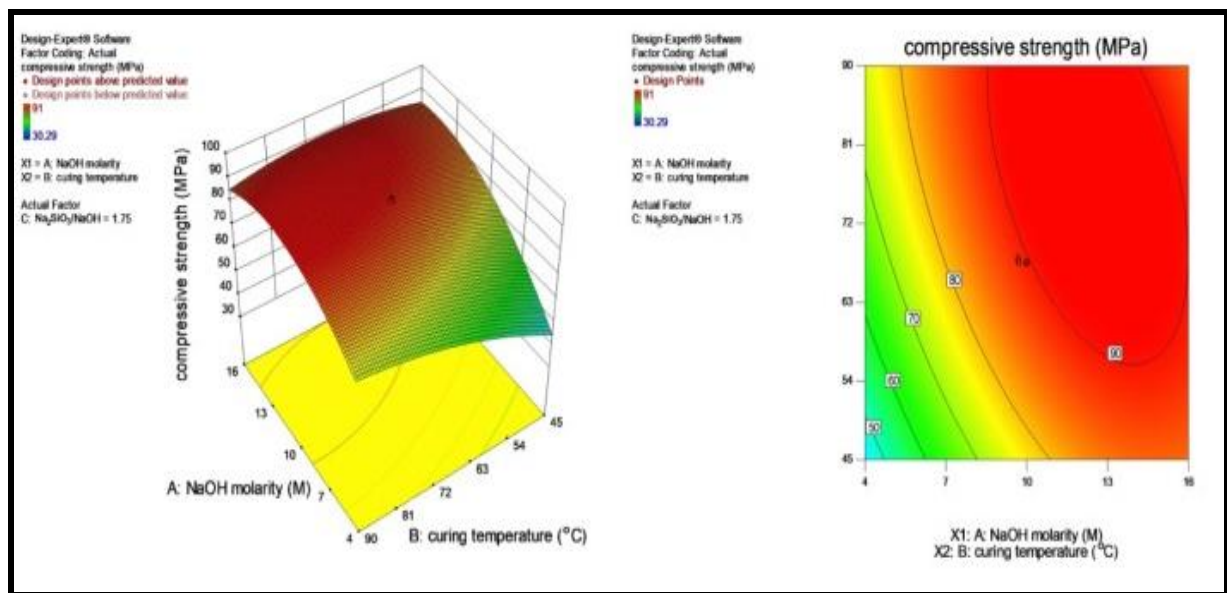
Na busca de obter propriedade satisfatória no estado endurecido (resistência à compressão) de argamassas álcali-ativadas com cinzas volantes, modelos estatísticos foram

desenvolvidos por Zahid *et al.* (2018) verificando o efeito de três variáveis independentes principais (concentração alcalina, proporção de reagentes alcalinos e temperatura de cura). Os valores intermitentes da resistência à compressão ( $R_c$ ) são mostrados nos gráficos de contorno (Figura 28 e 29) respectivamente, onde o aumento das duas variáveis de forma combinada tendem a aumentar a resistência do compósito. Para a série de misturas testadas neste estudo, a resistência poderia ser prevista a partir da equação (1).

$$R_c = -69,9072 + 11,5652x_1 + 2,2101x_2 + 7,2457x_3 - 0,0531x_1x_2 + 0,6588 x_1x_3 - \quad (1) \\ 0,0176x_2x_3 - 0,3491x_1^2 - 0,0097x_2^2 - 3,9437 x_3^2$$

Onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  representa a concentração alcalina, proporção de reagentes alcalinos e temperatura de cura respectivamente.

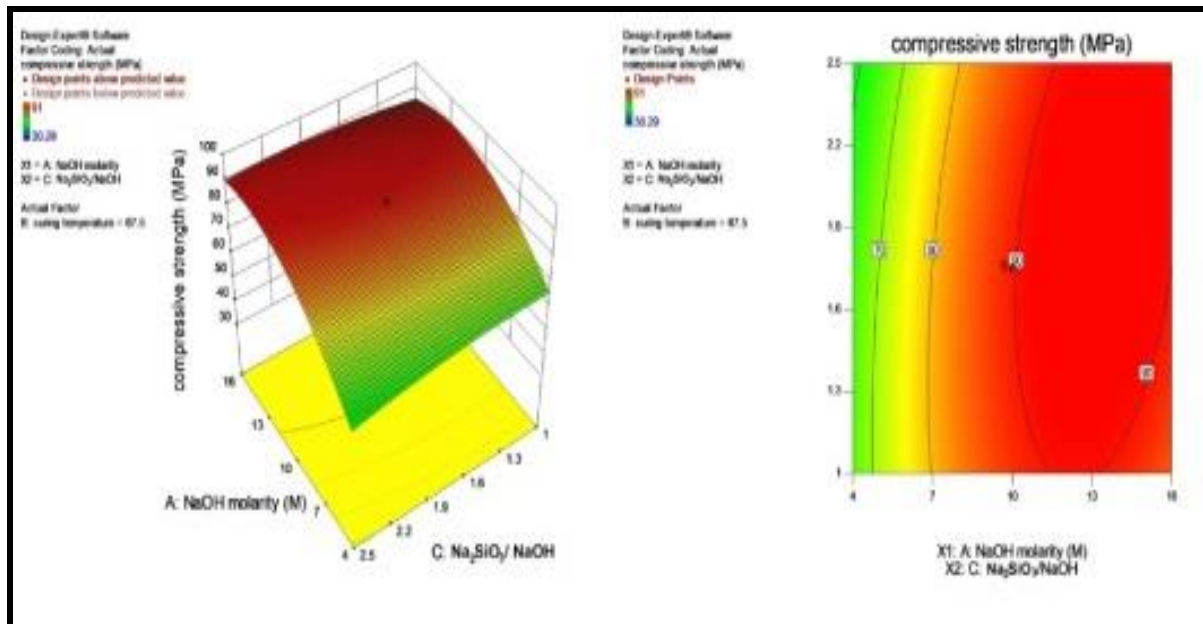
**Figura 28** – Resistência à compressão versus temperatura de cura e concentração alcalina.



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



**Figura 29** – Resistência à compressão versus reagentes alcalinos e concentração alcalina.



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

Os modelos quadráticos obtidos por Zahid *et al.* (2018) assim como os lineares no estudo de Promentilla *et al.* (2016), foram usados para estimar as respostas. Em síntese, os autores provaram que os modelos MSR-ANOVA foram desenvolvidos e validados estatisticamente, onde a diferença entre o  $R^2$  previsto e  $R^2$  ajustável encontrado foi menor que 0,2.

Em geral, os trabalhos caracterizam o planejamento de misturas pelo método superfície de resposta como uma ferramenta eficaz, que pode ser incorporada ao processo de dosagem de concretos, permitindo a diminuição no número de experimentos e melhorando a qualidade dos dados estatísticos obtidos por eles.

Portanto, diante de tudo que foi exposto nessa revisão, esse trabalho traz como ideia principal a apresentação de uma proposta de modelo otimizado para dosagem de concretos álcali-ativados pelo método superfície de resposta, onde toda metodologia utilizada se encontra detalhadamente descrita no capítulo seguinte.

### 3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

Para a produção dos concretos foram utilizados as seguintes matérias-primas (Tabela 5).

**Tabela 5** – Materiais constituintes dos concretos.

<b>Insumo</b>	<b>Descrição</b>
Metacaulim	Comercial
Silicato de Sódio	Comercial
Hidróxido de Sódio	Comercial
Água	Concessionária Local
Agregados	Comercial

O metacaulim foi usado como fonte primária de sílica e alumina. A solução ativadora constituiu da solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), utilizado como fonte extra de sílica, e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), meio alcalino necessário para a geopolimerização acompanhado da água. As propriedades disponibilizadas pelo fabricante para o silicato e hidróxido de sódio estão expostas na Tabela 6 e 7 respectivamente. Para a sintetização do concreto foram adicionados à pasta álcali-ativada agregado graúdo e miúdo.

**Tabela 6** – Características do silicato de sódio.

<b>Determinação</b>	<b>Especificação</b>	<b>Resultado</b>
Estado físico (25°C)	Líquido	Líquido
Coloração	Incolor	Incolor
Alcalinidade – $\text{Na}_2\text{O}$ (%)	16,00 – 19,00	16,13
Sílica – $\text{SiO}_2$ (%)	33,00 – 38,00	34,20
Sólidos Totais (%)	50,00 – 57,00	50,33
Água – $\text{H}_2\text{O}$ (%)	–	49,67
Densidade	1,63 – 1,67	1,63

**Fonte:** Pernambuco Química S/A (2020).

**Tabela 7** – Características do hidróxido de sódio.

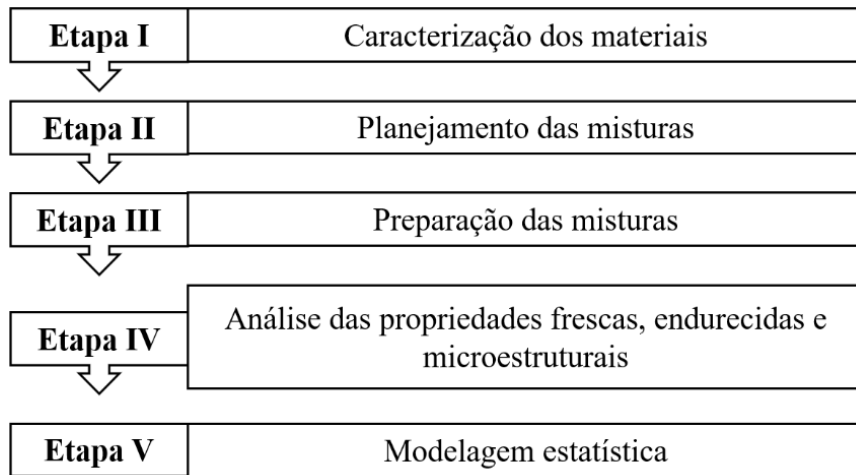
<b>Características</b>	<b>Limite Inferior (%)</b>	<b>Limite Superior (%)</b>	<b>Resultado (%)</b>
Óxido de Sódio – $\text{Na}_2\text{O}$	–	0,040	0,040
Óxido de Ferro – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	0,006	0,006
Pureza	98,00	–	98,50

**Fonte:** Bandeirante Brazmo (2020).

### 3.2. Métodos

A fase experimental foi dividida em 5 (cinco) etapas, conforme fluxograma mostrado na Figura 30.

**Figura 30** – Fluxograma da fase experimental.



### 3.2.1. Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados quanto aos aspectos físicos, químicos e mineralógicos, conforme descrito na Tabela 8.

**Tabela 8** – Análise física, química e mineralógica dos materiais.

Análise	Ensaio	Referência
Física	Massa específica – agregados	NBR NM 52 (ABNT, 2009) e NBR NM 53 (ABNT, 2009)
	Massa unitária – agregados	NBR NM 45 (ABNT, 2006)
	Granulometria – agregados	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
	Teor de umidade – agregados	NBR NM 287 (ABNT, 2012)
	Teor de material pulverulento e argila em torrões – agregados	NBR NM 46 (ABNT, 2003) e NBR 7218 (ABNT, 2010)
	Granulometria – finos	NBR 7181 (ABNT, 2016)
	Massa específica – finos	NBR 16605 (ABNT, 2017)
	Área Específica Superficial – BET	–
Química	Índice de Atividade Pozolânica (IAP)	NBR 12653 (ABNT, 2014), NBR 5751 (ABNT, 2015) e NBR 5752 (ABNT, 2015)
	Fluorescência de raios X (FRX)	–
Mineralógica	Difratometria de raios X (DRX)	–

As características físicas dos materiais utilizados são apresentadas na Tabela 9, onde de acordo com os resultados literários estão como esperados.

**Tabela 9** – Características físicas dos materiais.

<b>Material</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa unitária (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Material pulverulento (%)</b>	<b>Argila em torrões (%)</b>
Metacaulim (MC)	2,58	0,50	13,20	—	—	—
Areia	2,67	1,57	—	1,10	1,30	0,80
Brita	2,79	1,47	—	0,40	—	—

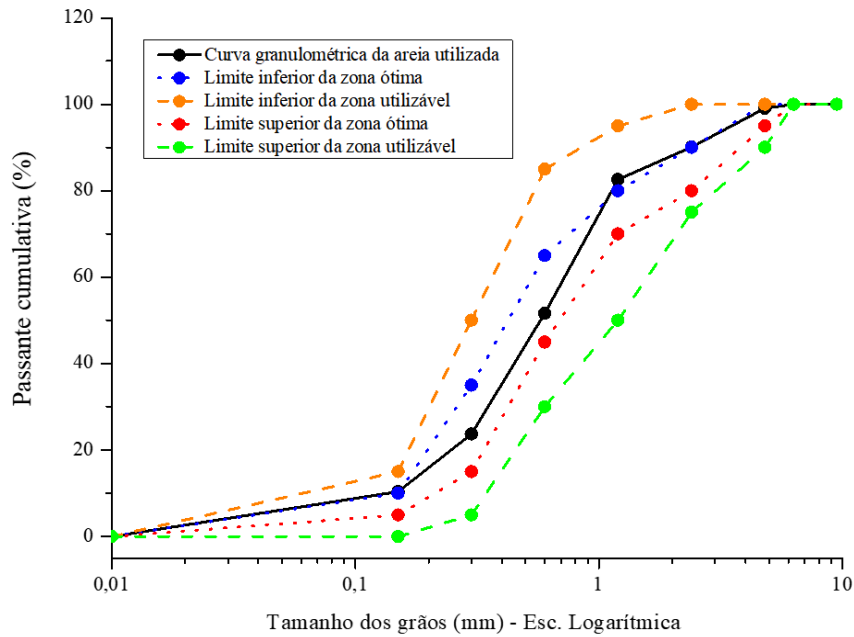
A massa específica do metacaulim (Tabela 9) obedeceu a NBR 16605 (ABNT, 2017) estabelecendo duas leituras e a média dessas leituras foi o valor considerado, assim como para a massa unitária. A área superficial por meio da técnica (BET) do metacaulim foi determinada em um equipamento modelo BELSORP II-MINI através de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 Kelvin. A amostra passou por um tratamento térmico inicial a 120°C por duas horas, em fluxo de nitrogênio, para remoção de possíveis gases adsorvidos na amostra. Diante do resultado do MC, essa área superficial específica é considerada como baixa, conforme Zhang *et al.* (2020b).

A massa específica dos agregados foi determinada usando o princípio de Arquimedes, seguindo a NBR NM 52 (ABNT, 2009) para o agregado miúdo e a NBR NM 53 (ABNT, 2009) para o agregado graúdo. A massa unitária foi determinada no estado solto pela NBR NM 45 (ABNT, 2006). Em ambos os ensaios, fez-se três leituras para cada material e a média dessas leituras foi o valor considerado.

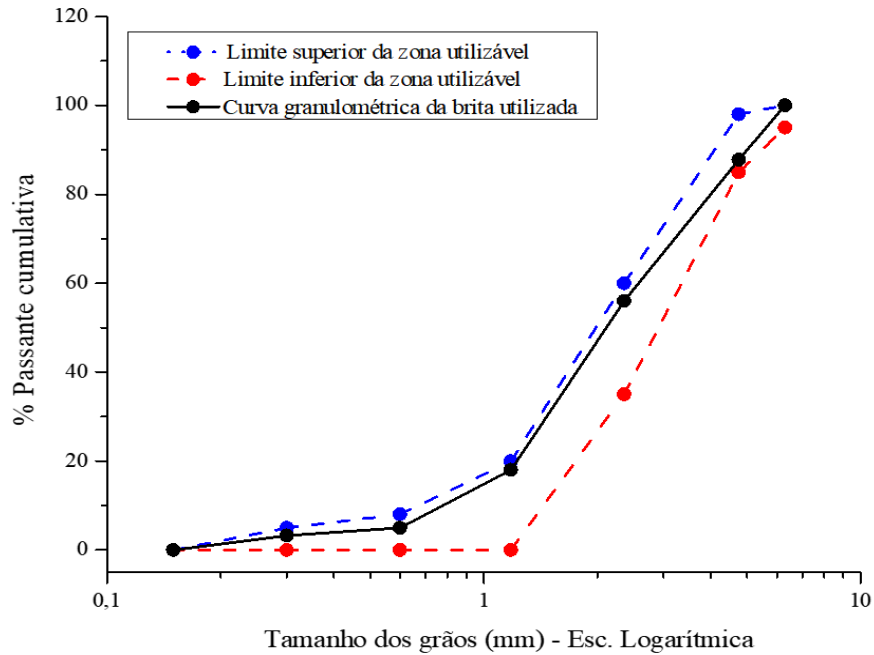
A umidade dos agregados foi determinada pelo método de secagem em estufa, de acordo com a NBR NM 287 (ABNT, 2012). As impurezas orgânicas contida no agregado miúdo foram observadas por meio de dois ensaios: teor de material pulverulentos NBR NM 46 (ABNT, 2003) e argila em torrões NBR 7218 (ABNT, 2010). Em ambos os ensaios, apresentaram resultados que indicaram como adequado para a utilização.

Na Figura 31 e 32 é apresentada a curva granulométrica do agregado miúdo e graúdo respectivamente. O agregado miúdo apresentou um diâmetro máximo de 2,40 mm e um módulo de finura de 2,47, sendo enquadrado pela NBR NM 248 (ABNT, 2003) como areia do tipo média. A curva granulométrica da areia utilizada se comportou praticamente entre o limite inferior e superior da zona ótima. O agregado graúdo apresentou um diâmetro máximo de 25,00 mm e delimitou-se entre a zona utilizável inferior e superior.

**Figura 31** – Curva granulométrica do agregado miúdo.



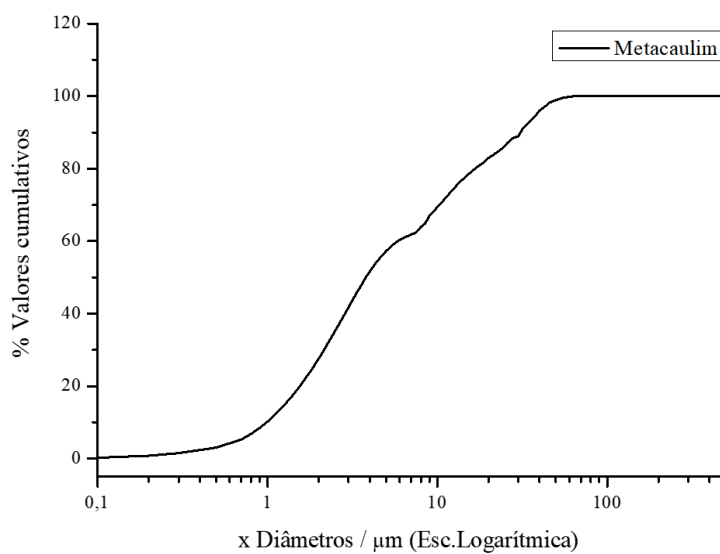
**Figura 32** – Curva granulométrica do agregado graúdo.



A distribuição granulométrica do metacaulim foi obtida pelo método de difração de raios laser, através do granulômetro a laser modelo Cilas 1180, para medida da distribuição do material em uma faixa de tamanho entre 0,5 e 500  $\mu\text{m}$ . Com base na análise granulométrica do metacaulim, 10% dos sólidos são menores que 0,99  $\mu\text{m}$ ; 50% são menores que 3,80  $\mu\text{m}$  e

90% são menores que 32,13  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio das partículas exibiu um valor de 10,41  $\mu\text{m}$ . É possível notar que a maior concentração de partículas finas do metacaulim acontece entre 0,48  $\mu\text{m}$  e 32,13  $\mu\text{m}$  (Figura 33). Conforme Zhang *et al.* (2020b), esse diâmetro médio do metacaulim é responsável pelo efeito fíler e pela geração de pontos de nucleação em matrizes álcali-ativadas.

**Figura 33** – Curva granulométrica do metacaulim.



Para medir o índice de atividade pozolânica do metacaulim (MC), empregou-se do procedimento descrito na NBR 5751 (ABNT, 2015) e NBR 5752 (ABNT, 2015). O MC alcançou resistências à compressão com valores de 9,50 MPa e 18,25 MPa, com cal e cimento Portland respectivamente, atendendo aos requisitos como material pozolânico.

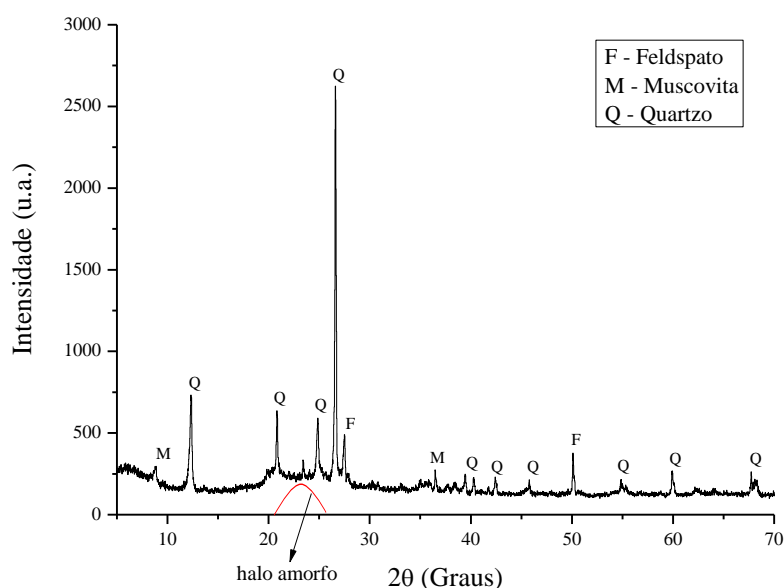
No que se refere ao diagnóstico da composição química do metacaulim (FRX), peneirou-se a amostra na malha n° 200 mesh, depois foram comprimidas pastilhas a uma carga de 80 kN e colocado no porta amostra do equipamento Shimadzu EDX-720. De acordo com o resultado obtido na Tabela 10 e em conformidade com a NBR 12.653 (ABNT, 2014), o MC atendeu aos requisitos como material pozolânico Classe N, pois apresentou teor de  $\text{SO}_3$  menor que 4%, e a soma de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{F}_2\text{O}_3$  maior que 70%.

**Tabela 10** – Composição química do metacaulim.

Material	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{SO}_3$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	LOI (%)
MC	53,65	31,79	9,90	0,12	1,17	0,08	0,20	0,65	1,84	0,60

Para a análise mineralógica por difração de Raios-X, a amostra foi peneirada na malha nº 200 mesh e posteriormente depositado no porta amostra, passando por uma leve compressão antes de serem depositadas no equipamento Siemens Bruker modelo D5000 através da radiação  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda  $\lambda = 1.5418$  com Raios-X em 30kv e 30mA, velocidade de leitura de  $1^\circ/\text{min}$  num intervalo de  $5^\circ$  a  $70^\circ$   $2\theta$  a um passo angular de  $0,02^\circ$   $2\theta$ . Para a identificação dos picos usou-se do software X'Pert HighScore Plus 2.0. Na Figura 34 é apresentado o difratograma do metacaulim.

**Figura 34** – Difratograma de Raios-X do metacaulim.



De acordo com a Figura 34 é possível observar alguns picos intensos do MC, sendo compostos majoritariamente por fases cristalinas de feldspato, muscovita e quartzo. Esses minerais quando aparecem na argila caulinítica podem ser prejudiciais a sua qualidade, podendo afetar algumas propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade (SILVEIRA *et al.*, 2016). Outro fator importante a ser analisado na Figura 34 é o halo amorfo presente entre  $22^\circ$  -  $27^\circ$   $2\theta$ , embora não seja de grande intensidade, mas sua presença é comum em pozolanas e, geralmente, indica certo potencial reativo dos materiais pozolânicos.

### 3.2.2. Planejamento das misturas

Primordialmente, decidiu-se realizar uma revisão sistemática de literatura a fim de investigar os valores predominantes da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) dos concretos álcali-ativados com metacaulim, de forma a detalhar

a melhor combinação das matérias-primas.

Foram selecionadas duas bases nacionais e uma base internacional em concordância com a compatibilidade da pesquisa. Assim, as bases SciELO e Catálogo de Teses e Dissertações (CTD – CAPES) como sustentações nacionais e Scopus (maior banco de dados e por todas as outras bases internacionais estarem indexadas a ela) foram então essas as escolhidas.

A partir disso, tornou-se possível estipular as palavras-chave na varredura das bases de dados. Algumas tentativas foram executadas e verificou-se que as palavras-chave que mais se harmonizaram à pesquisa nacional e internacional proposta foram, respectivamente:

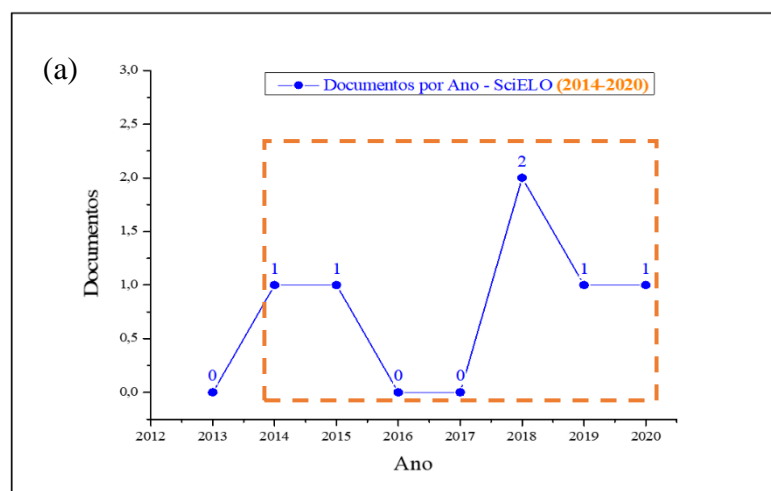
(1) *Concreto Geopolimérico\** AND NOT *Argamassas Geopoliméricas\** AND *Metacaulim*.

(2) *Geopolymer Concrete\** OR *Inorganic Polymers\** AND NOT *Geopolymer Mortars\** AND *Metakaolin*.

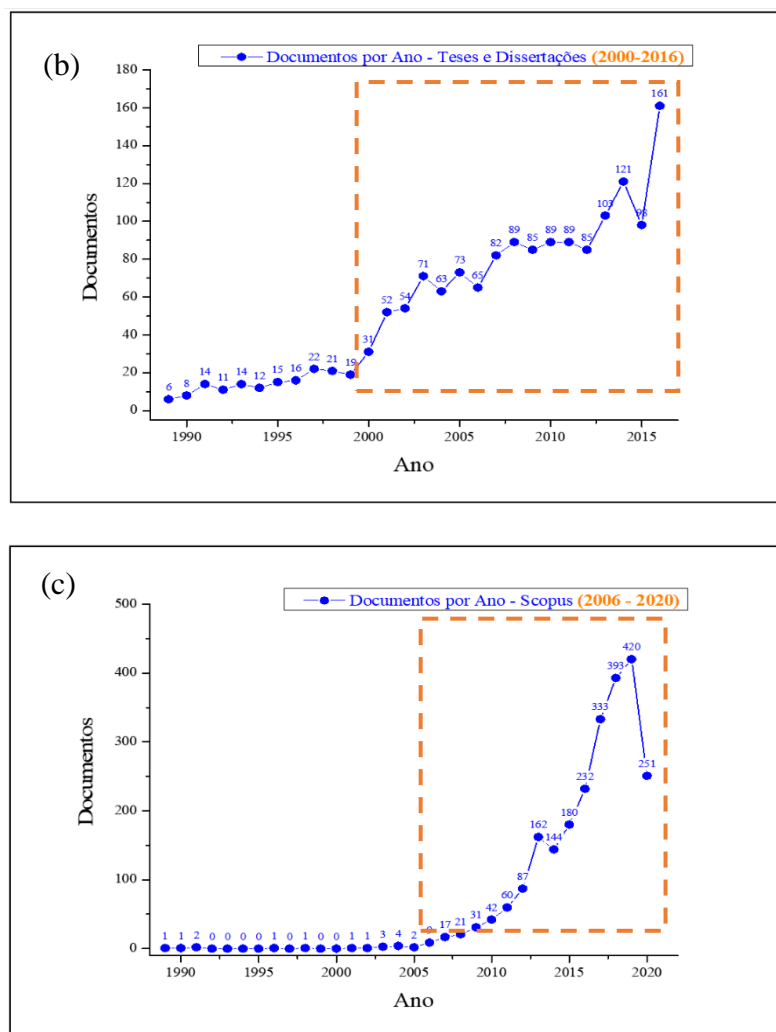
Ao mesmo tempo, nota-se o uso do operador lógico booleano (OR, AND e AND NOT) definindo relações entre os termos de uma pesquisa bastante refinada.

Inicialmente, estabeleceu-se como filtro os trabalhos publicados apenas no idioma em português e inglês. Em seguida, selecionou-se os números expressivo de publicações por período e por entender que, houve um aprofundamento no entendimento do mecanismo investigado. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos nos bancos de dados selecionados pelas palavras-chave (1) e (2) de forma geral, que foi realizada em setembro de 2020.

**Figura 35** – Maiores ocorrências de publicações (a) SciELO; (b) CTD – CAPES e (c) Scopus.







Na Figura 35 (a) são mostradas as maiores ocorrências de publicações na base SciELO, sendo estas entre o período 2017 – 2020. Já na Figura 35 (b) as maiores eventualidades de publicações na base CTD – CAPES, compreendendo-se entre os anos de 2000 – 2016. Por fim, na base Scopus, o número expressivo de artigos publicados deu-se na última década (2010 – 2020). Na Tabela 11 estão os documentos extraídos de forma detalhada após a aplicação das palavras-chave (1) e (2) nas bases, mediante o período de tempo selecionado de maior ocorrência.

**Tabela 11** – Extração dos documentos nas bases.

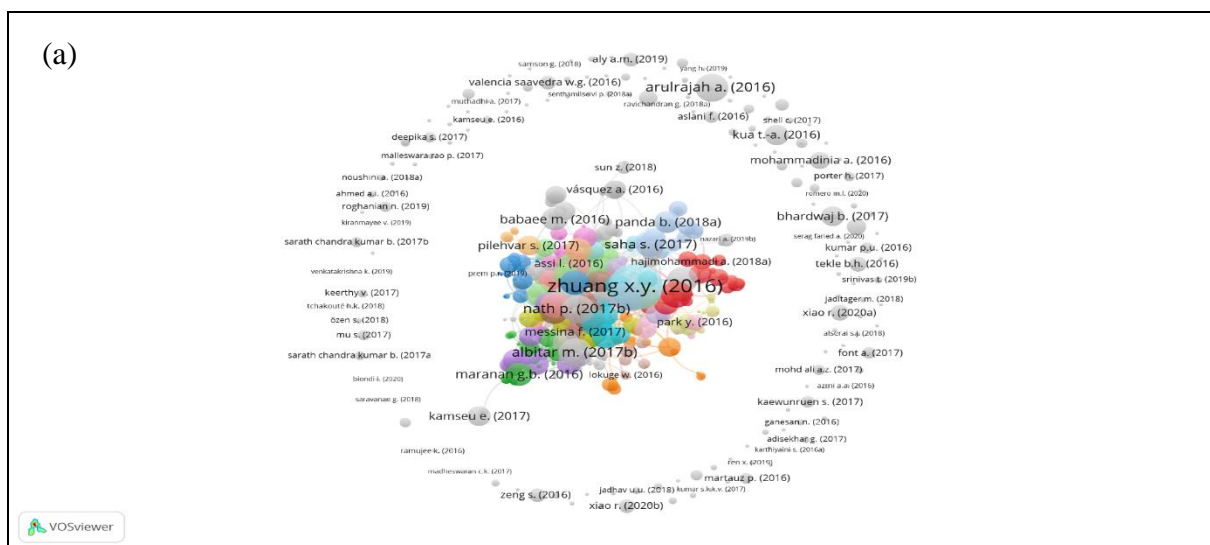
Base de dados	Documentos das palavras-chave (1) e (2)
SciELO (2014 – 2020)	4
CTD (2000 – 2016)	75
Scopus (2010 – 2020)	277
<b>Total</b>	<b>356</b>

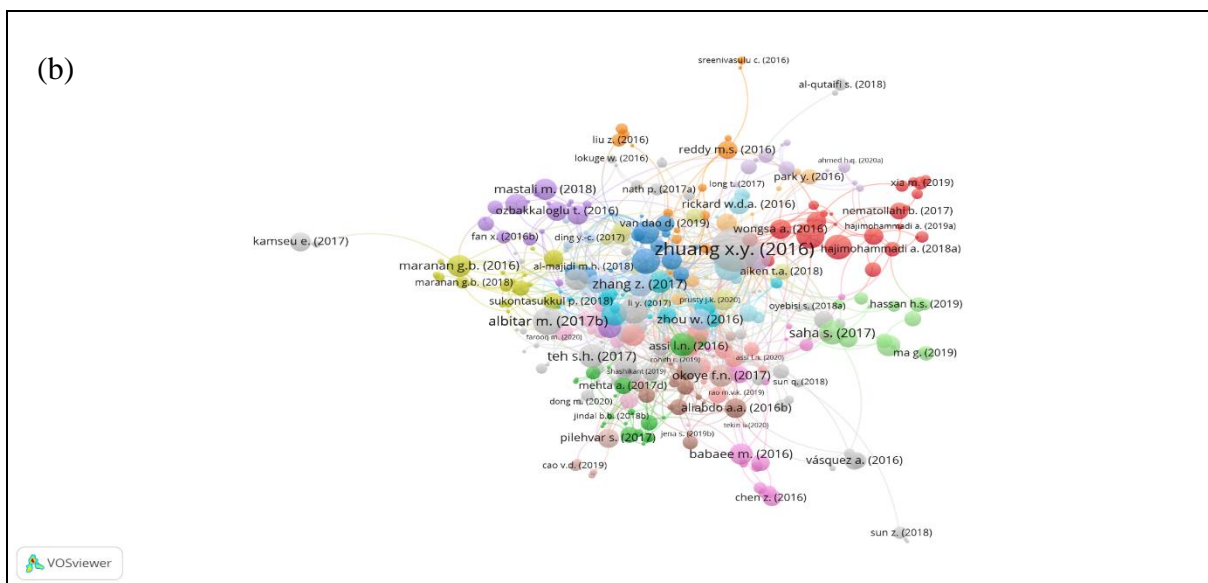
Antes da extração dos documentos, pensou-se no emprego do VOSviewer como ferramenta de software para construção e visualização de redes bibliométricas com a funcionalidade de mineração, que pode ser usada para construir e visualizar redes de co-ocorrência de termos importantes extraídos de um corpo de literatura científica. Em seguida, como ferramenta para indexar os manuscritos, permitindo recuperar informações referentes ao título, autores, ano de publicação, fonte e resumo utilizou-se do software Mendeley Desktop.

Após a extração dos documentos, analisou-se a incompatibilidade do formato do arquivo de base para base, a exemplo da CTD – CAPES, salvando os arquivos somente em PDF. Logo, aplicou-se um conversor de arquivo (convertio.co) como forma de permitir todos os documentos no mesmo formato, sendo \*RIS\* para o Mendeley e depois transformando esse próprio arquivo em \*CSV\* para o VOSviewer. Ao contrário da base CTD – CAPES, foi possível extrair os documentos em ambos formatos tanto na base SciELO como na Scopus.

Para a análise das redes documentais foi realizada a exportação dos (4 documentos SciELO + 277 documentos Scopus, resultando na exportação de 281 documentos) para o VOSviewer (versão 1.6.7). Os mapas criados a partir desse software permitiram a análise gráfica baseada na co-ocorrência de itens analisados, sendo este adotado em relação as citações de um para o outro. Vale salientar que, a base CTD – CAPES não entrou nessa exportação pelo fator dos artigos internacionais raramente citarem as dissertações e teses nacionais. Após a exportação, notou-se que alguns dos 281 documentos da rede não estava conectado um ao outro (Figura 36a), sendo o maior conjunto de itens conectados igual a 87 documentos (Figura 36b).

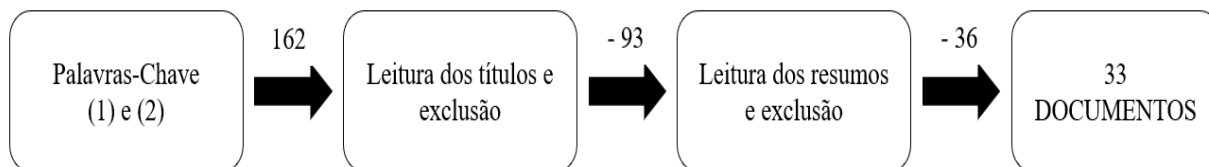
**Figura 36** – (a) documentos não conectados; (b) documentos conectados.





Com o propósito de iniciar o diagnóstico de cada artigo, somou-se os 87 documentos conectados mais os 75 documentos da base CTD – CAPES, e organizou-se parâmetros para a lapidação da busca, excluindo-se a partir da leitura de seus títulos e resumos. A Figura 37 ilustra todo o processo aplicado no critério de seleção.

**Figura 37** – Esquema de lapidação na extração dos artigos para leitura.



Ao total, leu-se 33 manuscritos e extraiu destes os valores predominantes quanto a concentração alcalina (NaOH) e razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  nesses compósitos. A Tabela 12 relata de forma detalhada os valores dessas matérias-primas.

**Tabela 12** – Combinação das matérias-primas na produção dos concretos álcali-ativados com metacaulim.

<b>Autores</b>	<b>NaOH (M)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH</b>
Aguiar (2012)	10; 12; 14	1,5; 2,0; 2,5
Ahmed <i>et al.</i> (2020)	14	2,0
Alghannam <i>et al.</i> (2020)	8; 14	1,0; 2,0; 3,0
Allem (2016)	10; 12; 14	2,0; 2,5
Alvarenga (2018)	14; 16	3,0
Alves <i>et al.</i> (2019)	8; 10	2,5; 3,0
Boonanunwong <i>et al.</i> (2016)	8	1,5
Caballero (2017)	10; 12; 14	1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0
Caballero <i>et al.</i> (2019)	10	2,5
Catauro <i>et al.</i> (2020)	10; 12	2,5; 3,0
Dao <i>et al.</i> (2019)	10; 12; 14	2,0; 2,5; 3,0
Deepak e Lakshmi (2019)	10; 12	2,0; 2,5; 3,0
Duarte (2017)	12	2,0; 2,5
Ferone <i>et al.</i> (2013)	10; 14	1,0; 2,0
Fornasa (2017)	10	2,5
Frayyeh <i>et al.</i> (2020)	12	2,0
Hartmann (2016)	14	1,0; 1,5; 2,0; 2,5
Hwalla <i>et al.</i> (2020)	8; 10; 12	2,0
Khalil <i>et al.</i> (2019)	12	2,5
Khumar e Revathi (2020)	8	2,0
Kirschner e Harmuth (2004)	12	2,5
Kong e Sanjayan (2008)	8	1,5; 2,0
Mazza (2010)	12	2,0; 2,5; 3,0
Melo (2016)	12; 14; 16	2,0; 2,5; 3,0
Miradikhou <i>et al.</i> (2020)	10; 12; 14; 16	1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0
Panda <i>et al.</i> (2018)	14	2,5
Riyap <i>et al.</i> (2019)	10; 12; 14	2,0; 2,5; 3,0
Skaf (2008)	8; 10; 12; 14; 16	2,0; 2,5
Soares (2006)	12	2,0
Trindade (2017)	8; 10; 12	1,0; 1,5; 2,0
Xie <i>et al.</i> (2020)	8; 12; 16	1,0; 2,5; 3,0
Yahya <i>et al.</i> (2015)	14	1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0
Zhang <i>et al.</i> (2019)	10	2,5

Em linhas gerais, após a extração dos dados da literatura, foi possível realizar o planejamento experimental fatorial  $2^k$  ( $k = 2$ ) através dos modelos lineares completo. Esse método consiste em uma importante ferramenta para otimizar o aproveitamento dos resultados experimentais reduzindo o número de ensaios necessários para uma análise em um dado espaço amostral.

O planejamento fatorial por meio dos modelos lineares inclui a definição dos níveis de

estudo das variáveis (-1, 0, +1), exibidos na Tabela 13, tendo estes empregado os valores intermediários da revisão sistemática de literatura (Tabela 12).

**Tabela 13** – Níveis das variáveis.

	<b>- 1</b>	<b>0</b>	<b>+ 1</b>
<b>NaOH (M)</b>	10	12	14
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH</b>	1,5	2,0	2,5

Dessa forma, fez-se combinações com replicatas entre estes parâmetros codificados (Tabela 14), e realizou traços referentes a essas interações para obter a média das variáveis de respostas. Com isso, através da opção Experimental Design (DOE), presente no STATISTICA 10.0, construiu-se os diagramas e realizou-se as análises.

**Tabela 14** – Combinação dos parâmetros codificados.

	<b>Codificação</b>	<b>NaOH (M)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH</b>
TRAÇOS	T-10-1,5	10	1,5
	T-14-1,5	14	1,5
	T-10-2,5	10	2,5
	T-14-2,5	14	2,5
	T-12-2,0	12	2,0

Sincronicamente, avaliou-se o desempenho das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais desses compósitos em relação aos valores extremos no que se refere aos pontos centrais de cada variável obtidos na revisão sistemática de literatura (Tabela 12), seguindo da mesma metodologia de replicatas, a fim de obter a média das variáveis de respostas.

**Tabela 15** – Combinação dos parâmetros codificados dos pontos extremos.

<b>PONTOS EXTREMOS</b>			
	<b>Codificação</b>	<b>NaOH (M)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH</b>
TRAÇOS	T-8-2,0	8	2,0
	T-16-2,0	16	2,0
	T-12-1,0	12	1,0
	T-12-3,0	12	3,0

A composição do traço escolhido em massa foi 1:2:3 (metacaulim: areia: brita) baseado em trabalhos anteriores realizados no Instituto Militar de Engenharia e por resultar em boas características frescas e endurecidas (MELO, 2011; SKAF; BIGNO, 2008; DIAS, 2005; SILVA, 2000). A razão sólidos/líquido foi de 0,80, sendo este valor ideal também

obtido por Perez-Cortes *et al.* (2020) e Rováník *et al.* (2018) em suas pesquisas.

A concentração alcalina é exibida na Tabela 16. Considerando que 1 mol/L (M) de hidróxido de sódio corresponde a 40g de massa molar, então foram preparadas as soluções de acordo com as proporções descritas. Em posterior, é exposto na Tabela 17 a porcentagem utilizada da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  no tocante a preparação da solução ativadora para a produção dos compósitos.

Vale salientar que, no momento da dissolução do hidróxido de sódio na água, ocorre uma elevação na temperatura devido às reações exotérmicas que acontecem no meio; isto posto, a solução foi elaborada 24h antes da realização das misturas para que a temperatura voltasse à condição ambiente e não houvesse influência nas reações de geopolimerização.

**Tabela 16** – Soluções das concentrações alcalinas.

Soluções (mol/L)	8 M	10 M	12 M	14 M	16 M
Água (g)	750	750	750	750	750
NaOH (g)	240	300	360	420	480
Água/NaOH	3,13	2,50	2,08	1,79	1,56

**Tabela 17** – Soluções dos reagentes alcalinos.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
NaOH (%)	50	40	34	28	25
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	50	60	66	72	75

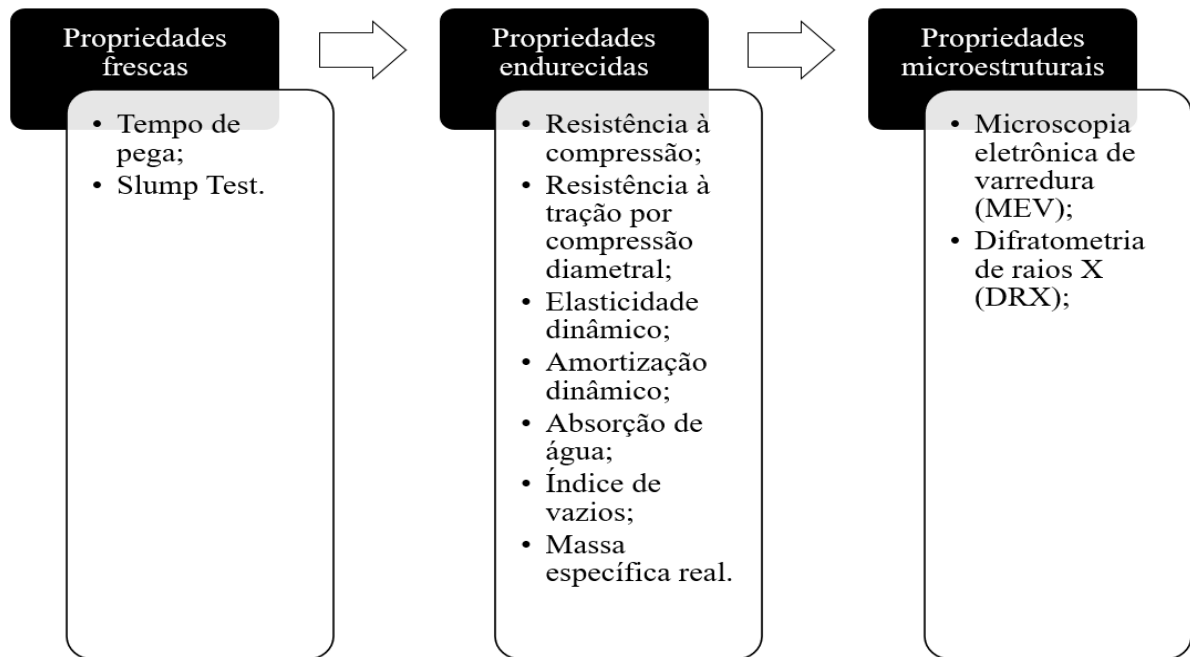
### 3.2.3. Preparação das misturas

A produção dos corpos de prova foi efetuada em conformidade com a NBR 5738 (ABNT, 2015). Todavia, excetuando a configuração de cura, onde realizou-se de uma cura térmica na temperatura de 60°C por um período de 48h. Em posterior, as amostras foram desmoldadas e protegidas por um plástico filme para se evitar a perda de água e deixados à temperatura ambiente até a primeira idade da realização dos ensaios.

### 3.2.4. Análise das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais

A fase experimental das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais dos compósitos álcali-ativados foram divididas em 3 (três) etapas representadas a seguir, conforme a Figura 38.

**Figura 38** – Fase experimental das propriedades frescas, endurecidas e microestruturais.



As propriedades frescas constituíram em duas etapas: numa primeira realizou-se pastas ativadas alcalinamente para a verificação dos tempos de pega de acordo com a NBR 16607 (ABNT, 2018) passando por um ajuste em relação ao tempo de pega final, avaliando a cada 10 minutos. Em outra, examinou-se a consistência dos concretos através do ensaio de abatimento por tronco de cone pela NBR NM 67 (ABNT, 1988).

O estudo das propriedades endurecidas dos concretos foi avaliado pelos ensaios de resistência à compressão axial pela NBR 5739 (ABNT, 2018), resistência à tração por compressão diametral pela NBR 7222 (ABNT, 2011), módulo de elasticidade e amortização dinâmico pela ASTM E 1876 (2007) e absorção de água, índice de vazios e massa específica real pela NBR 9778 (ABNT, 2009).

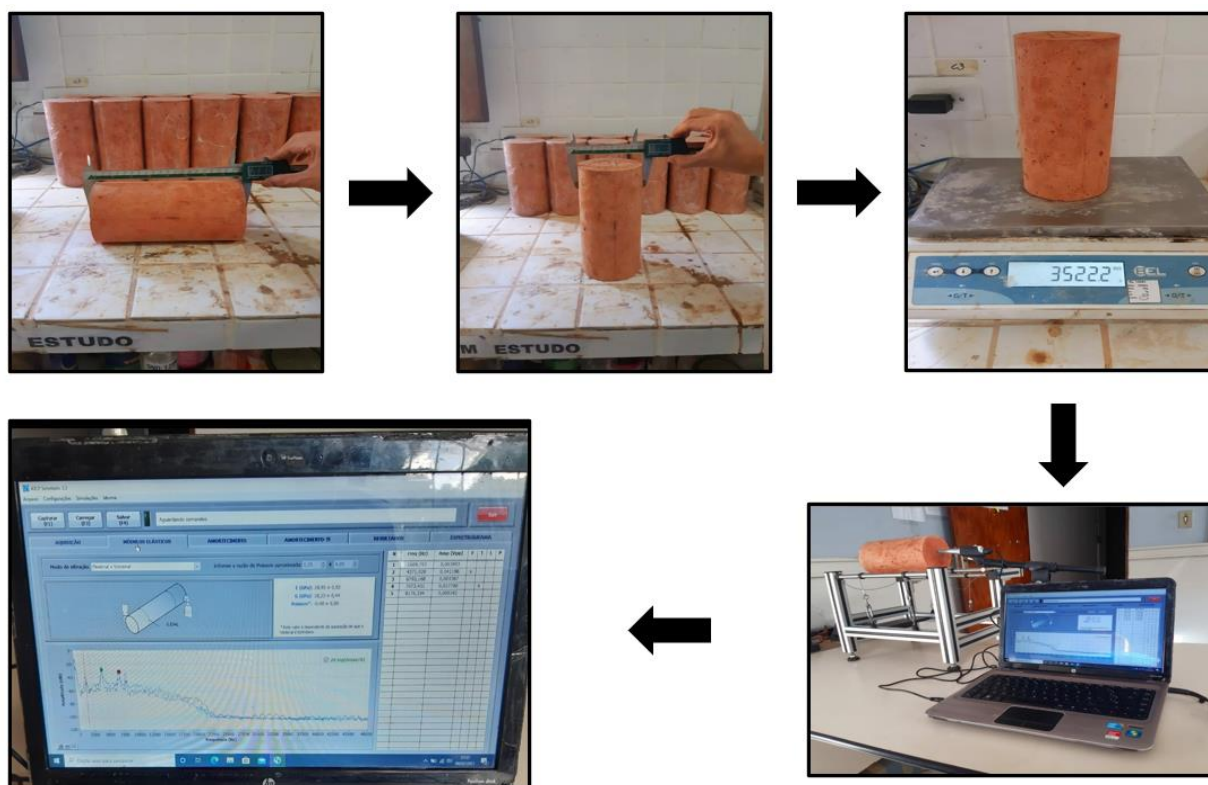
Foram confeccionados 15 corpos de prova (100mm x 200mm) para cada tipo de traço produzido, obtendo-se a média aritmética de 3 corpos de prova aos 7 e 28 dias dos resultados à resistência à compressão axial, tração por compressão diametral, módulo de elasticidade e amortização dinâmica. Em seguida, avaliou-se os últimos 3 corpos de prova para o ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica real, obtendo-se sua média aritmética aos 28 dias. Vale ressaltar que, os corpos de prova utilizados no ensaio de elasticidade e amortização dinâmica foram posteriormente utilizados para o ensaio de tração por compressão

diametral, tendo em vista que não havia interferência dos resultados (ensaio não destrutivo), juntamente com a disponibilidade de material de partida.

Para avaliar a resistência à compressão axial e tração por compressão diametral os corpos de prova foram colocados em uma prensa Shimadzu sob velocidade de carregamento de  $(50 \pm 10)$  N/s até sua ruptura.

Para a análise do módulo de elasticidade e amortização dinâmico usou-se do equipamento Sonelastic, determinando tais propriedades através do método de excitação por impulso. As soluções do equipamento estavam de acordo com as normas ASTM E 1876 (2007), ASTM C 1259 (1998), ASTM C 215 (2008) e correlatas, podendo ser utilizada para vários tipos de materiais. Para o ensaio, cada corpo de prova foi pesado e numerado, sendo realizada três repetições do impulso e obtendo a média aritmética como resultado. A Figura 39 ilustra todo esse processo.

**Figura 39** – Etapas do processo para análise da amortização e amortecimento dinâmico.



No tocante ao ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica real aos 28 dias, os corpos de prova foram secos em estufa à temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  por um período de 72 horas e realizado o registro de suas massas. Em seguida, os corpos de prova foram submersos em água à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  por um período de 72h e depois de saturados,



foram levemente secos, tendo, na sequência, suas massas registradas; depois, foram colocados em um autoclave coberto de água levando à ebulição de forma progressiva (4°C/min) por um período de 5h à temperatura de 100°C. Por fim, deixou-se os corpos de prova esfriar naturalmente à temperatura de 25°C para então registrar suas massas e calcular a absorção de água, índice de vazios e massa específica real.

Para a avaliação microestrutural foram realizados os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de Raios-X (DRX).

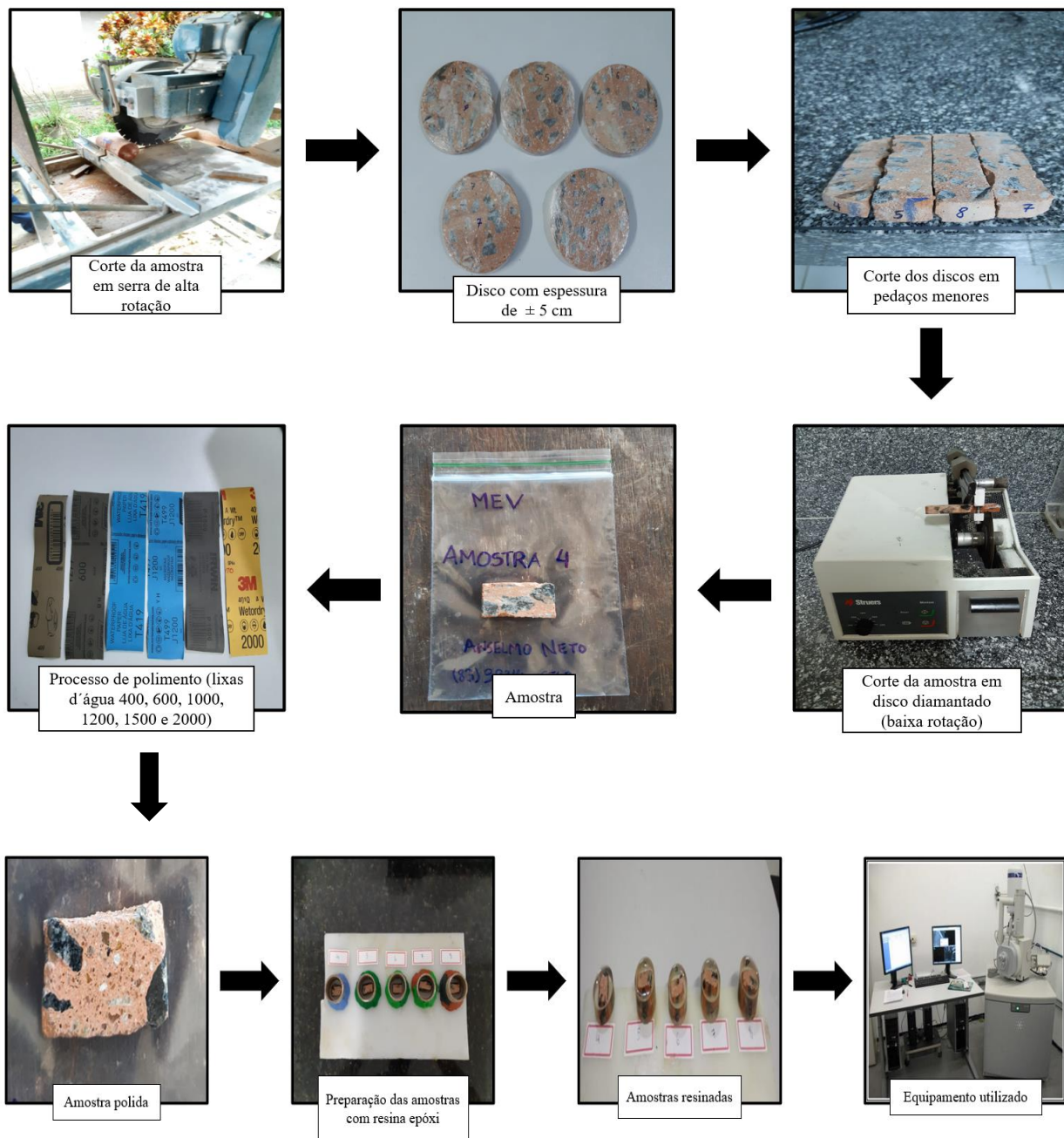
Na microscopia eletrônica de varredura, escolheu-se apenas 5 das 9 amostras diferentes aos 28 dias, a fim de analisar a influência da concentração alcalina e reagentes alcalinos nesses concretos. Os corpos de prova de dimensões (10 x 20) cm foram cortados ao meio em formato de disco com espessura de  $\pm 5$  cm. Em seguida, esses discos foram cortados em dimensões de 3 cm x 3 cm e 1 cm de espessura utilizando serra de baixa rotação com disco diamantado, lubrificado com óleo mineral.

Após o corte, as amostras foram imersas em álcool isopropílico em ultrassom durante 24h para interrupção das reações de hidratação e como forma de retirar o óleo mineral penetrado na amostra durante a execução do corte. Em posterior, as amostras foram submetidas ao processo de secagem em estufa, permanecendo 24h a uma temperatura de 35°C.

Ao fim dessa etapa de preparação, cortou-se pedaços de cano PVC colados sua superfície com plasticina em extensão plana e colocado cada amostra com a face a ser analisada no equipamento com a parte superior utilizando resina epóxi com baixa viscosidade, baixo índice de refração e baixa retração. Passado o período de 24h, efetuou-se o polimento das amostras utilizando-se lixas d'água de 400, 600, 1000, 1200, 1500 e 2000. Após o polimento, as amostras receberam uma camada condutora de carbono e foram mantidas em dessecador à temperatura ambiente, até o momento da análise.

O microscópio eletrônico de varredura (FEI – Quanta 450) foi utilizado a 20 kV e detector de elétrons retroespalhados com uma ampliação de 250x para capturar as imagens nas amostras, sendo este realizado no laboratório TECNOMAT – UFPB. A Figura 40 ilustra de forma detalhada o processo.

**Figura 40** – Etapas do processo para análise das amostras no MEV.

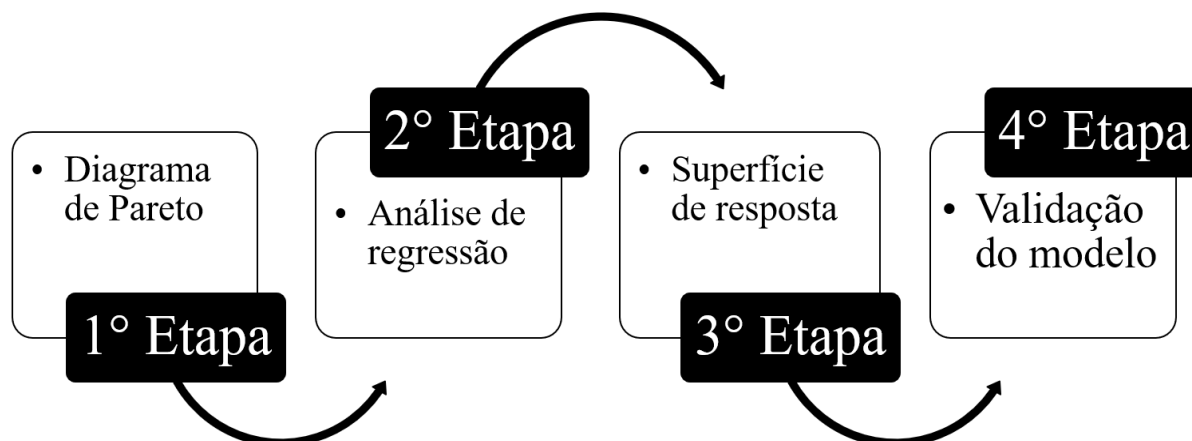


No tocante ao ensaio de DRX, empregou-se do mesmo procedimento metodológico do material de origem (MC), excetuando que antes das amostras virarem pó, empregou-se de uma máquina de corte de média rotação para fazer o desgaste das 9 amostras diferentes aos 28 dias.

### 3.2.5. Modelagem Estatística

A modelagem estatística foi dividida em quatro etapas. A Figura 41 abaixo ilustra todo o processo aplicado.

**Figura 41** – Etapas da modelagem estatística.



Na primeira etapa, a investigação dos parâmetros influenciadores sobre a concentração alcalina (NaOH) e reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) no estado fresco e endurecido na variável resposta foi empregado com o auxílio do STATISTICA 10.0, usando o diagrama de Pareto. Neste diagrama, ponderou-se os critérios estatisticamente significativos, cujo os efeitos com p-valores igual a 0,05. Neste momento, a tendência do comportamento das variáveis independentes no processo é indicada através dos sinais dos efeitos estimados, positivos e negativos representando respectivamente, indicando um comportamento diretamente ou inversamente proporcional à resposta.

Na segunda etapa, compreendeu-se, a partir do diagrama de Pareto, quais variáveis eram estatisticamente significativas, foram ajustadas equações características (modelos) para cada variável de resposta em função das variáveis de controle considerando um intervalo de confiança de 95%.

Na terceira etapa, as superfícies de resposta foram estabelecidas no diagrama dois vértices (variáveis independentes), modificando o último vértice com a variável resposta (variável dependente) definidos.

Por fim, construiu-se a validação dos modelos utilizando um diagrama com os valores preditivos e observados para realizar confrontação, bem como por meio de um cálculo fundamentado em uma tabela de análise de variância (ANOVA), podendo-se dizer, se os modelos de equações foram realmente preditivos significativos e com a necessidade de ajuste ou não.

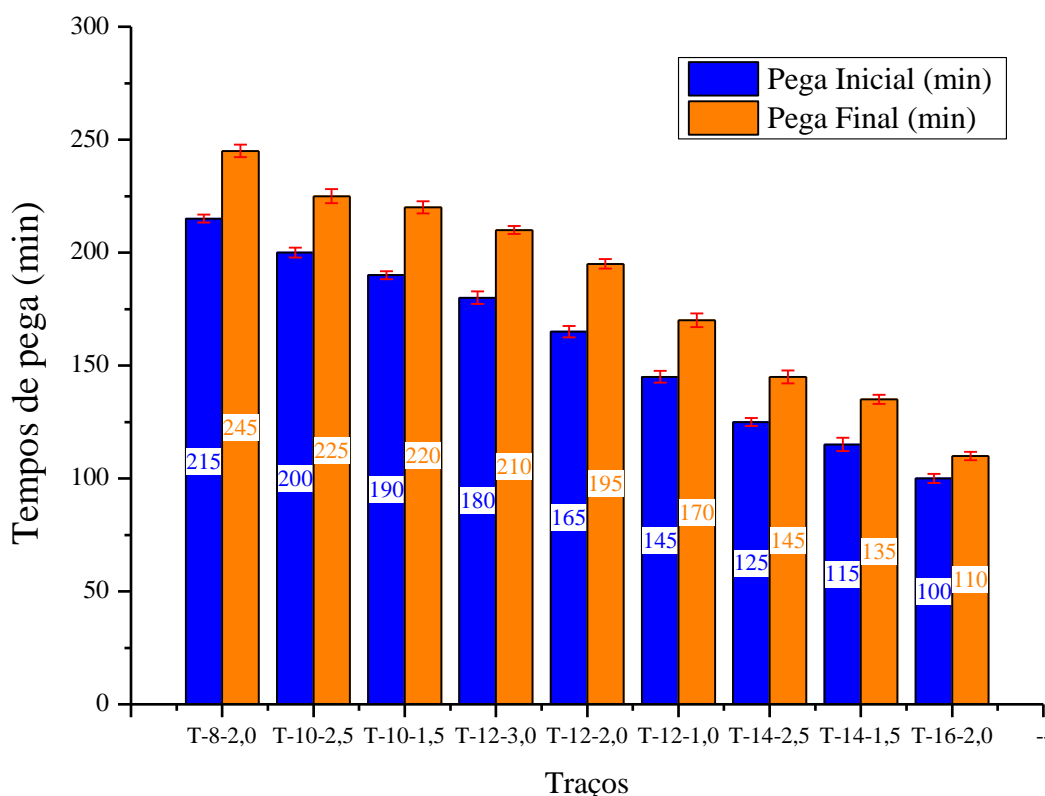
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estado Fresco

#### 4.1.1. Tempos de pega

Na Figura 42 são exibidos os resultados do ensaio no tocante aos tempos de pega inicial e final mutuamente.

**Figura 42** – Tempos de pega das pastas álcali-ativadas de metacaulim.



Na Figura 42, observa-se que o aumento da concentração alcalina (NaOH) acompanhado da redução da razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) acelerou a taxa de dissolução dos materiais de origem. Conforme relatado por Kee e Lee (2020); Siyal *et al.* (2016); Nath e Sarker (2014), esse tipo de comportamento das variáveis precipita a cinética de reação e o processo de condensação, o que resulta em um ajuste de tempo inicial e final de forma mais rápida. Essa cinética acelerada é percebida no traço T-10-2,5 em comparação ao T-16-2,0, assim como, reduzindo-se o tempo de pega inicial e final em 100 e 115 minutos respectivamente.

Similarmente, também pode ser visto que a redução da proporção  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5 para 1,5, a enfatizar os traços T-10-2,5 e T-10-1,5 para uma mesma concentração alcalina

(10 M), diminuiu-se o tempo de pega inicial e final em 10 e 5 minutos mutuamente. Por outro lado, ao abater ainda mais a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 3,0 para 1,0 para uma concentração alcalina de maior grau (12 M), o traço T-12-3,0 em comparação ao T-12-1,0 apresentou uma redução do tempo de pega inicial e final de 35 e 40 minutos respectivamente. Segundo Davidovits (2015), a atenuação da proporção  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  presente na solução ativadora acelera a taxa de reação e o endurecimento dos aluminossilicatos.

Alguns autores como Güllü *et al.* (2021); Zhu *et al.* (2019); Yuan (2019) e Fang *et al.* (2018) relataram esse mesmo comportamento ao reduzir a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 3,0 para 1,0 em uma concentração alcalina análoga a 12 M, porém não houve mudanças expressivas ao comparar com a redução dessa concentração alcalina de 10 M, sendo este acréscimo nos tempos de pega inicial e final na ordem de 20 minutos, este fato ocorreu pois essa taxa é relativamente mais rápida para a dissolução e policondensação ou formação de hidratos.

O efeito do aumento da concentração alcalina de 8 para 16 M para uma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  igual a 2,0, a destacar nos traços T-8-2,0 e T-16-2,0, fez o tempo de pega inicial e final diminuir das pastas na ordem de 115 e 135 minutos mutuamente. No entanto, ao diminuir a alcalinidade de 16 para 12 M (T-12-2,0), aumentaram-se o tempo de pega inicial e final em 65 e 85 minutos respectivamente. Este fenômeno de redução no tempo de pega é associado ao aumento da dissolução de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  do material de origem em um pH mais alto e à mudança no módulo de sílica ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) dos ativadores duplos consistido em hidróxido e silicato (SIYAL *et al.*, 2016; XIE & KAYALI, 2014; RATTANASAK & CHINDAPRASIRT, 2009).

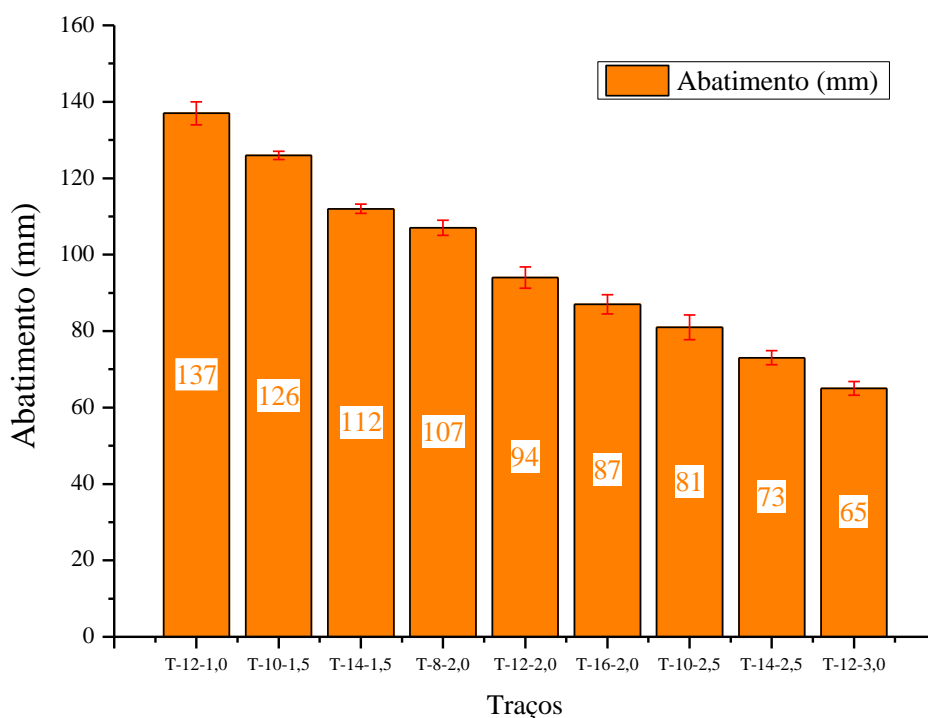
Na maior parte dos casos, cerca de 90 minutos é o período que geralmente ocorre o tempo de pega inicial em matrizes álcali-ativadas com base em metacaulim e, em aproximadamente 240 minutos a matriz sofre o endurecimento (CHEN *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2018; HADI *et al.*, 2017; CABALLERO, 2017; XIE *et al.*, 2015; NATH & SARKER, 2014). À vista disso, todos os traços produzidos se comportaram dentro desse intervalo de endurecimento, excetuando o T-8-2,0, porém ultrapassando esse limite em apenas 5 minutos.

Ao mesmo tempo, em conformidade com a NBR 7212 (ABNT, 2021), para execução de concreto dosado em central, estipula-se o tempo máximo para que seja descarregado (aplicado) completamente na obra em 150 min. Assim sendo, apenas os traços T-14-1,5, T-14-2,5 e T-16-2,0 não se enquadrariam como viável para tal aplicação.

#### 4.1.2. Trabalhabilidade

Após a elaboração dos traços para a moldagem dos corpos de prova, seguiu-se imediatamente para a análise do abatimento das misturas através do Slump Test. Os resultados do abatimento podem ser visualizados na Figura 43.

**Figura 43** – Abatimento das misturas.



A partir dos resultados obtidos, compreendeu-se que o aumento das dissoluções alcalinas reduziu o abatimento das misturas cerca da metade do valor da mistura com maior abatimento. Observa-se, por exemplo, que a mistura T-10-1,5 em relação a T-12-3,0 decresceu o abatimento em 61 mm. O aumento dessas variáveis tende a aumentar a resistência mecânica desses compósitos, pois favorece o processo de polimerização, mas resultam em materiais menos trabalháveis (ZHANG *et al.*, 2020).

Na Figura 43 é perceptível nas misturas que ao utilizar a mesma concentração alcalina de 12 M variando a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  (1,0 para 3,0) sucedeu-se de uma redução no espalhamento de 72 mm de modo respectivo nas misturas T-12-1,0, T-12-2,0 e T-12-3,0. No trabalho de Xie *et al.* (2020) é relatado o mesmo comportamento, ao aumentar a razão dos reagentes alcalinos de 1,0 para 3,0 na mistura, foi reduzido o abatimento em 82 mm para uma concentração alcalina análoga a 10 M. Isso acontece porque a solução de silicato de sódio ou potássio como ativador auxiliar é mais viscosa do que o hidróxido de sódio ou potássio (FANG *et al.*, 2018).

Alguns autores como Ayeni *et al.* (2021); Fang *et al.* (2018); Aliabdo *et al.* (2016); Ferreira *et al.* (2014); Nath e Sarker (2014); Lee *et al.* (2013); Adam (2009) confirmaram que, geralmente, o abatimento das misturas aumenta expressivamente com uma redução na relação  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  quando a relação é inferior que 2,5. Esse comportamento pode ser visto mesmo usando uma concentração alcalina de maior grau (14 M), a exemplo dos traços T-14-2,5 e T-14-1,5, que após a redução da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5 para 1,5, aumentou-se o abatimento em 39 mm.

Por outro lado, no que se refere ao aumento da concentração alcalina para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  também exibiu um abatimento menor, a evidenciar do traço T-8-2,0 em referência ao T-16-2,0, abatendo-se de 107 mm para 87 mm. Isso pode ser atribuído ao aumento da viscosidade do silicato de sódio com o aumento do hidróxido de sódio e também à lixiviação mais acelerada dos aluminossilicatos do material de origem sob uma condição de pH mais alto (HERWANI; PANE; IMRAN, 2018).

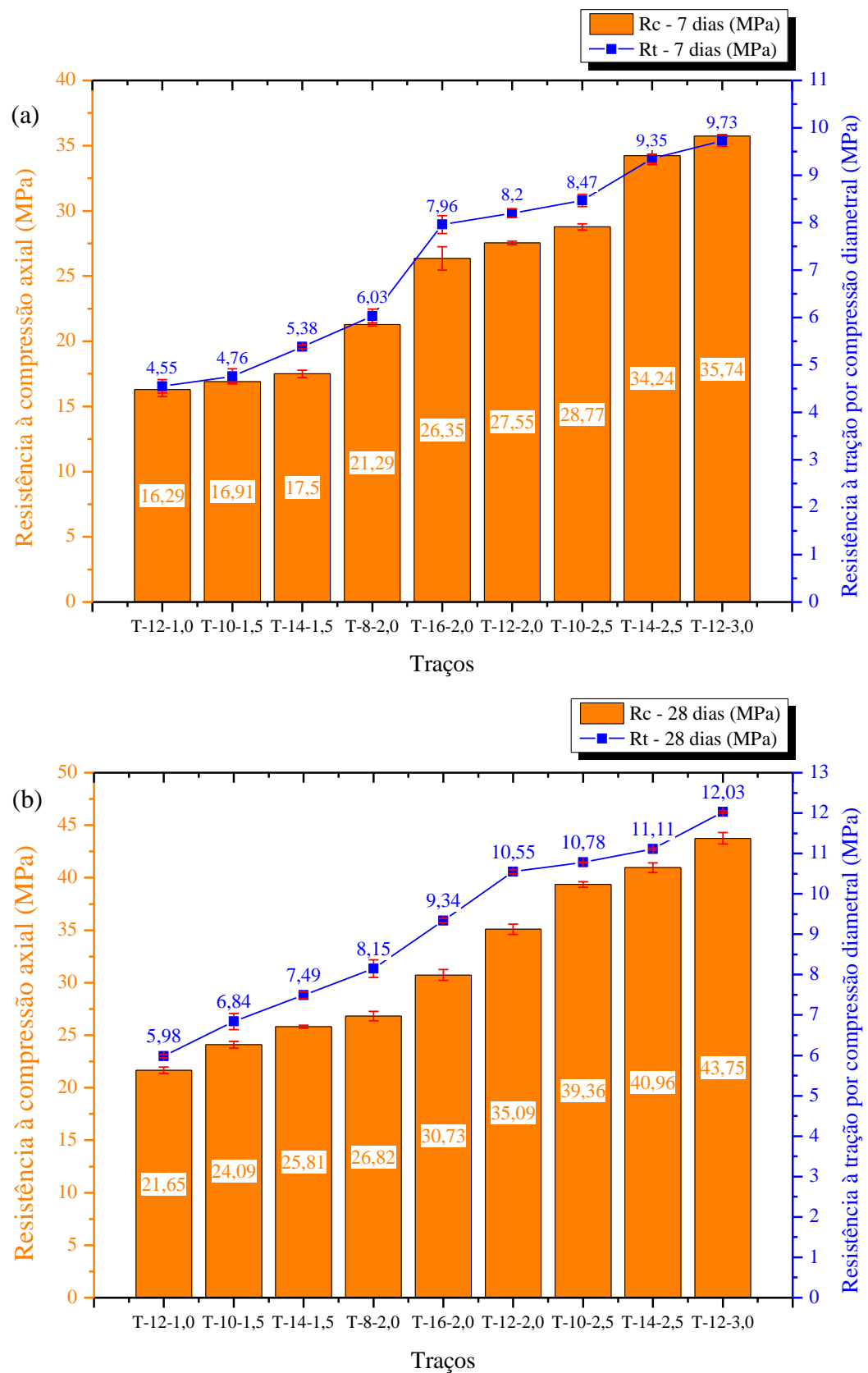
Em geral, os concretos bombeáveis devem ter boa trabalhabilidade, isto é, o abatimento dever ser maior que 70 mm, sendo o mais recomendável, valores entre 80 e 100 mm. À vista disso, os únicos traços que não se encaixariam para essa aplicação seriam o T-12-3,0 e o T-14-2,5.

## **4.2. Estado Endurecido**

### *4.2.1. Resistência à compressão e tração por compressão diametral*

Na Figura 44 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à compressão axial ( $R_c$ ) e tração por compressão diametral ( $R_t$ ) aos 7 e 28 dias.

**Figura 44** – Resistência à compressão e tração por compressão diametral aos (a) 7 dias e (b) 28 dias.





Em geral, o aumento do tempo de cura de 7 para 28 dias favoreceu o ganho de resistência mecânica das amostras. Esse ganho de resistência mecânica de uma idade para outra pode ser visto em qualquer traço, a destacar por exemplo a mistura T-10-1,5, aos 7 dias obteve uma resistência à compressão de 16,91 MPa e à tração de 4,76 MPa, enquanto aos 28 dias uma resistência à compressão de 24,09 MPa e à tração de 6,84 MPa. Esse mesmo comportamento é relatado por Zhang *et al.* (2018).

De modo igual, em condições inadequadas de cura podem acelerar a carbonatação, baixando os níveis de pH e resultando no retardamento da ativação do metacaulim, com a concomitante perda de água e persistência de um elevado teor de alumínio nos géis formados. Sob estas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por uma baixa resistência mecânica em idades posteriores (SEVERO *et al.*, 2013; CRIADO *et al.*, 2012, 2010, 2005; KOVALCHUK *et al.*, 2007). Em razão disso, citando caso parecido, é relatado no trabalho de Livi *et al.* (2013) a redução das resistências mecânicas do 7° ao 28° dia.

Nos concretos estudados por Araújo (2018) houve o mesmo comportamento de resistência relatado por Livi *et al.* (2013), isto é, apresentando resistências à compressão na ordem de 34,92 e 29,14 MPa nas idades de 7 e 28 dias de modo respectivo. Por consequência, ao contrário do que é relatado em alguns trabalhos na literatura quanto ao avanço das idades em propriedades mecânicas reduzidas, entende-se através dos resultados obtidos que a configuração de cura foi realizada de forma satisfatória na presente pesquisa.

No estudo de Adesanya *et al.* (2021); Albidah *et al.* (2021); Tee *et al.* (2021) indicam que os compósitos álcali-ativados de metacaulim podem alcançar taxas maiores que 70% de sua resistência nos primeiros 7 dias de cura. Essa performance comparativa do 7° ao 28° dia foi adquirida em todos os traços produzidos tanto na resistência à compressão quanto à tração de molaridade superior a 8 M, a destacar a mistura T-16-2,0 de maior concentração alcalina (16 M), atingindo porcentagens de 85,8% e 85,2% respectivamente.

A lixiviação dos aluminossilicatos do material de origem é aumentada com a concentração alcalina (NaOH), o que causa a formação de mais redes poliméricas e resulta em maior resistência mecânica (XIE *et al.*, 2020). A partir dos traços T-8-2,0 e T-12-2,0 para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , percebe-se o efeito benéfico do incremento da concentração alcalina aos 28 dias, isto é, indicando um acréscimo na resistência à compressão e tração em aproximadamente 8,3 MPa e 2,4 MPa respectivamente.

Esse mesmo comportamento é relatado por Chithambaram *et al.* (2018); Ding *et al.*

(2018); Nagajari *et al.* (2018); Manickavasagem e Mohankumar (2017), pois em função do alto teor de silicato cíclico e por se tratar de uma menor concentração alcalina, dificulta o processo de condensação resultando em resistências inferiores. Em tese, esse aumento apresentou ser benéfico no estudo, mas observou-se que ao ultrapassar o limite de 14 M para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,0$ , tal como aos 28 dias, o traço T-16-2,0 ocorreu uma redução de 12,4% para a resistência à compressão e de 11,5% para resistência à tração quando comparado com o traço T-12-2,0.

Esse aumento excessivo da concentração alcalina reduziu a estabilidade das partículas de silicato oligomérico (tal como,  $\text{Si}_4\text{O}_8 (\text{OH})_6^{-2}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_8 (\text{OH})_4^{-4}$ ) e o equilíbrio dessas partículas fizeram a mudança para a formação de silicato mononuclear (que nem,  $\text{SiO}_2 (\text{OH})_2^{-2}$ ,  $\text{SiO} (\text{OH})^{-3}$ ), como consequência, a geração em excesso de  $(\text{OH})^-$ . Esses íons hidróxido em excesso, por sua vez, reduzem a eficácia do processo de policondensação e, posteriormente, retratam em diminuir as resistências mecânicas (USHA *et al.*, 2016; TAXIARCHOU *et al.*, 2013; KOMNITSAS *et al.*, 2009; PANIAS *et al.*, 2007; KHALE *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2005).

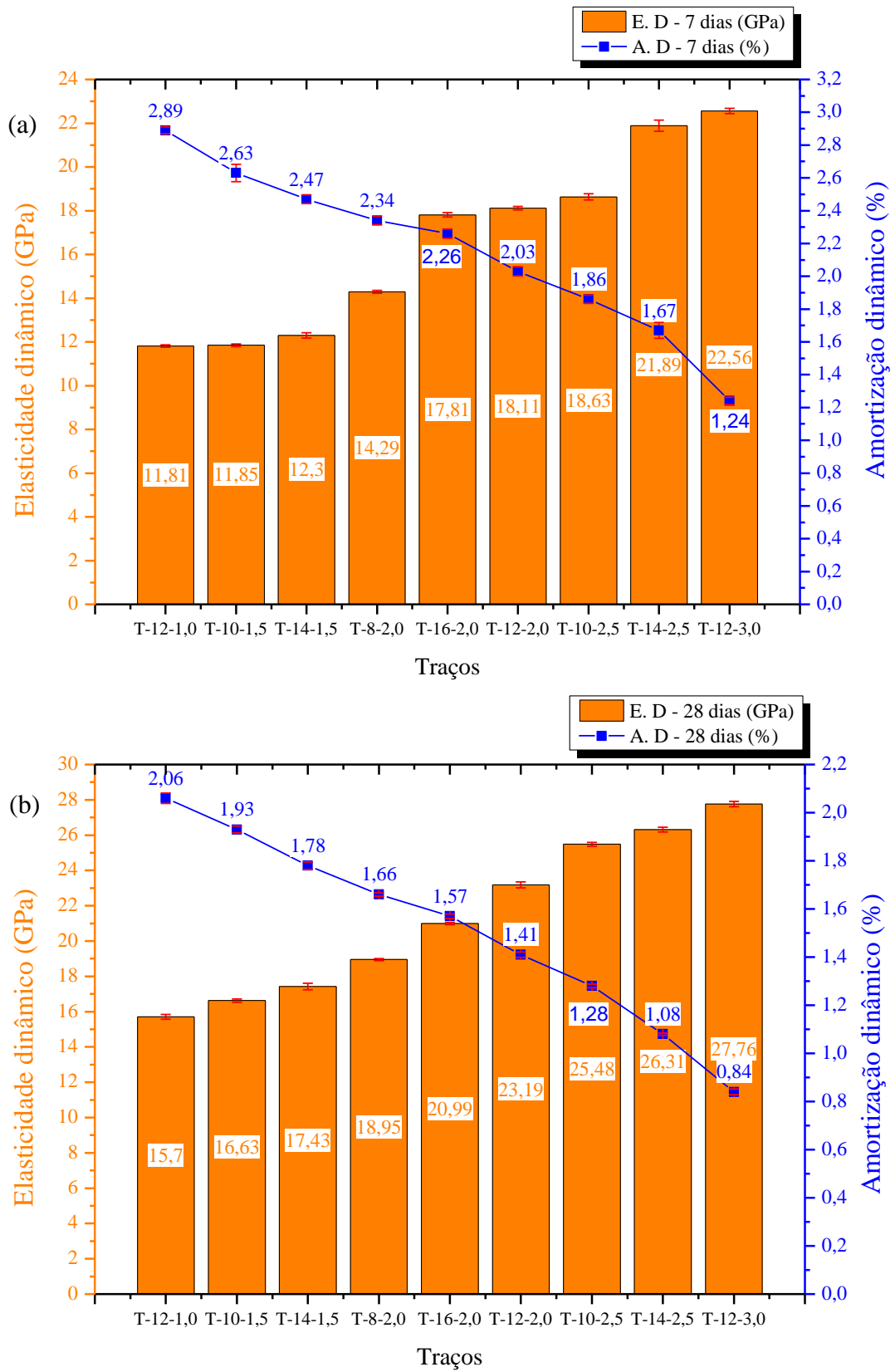
Sob outra perspectiva, o aumento da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,0 para 3,0 em uma concentração alcalina de 12 M foi favorável ao aumento das resistências mecânicas, graças aos níveis de dissociações de sílica e alumina do metacaulim, bem como o conteúdo de sílica solúvel da solução de silicato de sódio em contato com a de hidróxido de sódio no intervalo dessa molaridade. A título de exemplo, os traços T-12-1,0 e T-12-3,0 de molaridade análoga a 12 M variando a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,0 para 3,0 desenvolveu uma resistência superior à compressão e tração na ordem de 22,1 MPa e 6,05 MPa aos 28 dias.

Diante desse cenário, e em concordância com a NBR 8953 (ABNT, 2015), todos os concretos produzidos se classificaram como de aplicabilidade estrutural, visto que, ficaram entre a classe C20 e C40 aos 28 dias.

#### 4.2.2. Elasticidade e amortecimento dinâmico

Os resultados para o módulo elástico (E. D) e amortecimento dinâmico (A. D) nas idades de 7 e 28 dias estão dispostos na Figura 45. Percebeu-se que o aumento das resistências mecânicas na Figura 44 foram harmônicos ao crescimento da elasticidade e redução do amortecimento dinâmico.

**Figura 45** – Elasticidade e amortecimento dinâmico aos (a) 7 dias e (b) 28 dias.



De acordo com Duxson *et al.* (2007), o aumento no módulo de elasticidade e redução do amortecimento com o passar das idades é resultado principalmente de um produto com boa homogeneidade e configuração de cura adequada. Observa-se que os menores módulos elásticos e maiores amortizações são os que apresentam as menores dissoluções alcalinas, a enfatizar o traço T-12-3,0 em referência ao T-10-1,5, reduzindo a elasticidade e aumentando amortização ao 7º dia em 10,8 GPa e 1,39 % reciprocamente. Sob outra perspectiva, aos 28 dias, esse desempenho é um pouco mais significativo, sendo estes valores próximos de 11,2 GPa e 1,1%.

Simultaneamente, compreendeu-se que assim como nas resistências mecânicas, o aumento do módulo elástico e redução das amortizações nos primeiros 7 dias em referência aos 28 dias de cura são acompanhados das altas concentrações alcalinas. Ao focalizar nos mesmos traços citados no parágrafo anterior de forma comparativa, a mistura T-12-3,0 exibiu um módulo elástico superior a 11,6% e redução de aproximadamente 15,1% no amortecimento dinâmico em relação ao T-10-1,5.

Com tal atributo, Yuan *et al.* (2016) concluíram que as tendências ascendentes de resistências mecânicas e módulo elástico de forma proporcional podem ser atribuídas a um maior grau de geopolimerização. Em contrapartida, é citado por Zhu *et al.* (2014) e Pan *et al.* (2012), que quando é encontrado pouca umidade nos materiais álcali-ativados com o avanço dos dias, esse fato contribui para a diminuição do amortecimento no material.

Assim como nas resistências mecânicas, o módulo elástico aumentou e a amortização foi reduzida ao aumentar a concentração alcalina ( $\leq 14$  M) para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ . Por conseguinte, essa perda de comportamento pode ser notada no traço T-16-2,0 em confrontação ao T-12-2,0 para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,0. Ao 28º dia, a redução do módulo elástico foi mais considerável que ao 7º dia, sendo estes valores 9,5% e 1,7% respectivamente. De outra parte, essa atenuação na amortização dinâmico foi ainda mais expressiva tanto ao 7º e 28º dia, equivalendo a taxa de 10,2% e 12% nesta ordem.

Nesse ínterim, presume-se que a quantidade de íons dissolvidos em solução altamente alcalina ( $> 14$  M) causou saturação e limitou o contato entre as moléculas polimerizadas, com consequente, redução da elasticidade e aumento da amortização dinâmico (WANG *et al.*, 2020; LIZCANO *et al.*, 2012). Isso foi apoiado por Singh *et al.* (2005), que afirmou o ambiente altamente alcalino inferior a relação água/NaOH de 1,80 do conteúdo não é o recomendado para melhorar as propriedades endurecidas.

Em outro ponto de vista, os estudos de Pelisser *et al.* (2018); Carrasco *et al.* (2017); Barraza (2016); Mazza (2010); Kirschner; Harmuth (2004) indicam que pode haver a diminuição do módulo elástico e aumento da amortização com o incremento da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  na mistura, pois podem gerar diferentes produtos de hidratação e formação de estruturas. No entanto, esse comportamento na pesquisa foi o inverso como relatado pelos autores, visto que, o aumento dessa razão de 1,0 (T-12-1,0) para 3,0 (T-12-3,0) na mesma alcalinidade (12 M), ampliou o módulo elástico aos 28 dias em 12,1 GPa e limitou a amortização em 1,22%.

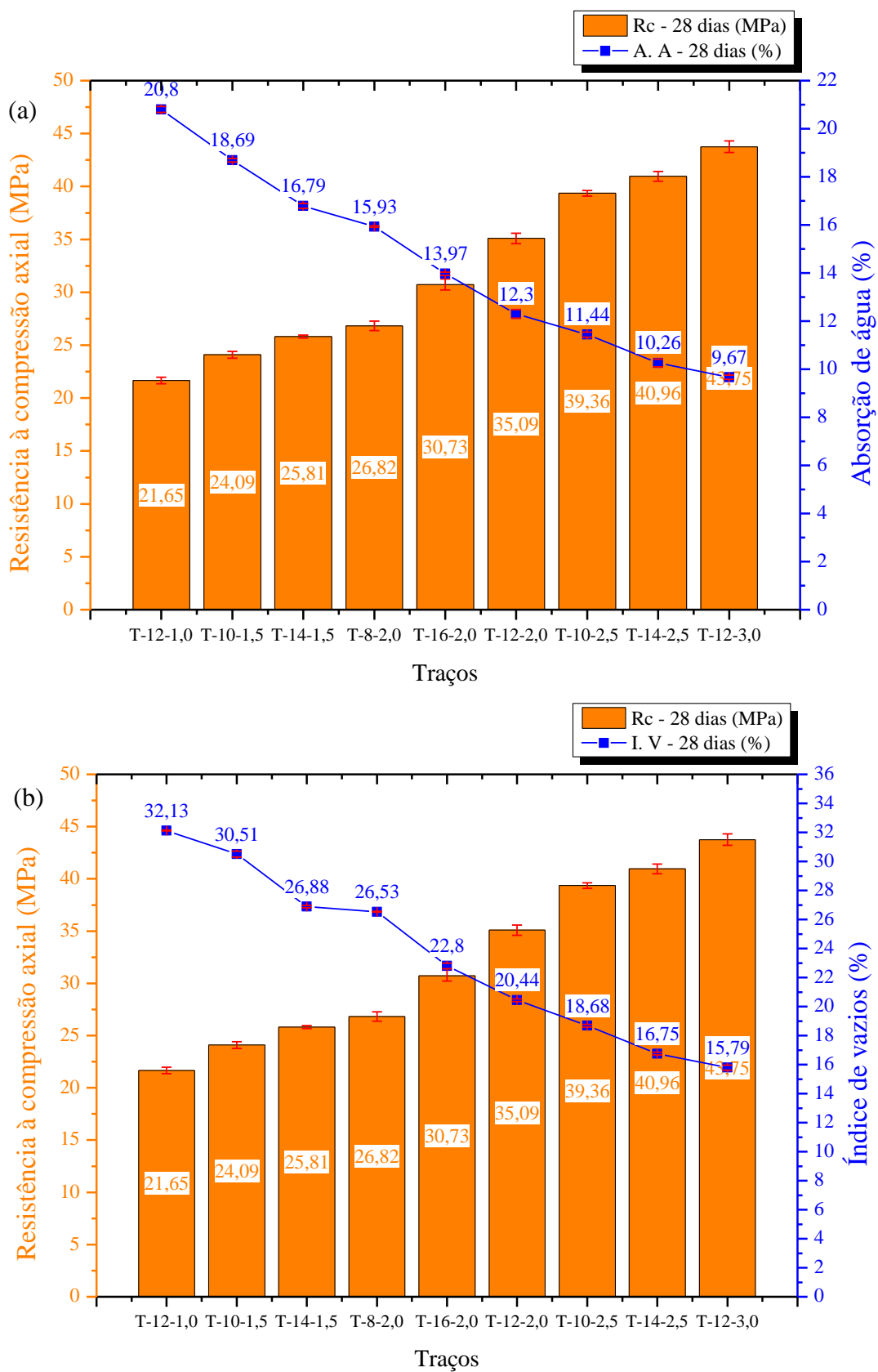
No estudo de Pelisser *et al.* (2018) examinaram uma matriz álcali-ativada à base de metacaulim, o valor médio do módulo elástico obtido via dinâmica foi de 26,1 GPa e uma resistência à compressão aos 28 dias de 55,1 MPa. Por outro lado, Kirschner; Harmuth (2004) obteve valores entre 7,19 a 7,62 GPa, e resistência à compressão variando entre 29,4 a 39,8 MPa. Diante desse cenário, percebe-se também que, há uma variação nos valores do módulo elástico desses materiais sem uma tendência bem definida.

Apesar disso, os valores médios de elasticidade dinâmico aos 28 dias variaram entre 15,70 – 27,76 GPa, sendo estes valores compatíveis ao mesmo nível de resistência à compressão obtidos pelos autores Zhu *et al.* (2014) e Pan *et al.* (2012). Sob outra perspectiva, os valores médios de amortização aos 28 dias variaram entre 0,84 – 2,06% apresentando porcentagens inferiores aos de Pan *et al.* (2012), 2,55 – 2,83%, e Zhu *et al.* (2014), 2,09 – 2,37%, o que indica uma diminuição maior na umidade do material, podendo ser decorrente da maior relação S/L.

#### 4.2.3. Absorção de água, índice de vazios e massa específica real

Na Figura 46 estão os resultados de absorção de água (A. A) e índice de vazios (I. V) das misturas estudadas aos 28 dias em relação a resistência à compressão ( $R_c$ ).

**Figura 46** – Resistência à compressão axial sobre (a) absorção de água e (b) índice de vazios aos 28 dias.



O aumento da resistência mecânica resultou em um comportamento inversamente proporcional tanto na absorção de água quanto no índice de vazios. A título de exemplo, o traço de maior resistência mecânica (T-12-3,0 = 43,75 MPa) em relação ao de menor (T-12-1,0 = 21,65 MPa), sucedeu-se de uma redução de 11% na absorção de água e 16,3% no índice de vazios. Em geral, a baixa porosidade corrobora para os materiais álcali-ativados de alta resistência, isto é, indicando uma maior conectividade entre as redes poliméricas Si – O – Al tridimensionais (ZHANG *et al.*, 2020a; VALADARES, 2019; KOMNITSAS & ZAHAKARI, 2007).

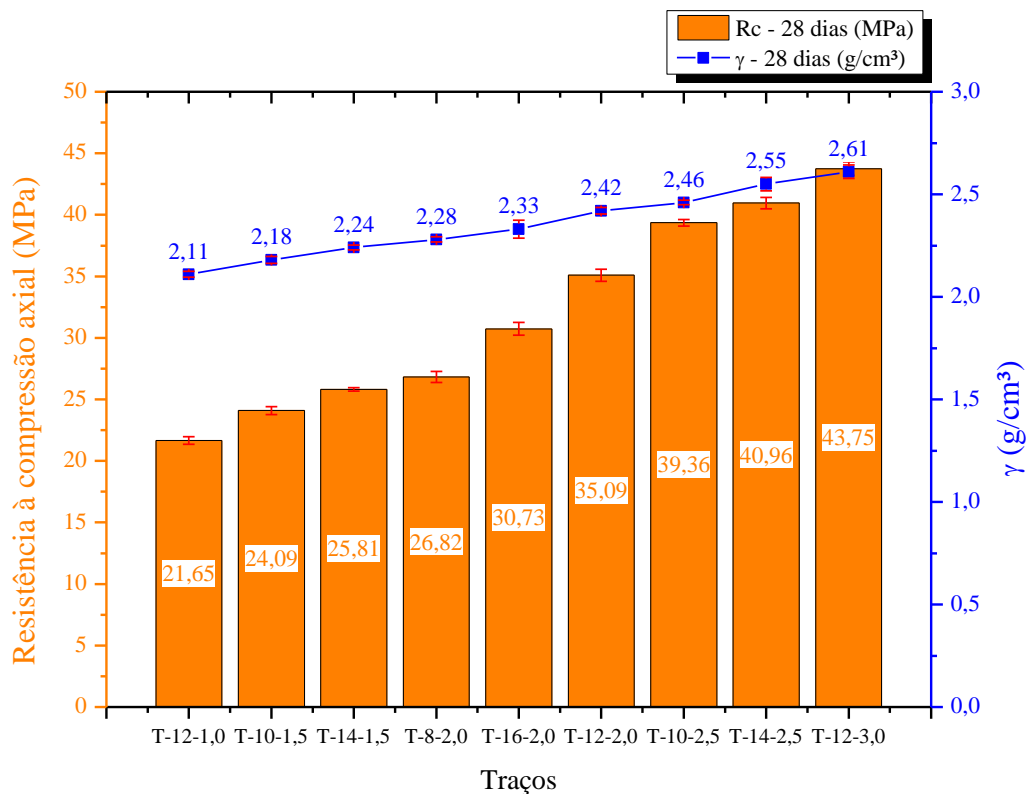
O crescimento da concentração alcalina (NaOH) foi favorável para a redução da porosidade, mas ao ultrapassar o limite 14 M para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , despencou a resistência em 4,36 MPa e intensificou a absorção de água em 1,7% e o índice de vazios em 2,4%, a focalizar, o traço T-12-2,0 em paralelo ao T-16-2,0. É relatado por Davidovits (2015) que a alta concentração alcalina promove tempo de pega mais rápido e, como resultado, tende a fornecer tempo insuficiente para dissolução e parcela desse material não é reagido no produto final. Em virtude disso, é visto redução das resistências mecânicas e aumento da porosidade, assim como retratado por Kumar *et al.* (2020); Kuznetsov *et al.* (2020); Kani *et al.* (2019); Najimi *et al.* (2019).

De forma similar, Xiang *et al.* (2019); Xu *et al.* (2015) fabricaram uma mistura álcali-ativada de metacaulim com concentração alcalina superior a 14 M para uma mesma proporção de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , e em suma, foi demonstrado que a alta concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  além de interferir na obtenção de matrizes com elevadas resistências mecânicas influenciaram no aparecimento de poros nessas matrizes, favorecendo ao aumento da porosidade.

Sob outra perspectiva, a adição de silicato de sódio durante a produção das matrizes favorece a formação de uma maior quantidade de produtos de reação [formação do gel aluminossilicato do tipo N-A-S-H (N -  $\text{Na}_2\text{O}$ , A -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S -  $\text{SiO}_2$  e H -  $\text{H}_2\text{O}$ )], e como efeito, melhorias das resistências mecânicas. No estudo de Amran *et al.* (2020); Perez-Cortes *et al.* (2020); Lopes *et al.*, (2020) ao aumentar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5 para 2,5 para uma mesma concentração alcalina de 10 M, notaram aumento da resistência mecânica em aproximadamente 50% e redução da porosidade em 15%. Essa observação do decréscimo da absorção de água e índice de vazios ao aumentar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5 para 2,5 pode ser enfatizada no traço T-10-1,5 no que se refere ao T-10-2,5, sendo estes valores próximos de 7,3% e 11,8% de modo respectivo.

Na Figura 47 é apresentado a resistência à compressão ( $R_c$ ) sobre a massa específica real ( $\gamma$ ) aos 28 dias. De modo geral, notou-se que o aumento da resistência à compressão é diretamente proporcional ao da massa específica.

**Figura 47** – Resistência à compressão sobre a massa específica real aos 28 dias.



A densidade das misturas variou entre valores de 2,11 – 2,61 g/cm³. O decréscimo do traço de maior resistência mecânica (T-12-3,0) para o de menor (T-12-1,0) em aproximadamente 22,1 MPa derivou de forma significativa na redução da densidade em 19,2%. Esses valores apresentados são compatíveis para o mesmo nível de resistência e densidade relatado por Xu *et al.* (2021); Kim e Lee (2020); Wu *et al.* (2019); Ng *et al.* (2018); Liew *et al.* (2016).

Como visto anteriormente, o aumento da concentração alcalina acima de 14 M para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  resultou em propriedades mecânicas reduzidas e acréscimo substancial na porosidade. Esse mesmo comportamento é refletido na densidade das misturas, a evidenciar o traço T-12-2,0 sobre o T-16-2,0, minimizando a densidade em torno de 4%.

Em concordância com Nguyen *et al.* (2017), essa atenuação da densidade do material acontece devido ao aumento de volume de poro e menor quantidade de pasta álcali-ativada, e em decorrência, há uma redução nas ligações macromoleculares de Si – O – Al tornando mais fácil a ocorrência de um enfraquecimento sobre as propriedades endurecidas. Essa redução da



densidade no trabalho de Wu *et al.* (2019) é ainda mais significativa, sendo aproximadamente 11%.

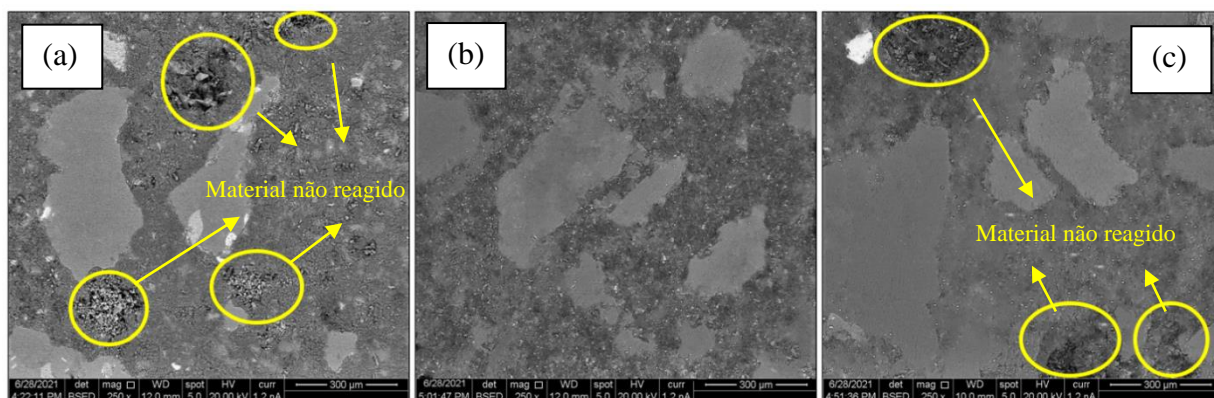
De maneira oposta, o incremento da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,0 a 3,0 para uma mesma concentração alcalina (12 M) ampliou a densidade das misturas. A evidenciar tal comportamento, observa-se que o traço T-12-1,0 comparado com o T-12-3,0, amplia-se a massa específica em torno de 20%. No trabalho de Duxson *et al.* (2005) é mencionado o mesmo efeito, e isso acontece em virtude às ligações de Si – O – Si serem mais fortes que as ligações Si – O – Al e Al – O – Al e que o aumento desta relação aumenta a densidade na matriz álcali-ativada. De forma genérica, quanto maior o grau de geopolimerização maior será a densidade (AMRAN *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2018).

Em geral, todos os concretos produzidos foram considerados de massa específica normal, conforme a NBR 8953 (ABNT, 2015).

### 4.3. Análise Microestrutural

Na Figura 48, observa-se que o aumento da concentração alcalina para uma mesma razão de reagentes alcalinos de 2,0 é benéfico nas resistências mecânicas das matrizes álcali-ativadas de metacaulim até certo limite, confirmando assim o motivo dos resultados das propriedades endurecidas. De acordo com Kamseu *et al.* (2017), o álcali é caracterizado por promover a solubilidade e dissolução dos aluminossilicatos, e normalmente o crescimento da concentração alcalina resultam em compósitos de resistências mecânicas superiores.

**Figura 48** – Aumento da concentração alcalina para uma mesma razão de reagentes alcalinos de 2,0 (a) 8 M (b) 12 M e (c) 16 M.



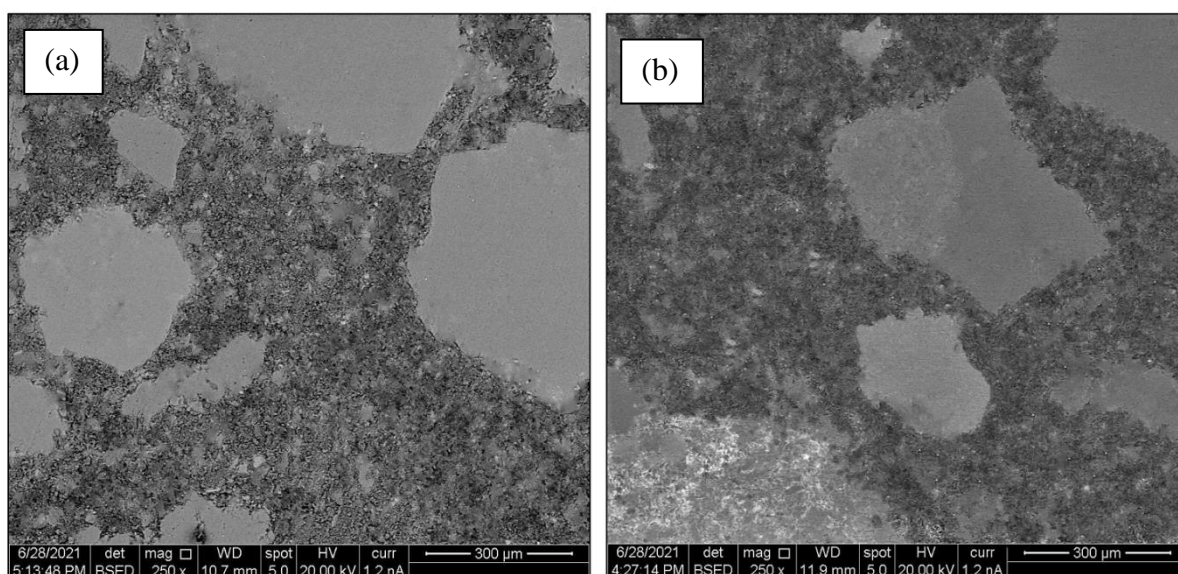
De acordo com o que é mostrado na Figura 48 para a mistura com concentração alcalina de 8 M não houve a dissolução por completo dos aluminossilicatos, mas o aumento da concentração de 8 M para 12 M demonstra uma estrutura mais compacta e parte do

produto final reagido de forma mais eficiente. No entanto, ao aumentar ainda mais essa concentração para 16 M, reconduziu-se quimicamente a dissolução de forma inacabada, assim como na amostra de 8 M, porém com uma estrutura mais lisa e compacta, indicando uma resposta benéfica desse aumento nas propriedades endurecidas.

Ao comparar com o estudo de Davidovits (2015), como o que é apresentado aqui neste trabalho, o acréscimo da concentração alcalina de 12 para 16 M promoveu um tempo de pega mais rápido e, como consequência, forneceu tempo insuficiente para dissolução por completo dos aluminossilicatos, sendo parte desse material não reagido. Em virtude disso, observou-se nas propriedades endurecidas reduções das resistências mecânicas e aumento da porosidade em amostras contendo essas mesmas concentrações.

Na Figura 49 é mostrado o desempenho do aumento da razão dos reagentes alcalinos para uma mesma concentração alcalina (14 M). Na maior parte dos casos, o crescimento na proporção do reagente alcalino é harmonioso na resistência mecânica dos materiais álcali-ativados, pois favorece o processo de polimerização (ZHANG *et al.*, 2020).

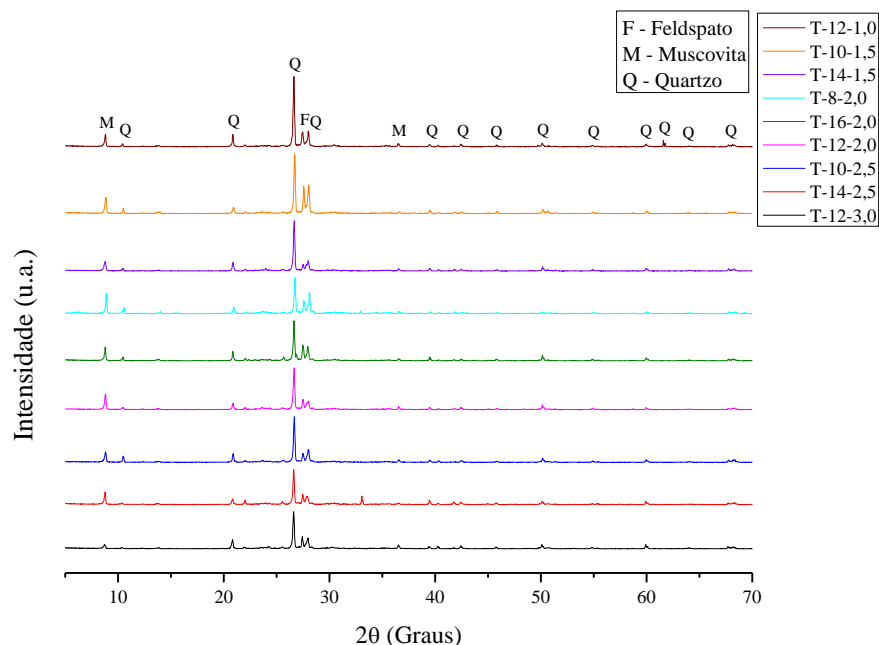
**Figura 49** – Diferentes razões dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) (a) 1,5 (b) 2,5.



O aumento da razão dos reagentes alcalinos de 1,5 para 2,5 para uma mesma concentração alcalina de 14 M (Figura 49) resultou em uma estrutura mais compacta e densa, indicando um favorecimento no processo de polimerização com o aumento de tal variável na resposta. Dessa forma, melhorias nas propriedades endurecidas, sendo também relatado esse mesmo comportamento nos trabalhos de Xie *et al.* (2020), Agrawal *et al.* (2019), Reddy *et al.* (2018) e Liew *et al.* (2016).

Na Figura 50 são apresentados os resultados de DRX das 9 amostras de concreto álcali-ativado aos 28 dias.

**Figura 50** – DRX dos concretos álcali-ativados.



É possível observar em todos os difratogramas que os picos referentes às fases de elevado ordenamento atômico continuam presentes mesmo após o contato do material precursor com a solução ativadora. Tal resultado reforça a ideia de que as espécies cristalinas não contribuem (ou contribuem muito pouco) com o processo de dissolução e a consequente liberação de Si e Al para a formação das cadeias poliméricas.

O aumento da concentração alcalina para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  reduziu a intensidade dos picos das fases cristalinas, mas só até certo ponto. O acréscimo dessa variável de 8 para 12 M atenuaram os picos de muscovita e feldspato, principalmente o de quartzo, no entanto, ao aumentar para 16 M, observou-se um aumento na intensidade dos picos dessas espécies cristalinas. Não obstante, ao comparar a gradação de 8 para 16 M, apresentou-se favorável a polimerização dos monômeros de aluminossilicatos, pois os picos dessas fases cristalinas foram reduzidos, indicando um maior grau de dissolução e solubilização do metacaulim.

A concentração do álcali é o mais importante fator da geopolimerização. Um aumento na concentração do ativador aumentará a velocidade de reação, gerando um material menos poroso e mais resistente (EDUOK, 2016). Entretanto, existe uma concentração limite, a partir da qual acontece o efeito inverso como aconteceu nas amostras aqui estudadas ao aumentar de

12 para 16 M. O excesso de hidroxilas causou a precipitação do gel antecipadamente como visto nas imagens do MEV (Figura 48), resultando em um compósito álcali-ativado mais cristalino e, em consequência, um material de menor resistência.

De forma genérica, a ampliação da concentração alcalina até 12 M para uma mesma razão de reagentes alcalinos reduzem os picos das fases cristalinas em geopolímeros de metacaulim e a quantidade de fases amorfas crescem juntamente com essa relação (ZHANG *et al.*, 2020; ROVNANÍK *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2005). Ainda assim, nas amostras estudadas aqui ao aumentar de 10 para 14 M, exibiram-se fases cristalinas de muscovita, feldspato e quartzo de modo mais discreto, indicando assim um melhor desempenho de reatividade no processo de polimerização e solidificação do produto final.

Sob outra perspectiva, a concentração alcalina de forma análoga sob o crescimento da razão dos reagentes alcalinos se comportou de forma positiva, visto que, ao aumentar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5 para 2,5 para uma concentração alcalina igual a 14 M amenizaram as fases cristalinas de muscovita, feldspato e quartzo. Essa mudança é vista ainda mais de forma significativa ao comparar a ampliação dessa variável de 1,0 para 3,0, em virtude de, todos os picos de maior ordenamento atômico serem reduzidos, especialmente o pico de muscovita, que praticamente desapareceu.

Nessa perspectiva, é comum ao aumentar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  diminuir a intensidade dos picos (LIZCANO *et al.*, 2018; 2012; LIEW *et al.*, 2016). Esse comportamento em materiais álcali-ativados é caracterizado por melhorar as propriedades mecânicas e está associado à maior formação da rede tridimensional (LIEW *et al.*, 2016).

#### **4.4. Modelagem Estatística**

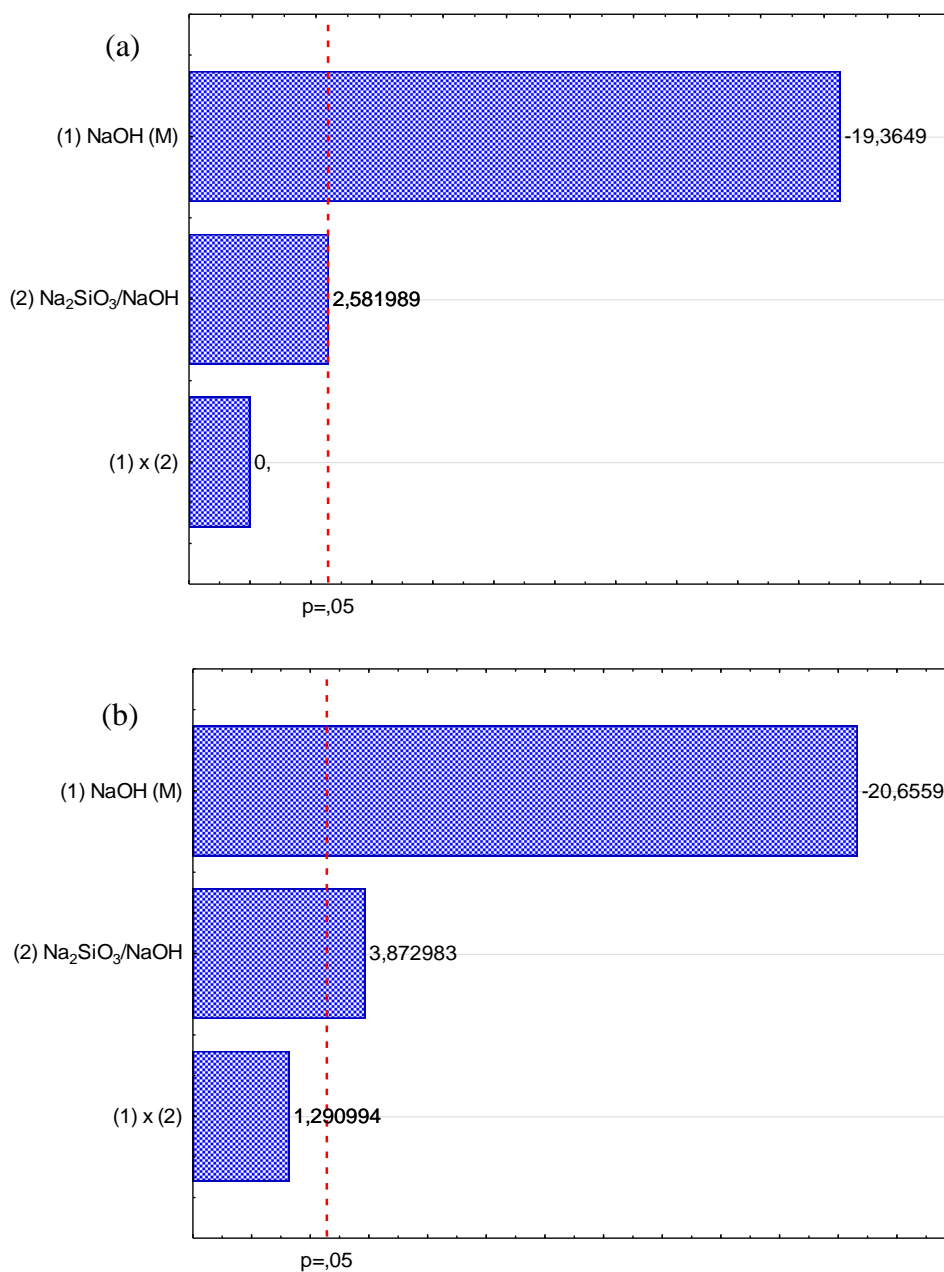
##### *4.4.1. Tempos de pega*

Ao analisar os resultados através do diagrama de Pareto na Figura 51 para o tempo de pega inicial e final respectivamente, verificou-se que a concentração alcalina (NaOH) e a razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) possuíram efeitos significativos nas respostas. A razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  exibiu um comportamento diretamente proporcional, enquanto o NaOH um desempenho inversamente proporcional a variável dependente, sendo esta última como parâmetro de maior influência.

Em contrapartida, conforme Snee (1977), ao considerar um p-valor maior ou igual a 0,05, deve-se desconsiderar a variável independente como efeito significativo quando estiver

na linha de corte. Dessa forma, desprezou-se a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  como parâmetro significativo no tempo de pega inicial.

**Figura 51** – Diagrama de Pareto para o tempo de pega (a) inicial e (b) final.



Para a série de misturas testadas, o tempo de pega inicial (T. I) e final (T. F) com todos os parâmetros envolvidos podem ser previstos a partir da equação ANOVA 2 e 3 mutuamente.

$$\underline{\mathbf{T. I (min)}} = 159,00 - 37,50 (\text{NaOH}) + 5,00 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,00 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (2)$$

$$\underline{\mathbf{T. F (min)}} = 184,00 - 40,00 (\text{NaOH}) + 7,50 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 2,50 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (3)$$

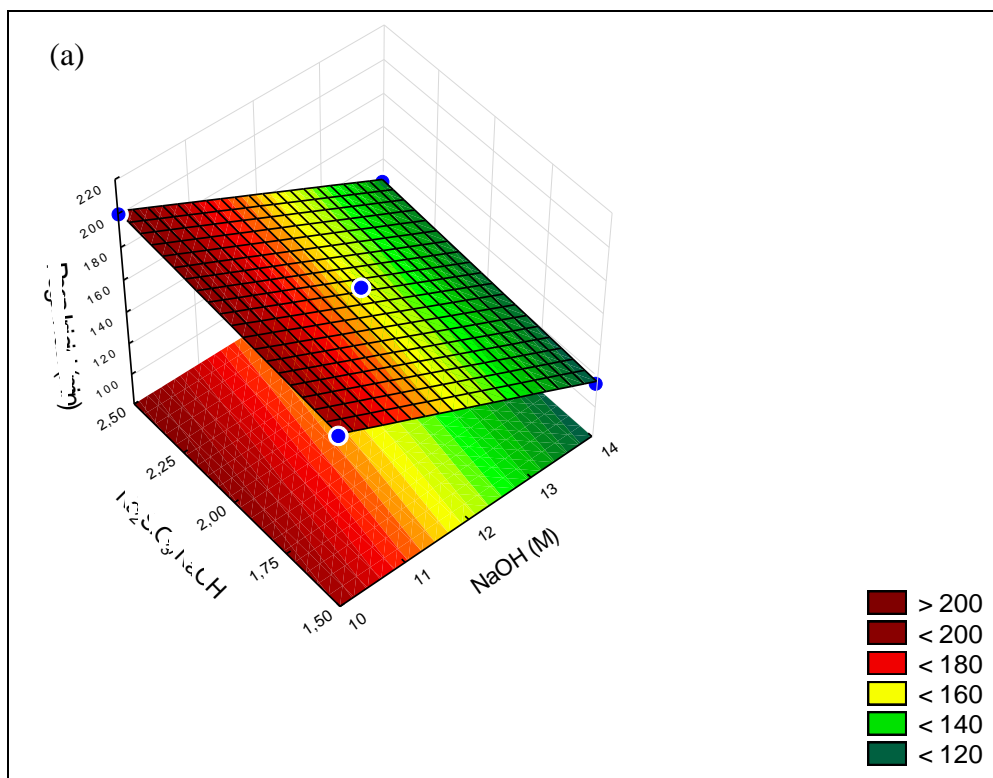
Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

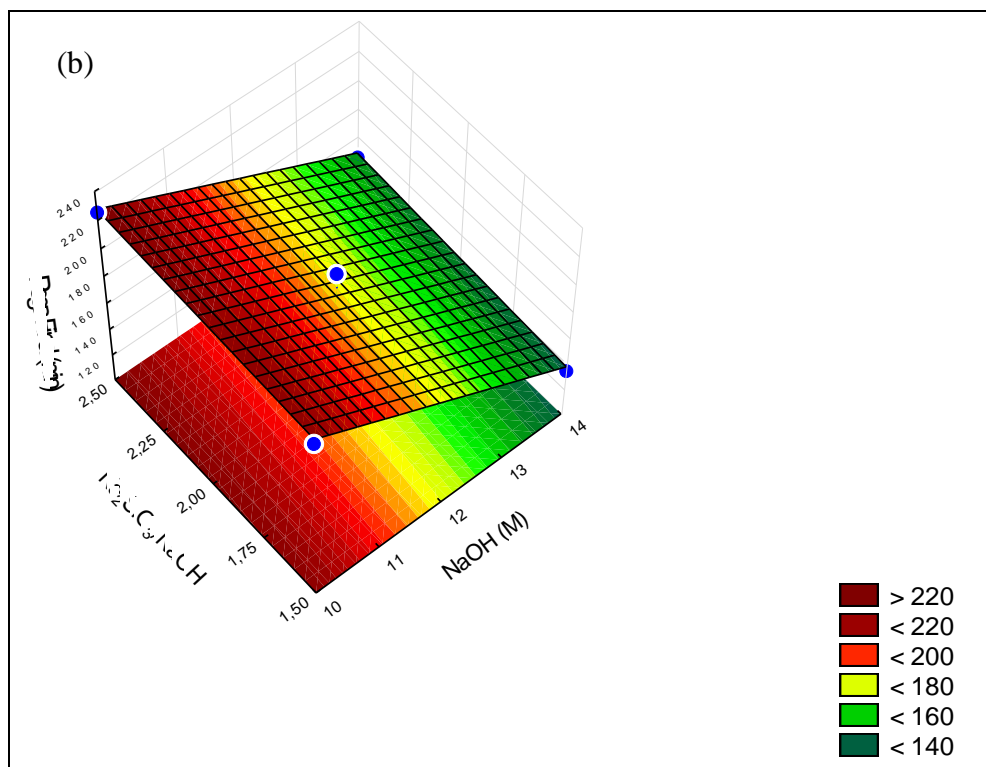
$$\underline{\mathbf{T. I (min)}} = 159,00 - 37,50 (\text{NaOH}) \quad (4)$$

$$\underline{\mathbf{T. F (min)}} = 184,00 - 40,00 (\text{NaOH}) + 7,50 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (5)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 52 manifesta o comportamento da variável independente NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  para a variável dependente tempo de pega inicial e final respectivamente.

**Figura 52** – Superfície de resposta para os tempos de pega (a) inicial e (b) final.



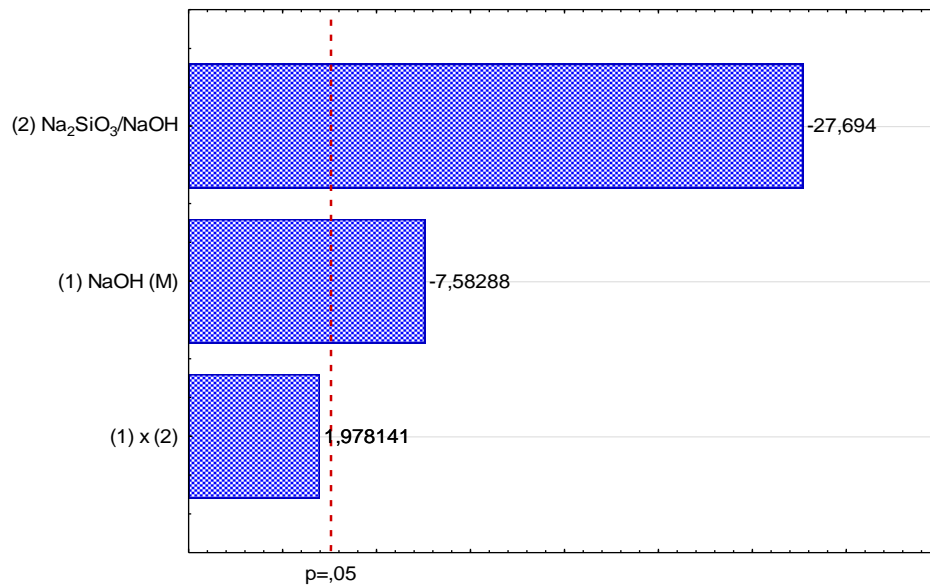


A Figura 52 mostra claramente a influência inversamente proporcional da concentração alcalina (NaOH) e diretamente proporcional da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , conforme observado no diagrama de Pareto na Figura 51. Infere-se também que ao fixar a variável independente que apresentou maior influência (NaOH) na resposta no nível -1 (10 M), pode-se observar que para o valor de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  no nível +1 (2,5) se obtém o valor máximo de tempo de pega final de 225 minutos.

#### 4.4.2. Trabalhabilidade

O efeito da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) sobre o abatimento, infere-se do diagrama de Pareto (Figura 53), que as duas variáveis independentes possuíram efeitos significativos e indicaram um comportamento inversamente proporcional através dos sinais negativos, porém enfatizando a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  como o parâmetro de maior influência sobre essa resposta.

**Figura 53** – Diagrama de Pareto para o abatimento das misturas.



Para a série de misturas testadas, o abatimento (Abt) com todos os parâmetros envolvidos pode ser previsto a partir da equação ANOVA 6.

$$\underline{\text{Abt (mm)}} = 97,20 - 5,75 (\text{NaOH}) - 21,00 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 1,50 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (6)$$

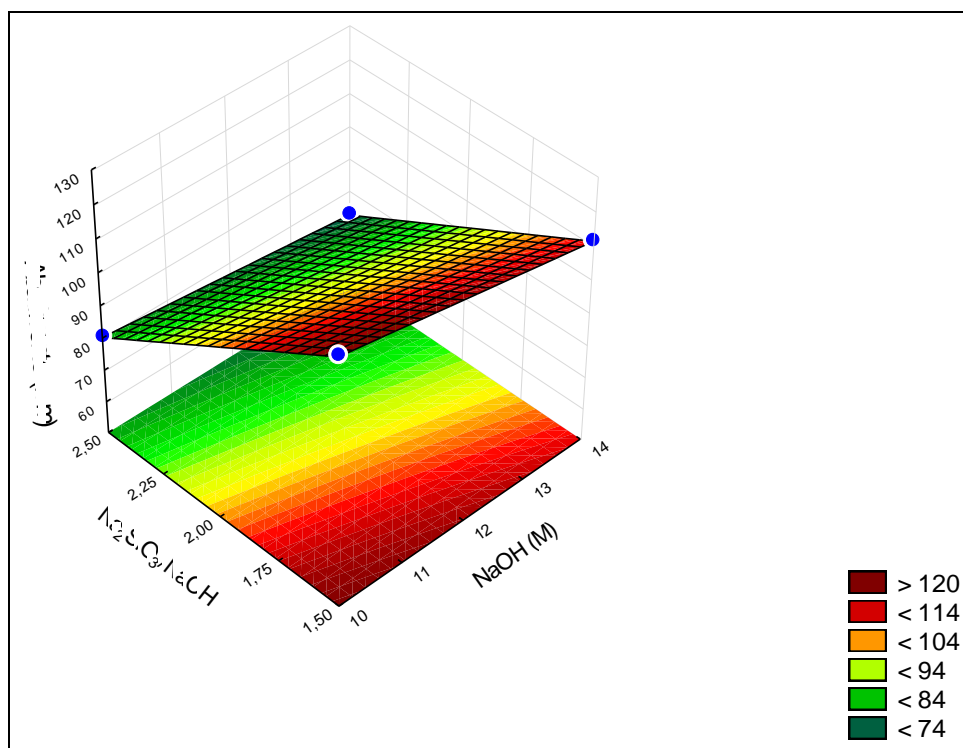
Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\underline{\text{Abt (mm)}} = 97,20 - 5,75 (\text{NaOH}) - 21,00 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (7)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 54 manifesta o desempenho da variável independente NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH para a variável dependente abatimento.



**Figura 54** – Superfície de resposta para o abatimento dos concretos.



O gráfico superfície de resposta na Figura 54 para a variável dependente abatimento demonstra notoriamente a interferência inversamente proporcional das variáveis independentes (NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ). Paralelamente, como já visto no diagrama de Pareto (Figura 53), percebe-se que o efeito do parâmetro  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  nas misturas sobre o abatimento do concreto é mais reduzido para a razão superior ao nível 0 (2,0) para uma mesma concentração alcalina. Por exemplo, ao fixar o NaOH no nível +1 (14 M) e ao aumentar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  do nível -1 (1,5) para o nível +1 (2,5) há uma redução máxima do abatimento em torno de 40 mm.

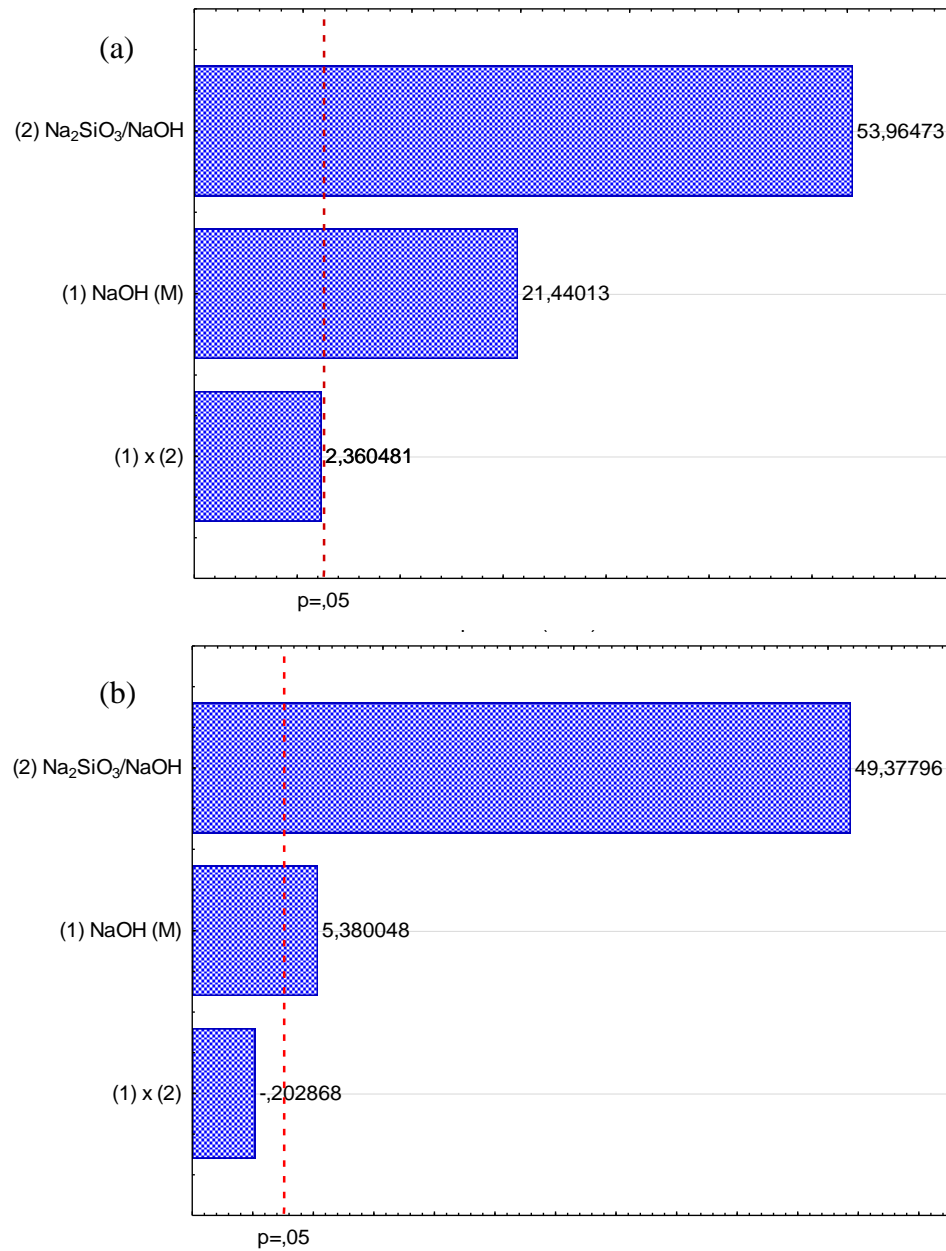
Nessa perspectiva, com a finalidade de se obter uma mistura mais trabalhável, a título de um concreto bombeável, que necessita de um abatimento superior a 80 mm, é necessário usar uma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  inferior ao nível +1 (2,5), assim como também para o NaOH ao nível +1 (14 M) mutuamente.

#### 4.4.3. Resistência à compressão e tração por compressão diametral

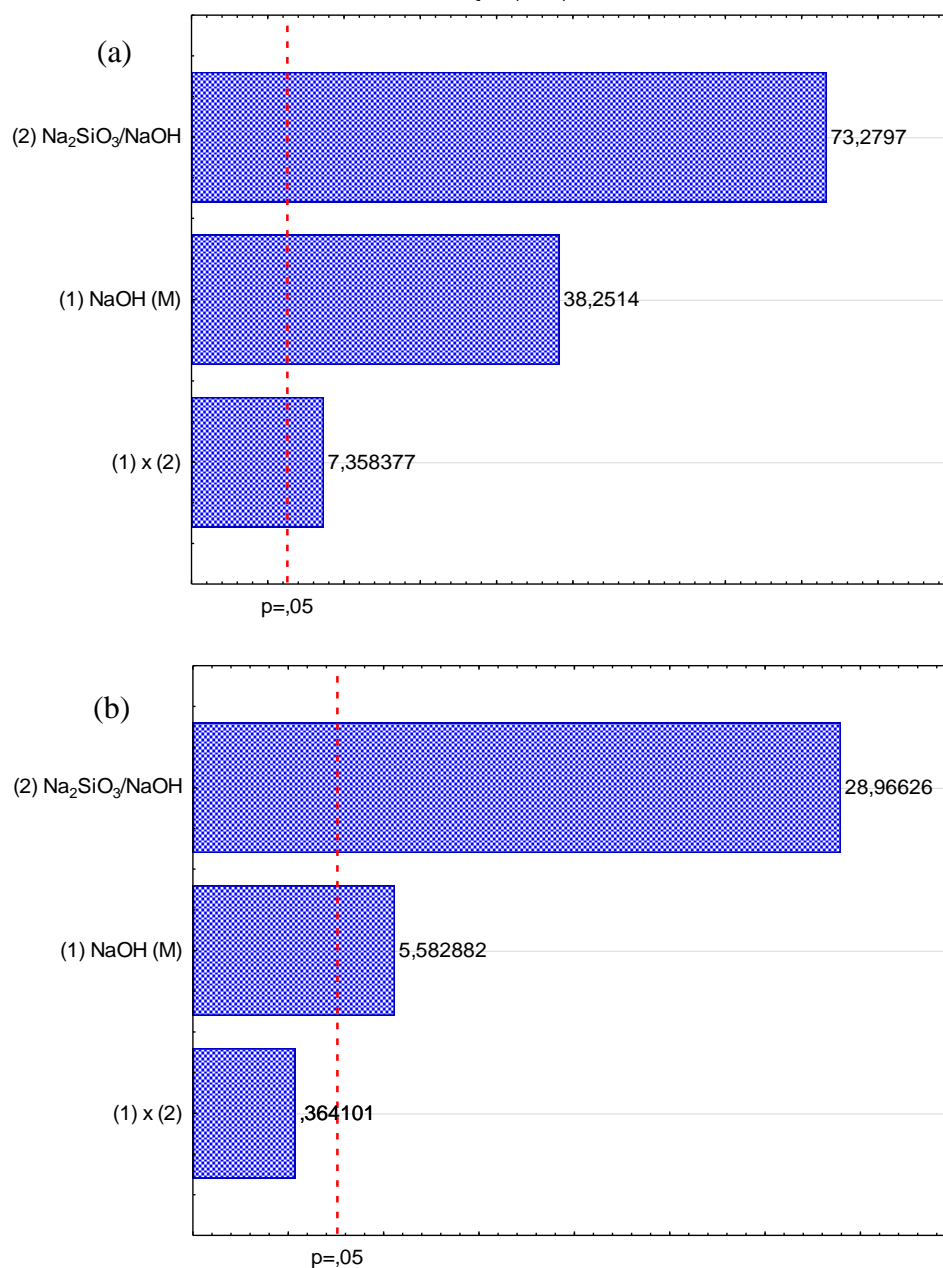
Ao verificar o diagrama de Pareto é possível observar que o desempenho da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) aos 7 e 28

dias sobre a resistência à compressão e tração (Figura 55 e 56) respectivamente, ambos apresentam um comportamento homogêneo.

**Figura 55** – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão (a) 7 dias e (b) 28 dias.



**Figura 56** – Diagrama de Pareto para a resistência à tração por compressão diametral (a) 7 dias e (b) 28 dias.



Aos 7 dias, assim como aos 28 dias, tanto a resistência à compressão e tração exibiram a variável  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  e  $\text{NaOH}$  como parâmetros significativos e um comportamento harmônico a resposta. Infere-se através do diagrama de Pareto, que a variável  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  foi a mais influenciadora sobre a resistência à compressão e tração, mas que o aumento de forma combinada com o  $\text{NaOH}$  através do seu nível de significância no modelo há uma tendência de se obter maiores resistências.

Sincronicamente, também é exibido que aos 7 dias a relação (1) x (2) da variável

NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH teve efeito mais persuasivo na resistência à tração do que à compressão, indicando através do seu sinal positivo que o aumento dessas variáveis tende a ser mais benéfico na resistência à tração que a de compressão nas primeiras idades, apontando assim como uma variável também significativa no modelo.

Para a série de misturas testadas, as resistências à compressão (Rc) e tração (Rt) aos 7 e 28 dias com todos os parâmetros envolvidos podem ser previstas a partir das equações ANOVA 8, 9, 10 e 11.

$$\underline{\text{Rc (MPa) – 7 dias}} = 25,75 + 2,46 (\text{NaOH}) + 6,20 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,27 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (8)$$

$$\underline{\text{Rc (MPa) – 28 dias}} = 33,06 + 0,83 (\text{NaOH}) + 7,61 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) - 0,03 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (9)$$

$$\underline{\text{Rt (MPa) – 7 dias}} = 7,16 + 0,79 (\text{NaOH}) + 1,51 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,15 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (10)$$

$$\underline{\text{Rt (MPa) – 28 dias}} = 9,27 + 0,35 (\text{NaOH}) + 1,79 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,02 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (11)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\underline{\text{Rc (MPa) – 7 dias}} = 25,75 + 2,46 (\text{NaOH}) + 6,20 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (12)$$

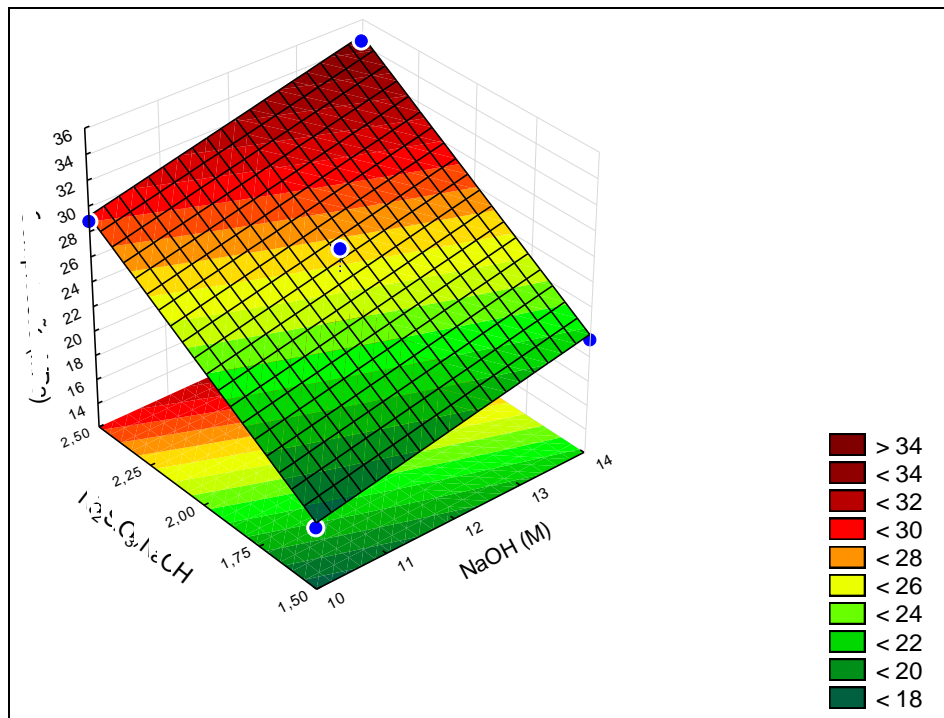
$$\underline{\text{Rc (MPa) – 28 dias}} = 33,06 + 0,83 (\text{NaOH}) + 7,61 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (13)$$

$$\underline{\text{Rt (MPa) – 7 dias}} = 7,16 + 0,79 (\text{NaOH}) + 1,51 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,15 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (14)$$

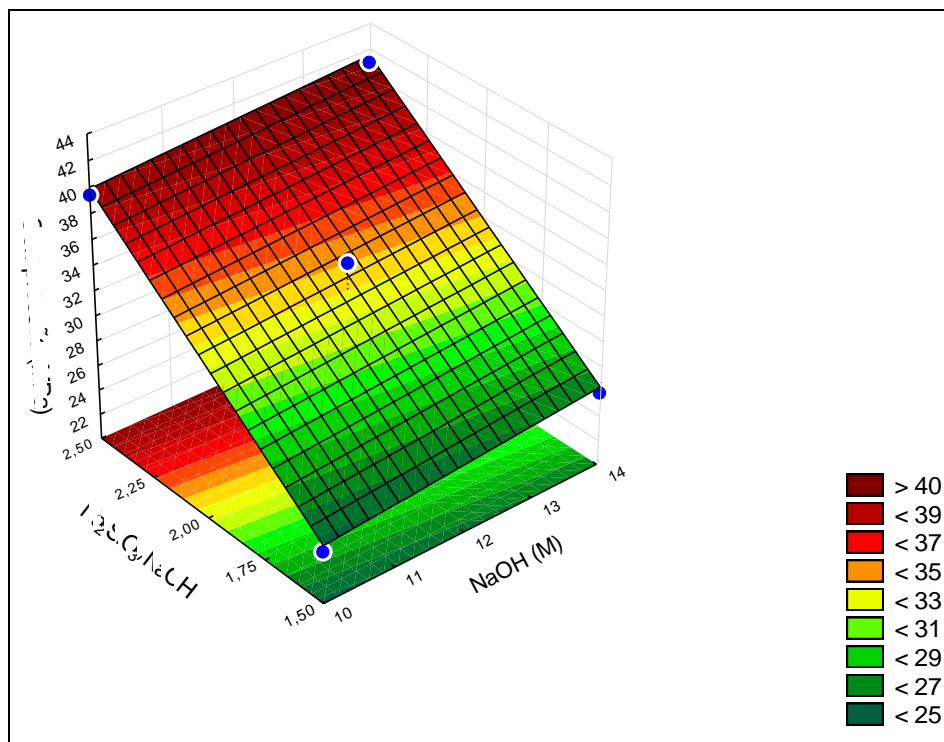
$$\underline{\text{Rt (MPa) – 28 dias}} = 9,27 + 0,35 (\text{NaOH}) + 1,79 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (15)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 57, 58, 59 e 60 manifesta o desempenho da variável independente NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  para a variável dependente resistência à compressão e tração por compressão diametral aos 7 e 28 dias respectivamente.

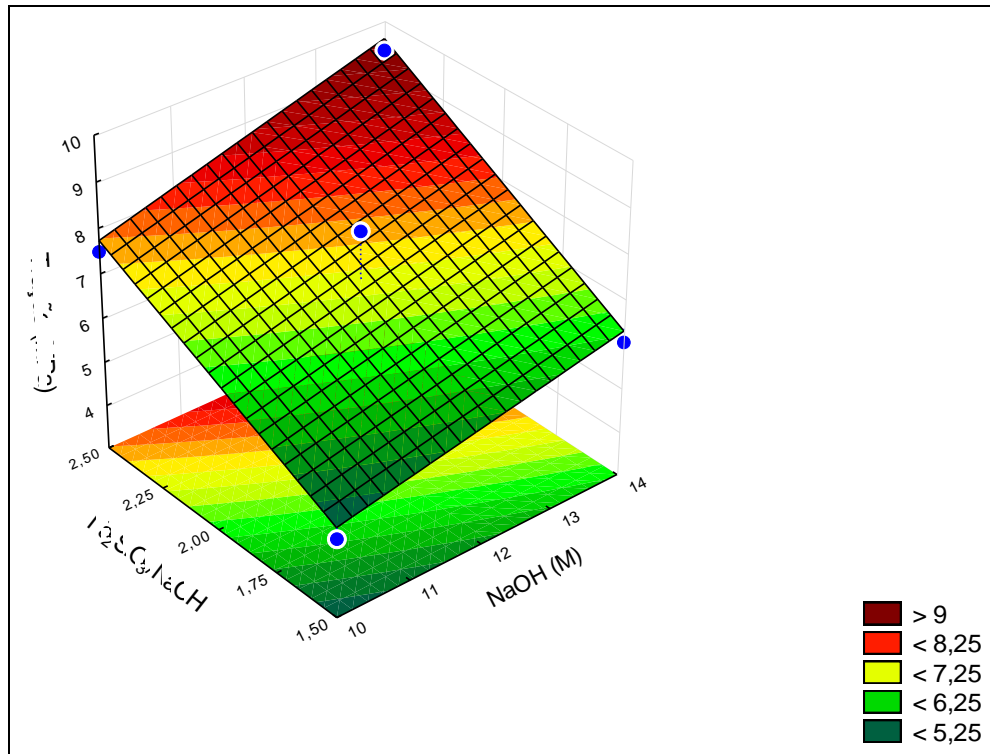
**Figura 57** – Superfície de resposta para a resistência à compressão aos 7 dias.



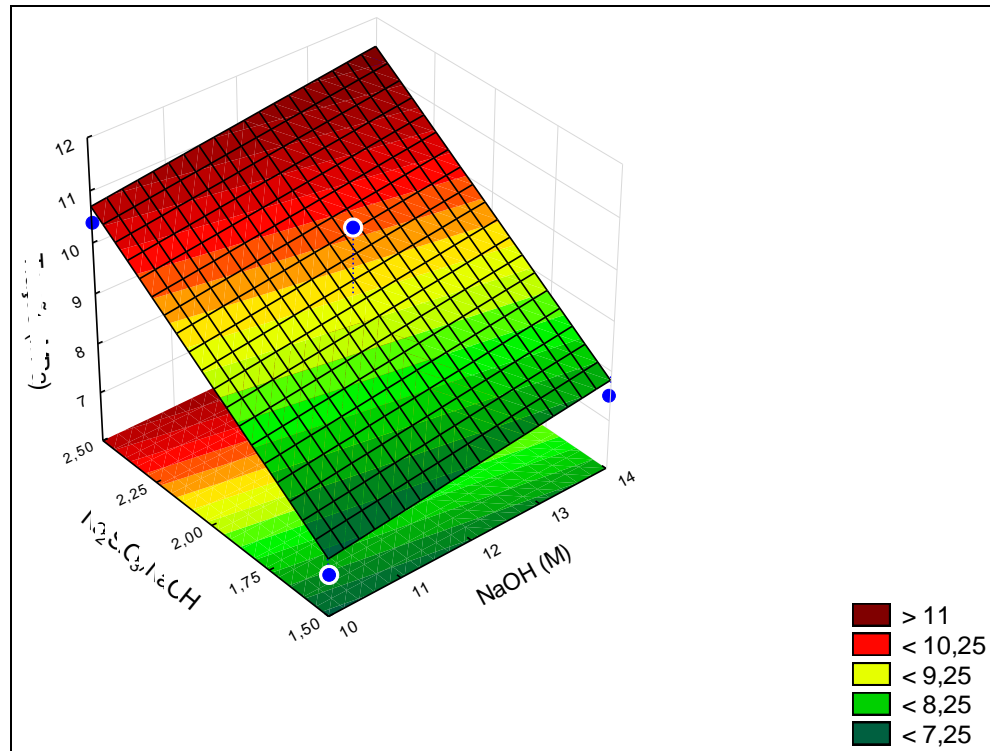
**Figura 58** – Superfície de resposta para a resistência à compressão aos 28 dias.



**Figura 59** – Superfície de resposta para a resistência à tração aos 7 dias.



**Figura 59** – Superfície de resposta para a resistência à tração aos 28 dias.



O gráfico superfície de resposta mostrado na Figura 58, 59, 60 e 61 confirma os resultados obtidos no diagrama de Pareto para a resposta resistência mecânica à compressão e

tração, isto é, comprovando a atuação de forma harmônica em relação as variáveis dependentes aos 7 e 28 dias. Assim sendo, o aumento das dissoluções alcalinas de forma combinada implicam em uma tendência de maiores resistências mecânicas. No entanto, de forma genérica, compreendeu-se através das variáveis independentes que esse crescimento é mais proeminente para a concentração alcalina acima do nível 0 (12 M) e razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  superior ao nível 0 (2,0) mutuamente, atingindo resistência à compressão e tração na ordem de 41 MPa e 11 MPa aos 28 dias respectivamente.

Diante desse cenário, objetivando atingir a resistência de um concreto estrutural como preconiza a NBR 6118 (ABNT, 2014), melhor dizendo, com uma resistência à compressão superior a 20 MPa aos 28 dias, é fundamental usar a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  acima do nível -1 (1,5) como segurança, pois em concordância com a Figura 58 ao utilizar o NaOH no nível -1 (10 M) e uma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  no nível +1 (2,5), os intervalos de resistências variam acima de 25 MPa aos 28 dias.

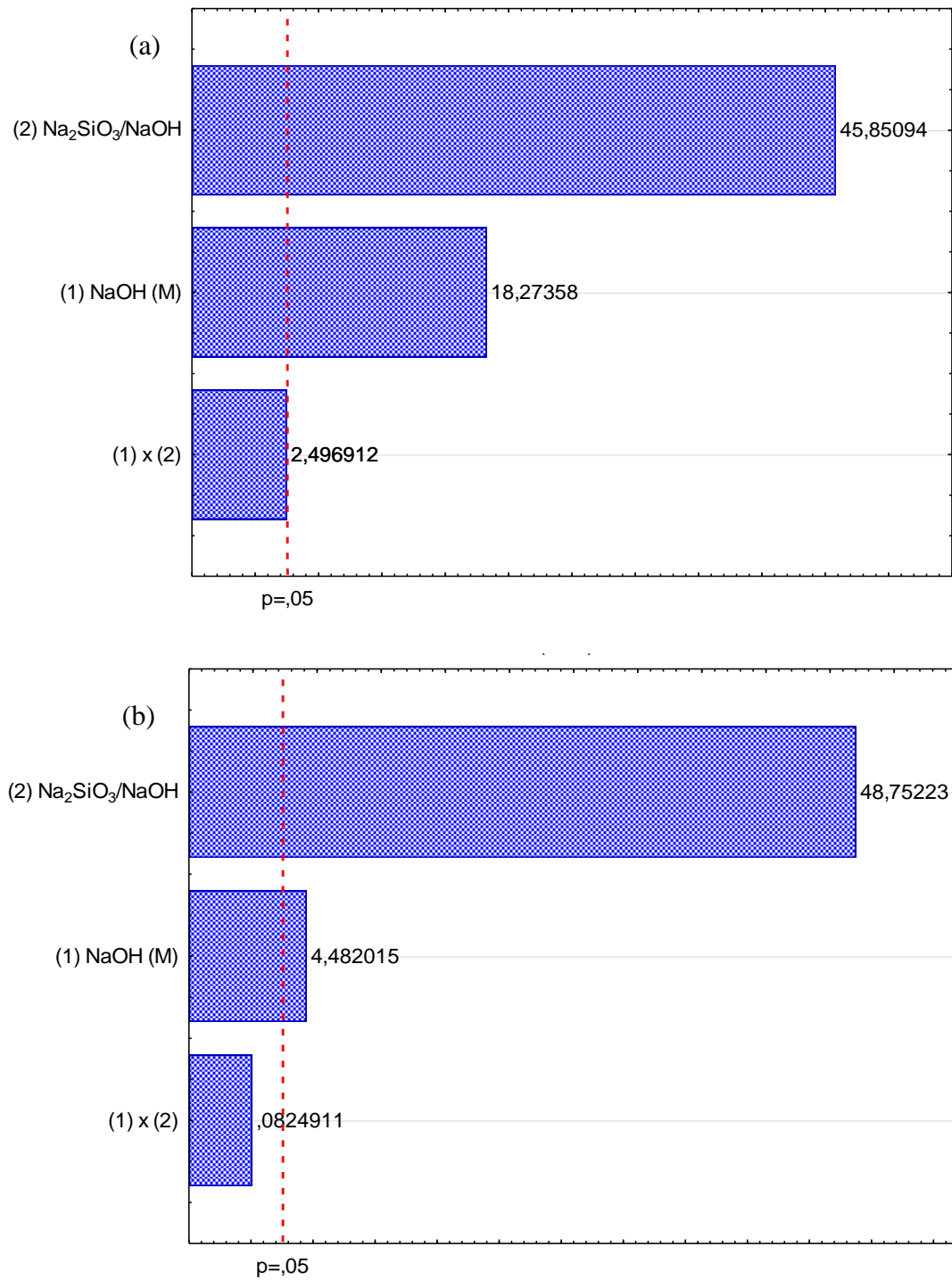
#### *4.4.4. Elasticidade e amortecimento dinâmico*

No tocante a elasticidade aos 7 e 28 dias, confirma-se através do diagrama de Pareto na Figura 61, que assim como nas resistências mecânicas a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  foi o fator de maior significância, mas que a concentração alcalina também afeta significativamente o comportamento da variável resposta. Percebe-se similarmente que ambas variáveis independentes são diretamente proporcionais a elasticidade. Concomitantemente, confirma-se através dos sinais positivos das variáveis independentes que o aumento de forma combinada destas tende a um comportamento de maior deformabilidade nos concretos.

Ao mesmo tempo, conforme Snee (1977), ao considerar um p-valor maior ou igual a 0,05, deve-se desconsiderar a variável independente como efeito significativo quando estiver na linha de corte. Dessa forma, desprezou-se a relação (1) x (2) como parâmetro significativo na elasticidade aos 7 dias.

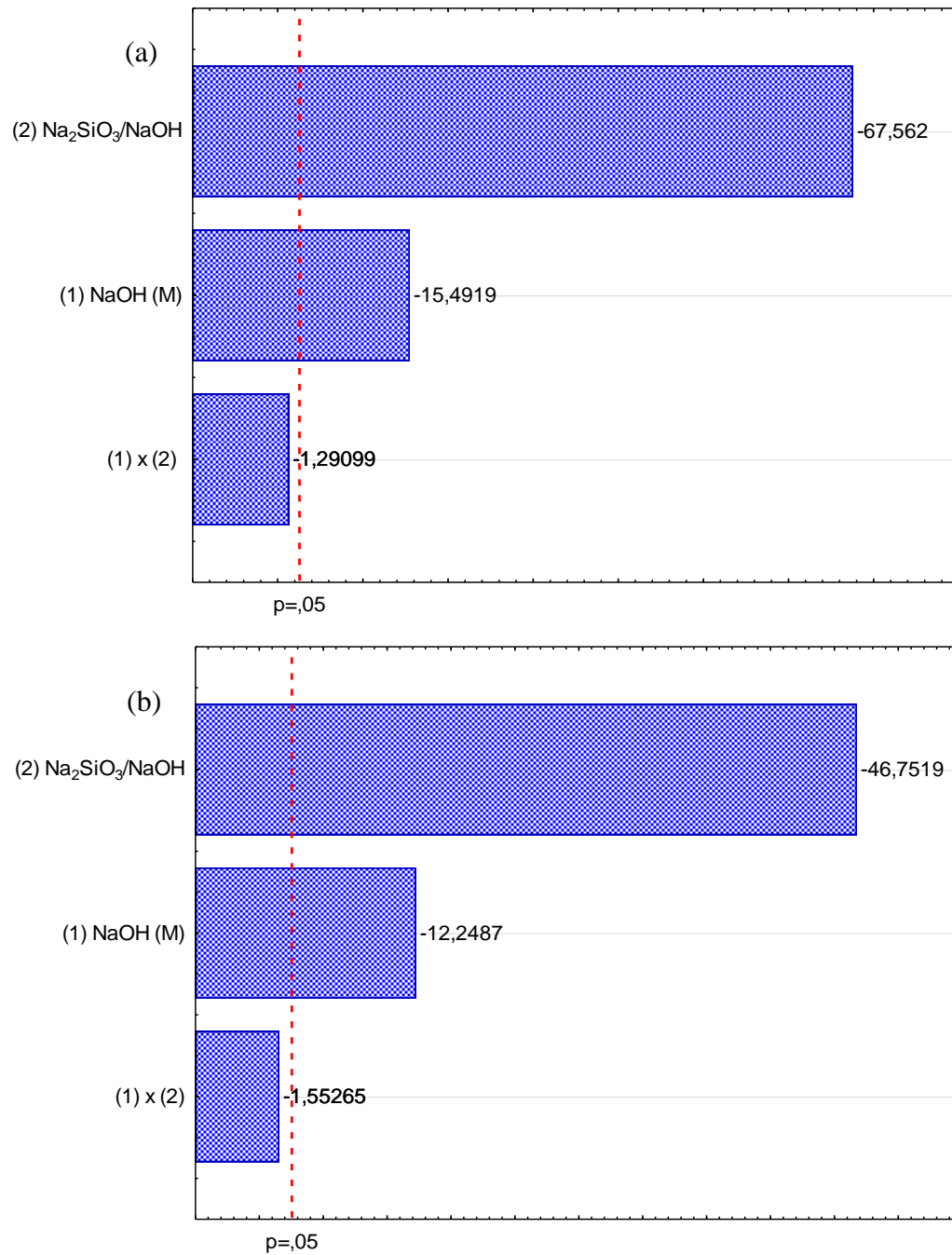
Por outro lado, analisando o diagrama de Pareto para a amortização dinâmica aos 7 e 28 dias mutuamente na Figura 62, assim como na elasticidade dinâmica as duas variáveis independentes apresentaram comportamentos significativos, mas exibiram um efeito inversamente proporcional as respostas.

**Figura 60** – Diagrama de Pareto para a elasticidade dinâmica (a) 7 dias e (b) 28 dias.





**Figura 61** – Diagrama de Pareto para a amortização dinâmica (a) 7 dias e (b) 28 dias.



Para a série de misturas testadas, a elasticidade (E. D) e amortização dinâmica (A. D) aos 7 e 28 dias com todos os parâmetros envolvidos podem ser previstas a partir das equações ANOVA 16, 17, 18 e 19.

$$\begin{aligned} \text{E. D (GPa)} - 7 \text{ dias} = & 16,95 + 1,44 (\text{NaOH}) + 3,60 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,20 \\ & (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\underline{\mathbf{E. D \text{ (GPa)} - 28 dias}} = 21,81 + 0,41 (\text{NaOH}) + 4,43 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,008 \quad (17)$$

$$(\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH})$$

$$\underline{\mathbf{A. D (\%) - 7 dias}} = 2,13 - 0,09 (\text{NaOH}) - 0,39 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) - 0,008 \quad (18)$$

$$(\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH})$$

$$\underline{\mathbf{A. D (\%) - 28 dias}} = 1,50 - 0,09 (\text{NaOH}) - 0,34 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) - 0,01 \quad (19)$$

$$(\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH})$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\underline{\mathbf{E. D \text{ (GPa)} - 7 dias}} = 16,95 + 1,44 (\text{NaOH}) + 3,60 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (20)$$

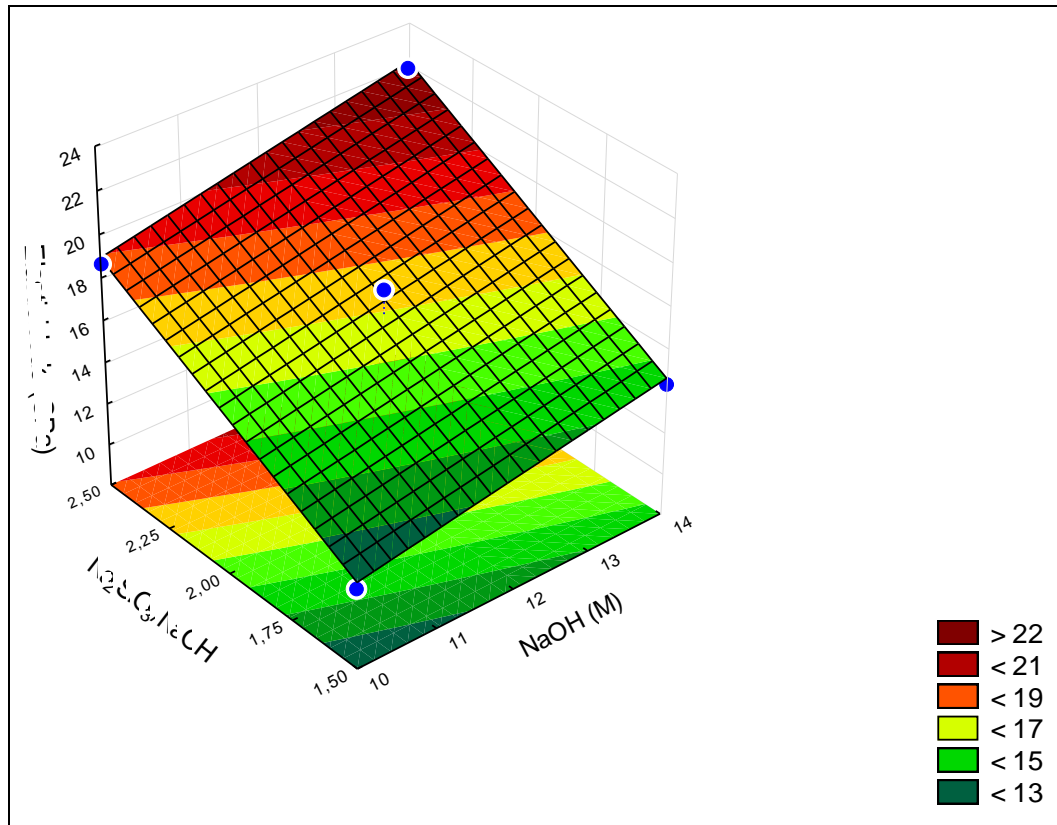
$$\underline{\mathbf{E. D \text{ (GPa)} - 28 dias}} = 21,81 + 0,41 (\text{NaOH}) + 4,43 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (21)$$

$$\underline{\mathbf{A. D (\%) - 7 dias}} = 2,13 - 0,09 (\text{NaOH}) - 0,39 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (22)$$

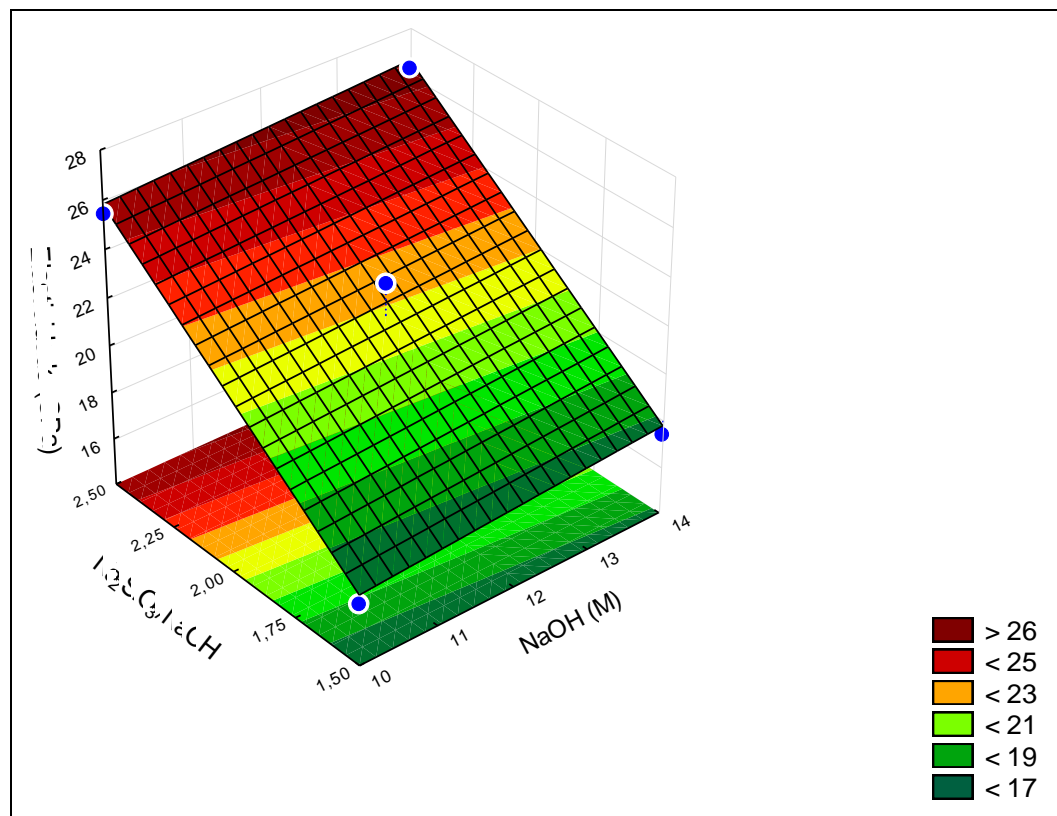
$$\underline{\mathbf{A. D (\%) - 28 dias}} = 1,50 - 0,09 (\text{NaOH}) - 0,34 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (23)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 63, 64, 65 e 66 manifesta o desempenho da variável independente NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH para a variável dependente elasticidade e amortização dinâmica aos 7 e 28 dias.

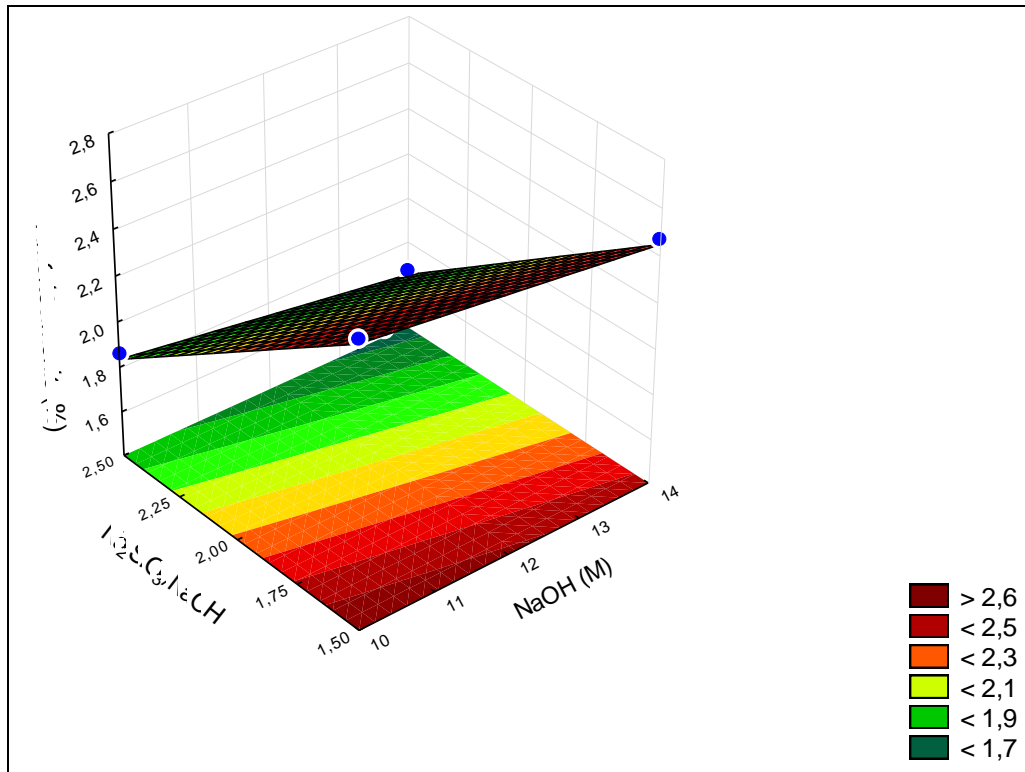
**Figura 62** – Superfície de resposta para a elasticidade dinâmica aos 7 dias.



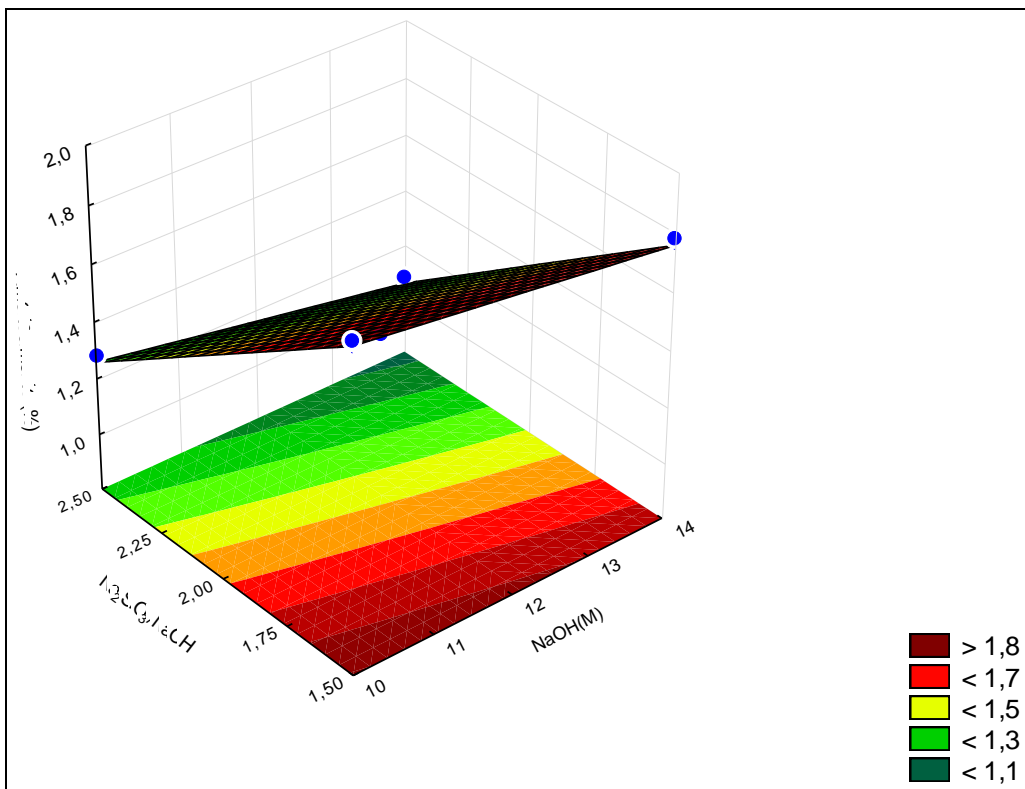
**Figura 63** – Superfície de resposta para a elasticidade dinâmica aos 28 dias.



**Figura 64** – Superfície de resposta para a amortização dinâmica aos 7 dias.



**Figura 65** – Superfície de resposta para a amortização dinâmica aos 28 dias.



De acordo com o gráfico superfície de resposta para a elasticidade dinâmica aos 7 e 28 dias na Figura 63 e 64 é possível observar claramente a influência das variáveis independentes de forma proporcional, conforme observado através do diagrama de Pareto na Figura 61. Nessa conjuntura, havendo a necessidade de se trabalhar com concretos mais deformáveis nas estruturas, torna-se fundamental elevar cada vez mais os valores dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) e concentração alcalina ( $\text{NaOH}$ ) desses compósitos.

De forma similar, assim como nas resistências mecânicas, esse comportamento harmônico da variável dependente elasticidade é mais pretenciosa para as concentrações alcalinas maiores que o nível 0 ( $\text{NaOH} > 12 \text{ M}$  e razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} > 2,0$ ). A título de exemplo, ao aumentar o  $\text{NaOH}$  do nível -1 (10 M) para o nível +1 (14 M), assim como a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  do nível -1 (1,5) para o nível +1 (2,5) há um acréscimo da elasticidade em torno de 10 GPa aos 28 dias.

Por outro lado, na Figura 65 e 66 é exibido a superfície de resposta para o amortecimento dinâmico aos 7 e 28 dias mutuamente, e ao contrário do comportamento demonstrado da variável dependente elasticidade dinâmica, o efeito dos parâmetros independentes na variável resposta expõe um desempenho de forma desproporcional. À vista disso, o aumento paulatinamente das dissoluções alcalinas tendem a reduzir inexoravelmente o amortecimento dos compósitos ao realizar uma configuração de cura de forma eficiente, tal como, ao aumentar o  $\text{NaOH}$  do nível -1 (10 M) para o nível +1 (14 M), como também a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  do nível -1 (1,5) para o nível +1 (2,5) é reduzido a amortização dinâmica aos 28 dias em torno de 0,7%.

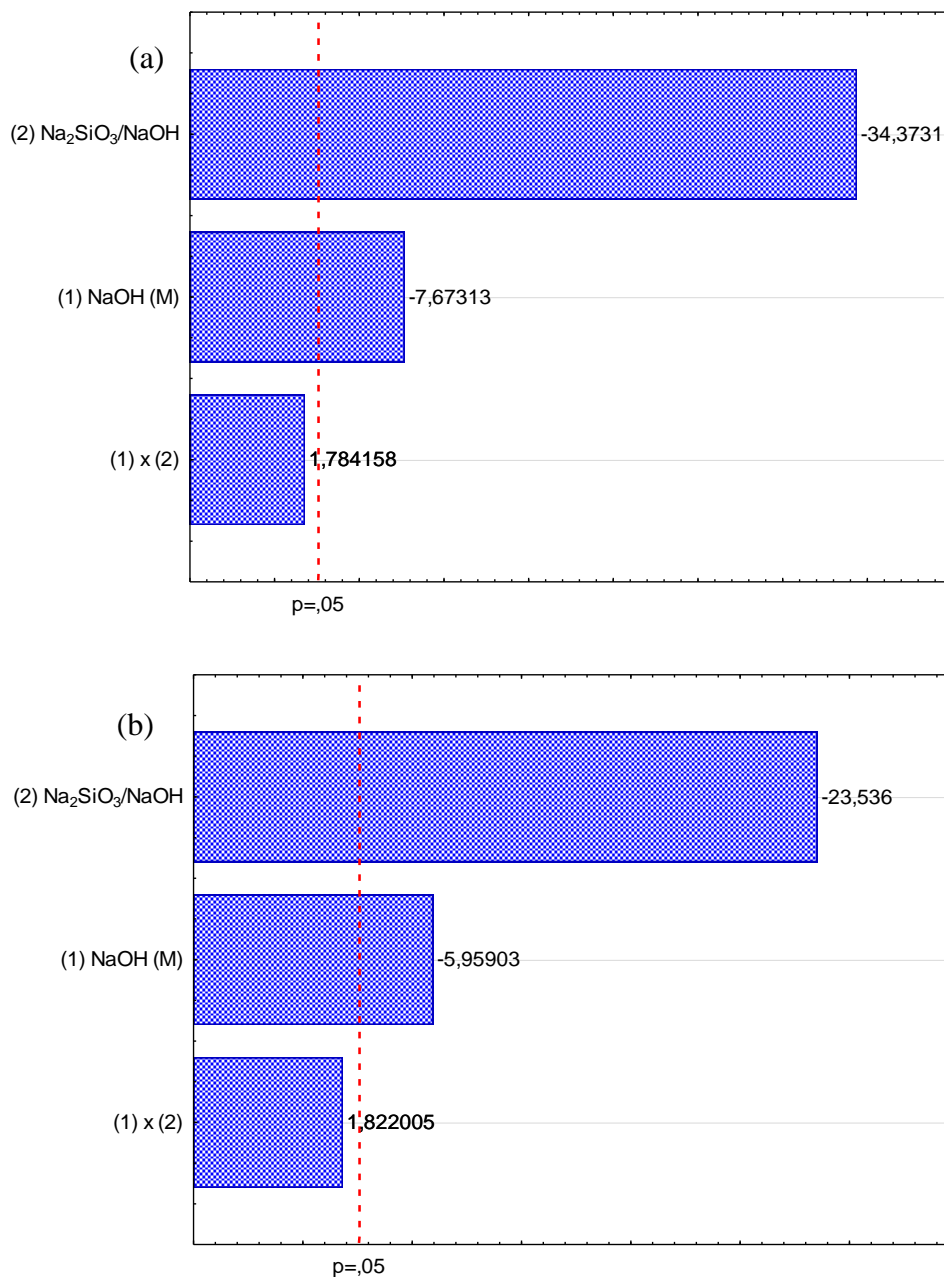
#### *4.4.5. Absorção de água, índice de vazios e massa específica real*

Ao investigar o diagrama de Pareto para a absorção de água na Figura 67 (a), constata-se que as variáveis independentes em relação a variável resposta possuem efeitos significativos. Por intermédio dos sinais negativos, compreende-se que os parâmetros independentes exercem um comportamento inversamente proporcional aos resultados. Assim sendo, indicando uma tendência formidável do aumento das variáveis independentes em redução na absorção de água desses concretos.

No tocante ao índice de vazios na Figura 67 (b), infere-se do diagrama de Pareto, que assim como na absorção de água as variáveis independentes apresentam efeitos significativos e um comportamento inversamente proporcional a variável dependente. Associadamente, percebe-se que o aumento dos parâmetros independentes dirigem a possuir uma atenuação

nessa resposta de maneira propensa, porém de forma mais branda se comparada com os resultados obtidos na absorção de água, sendo este motivo percebível entre os valores das equações ANOVA 24 e 25 na relação de uma variável com a outra e de forma mútua.

**Figura 66** – Diagrama de Pareto para (a) absorção de água e (b) índice de vazios.



Para a série de misturas testadas, a absorção de água (A. B) e índice de vazios (I. V) aos 28 dias com todos os parâmetros envolvidos podem ser previstas a partir das equações ANOVA 24 e 25.

$$\underline{\mathbf{A. B (\%)}} = 13,90 - 0,77 (\text{NaOH}) - 3,44 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,18 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (24)$$

$$\underline{\mathbf{I. V (\%)}} = 22,65 - 1,39 (\text{NaOH}) - 5,49 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,43 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (25)$$

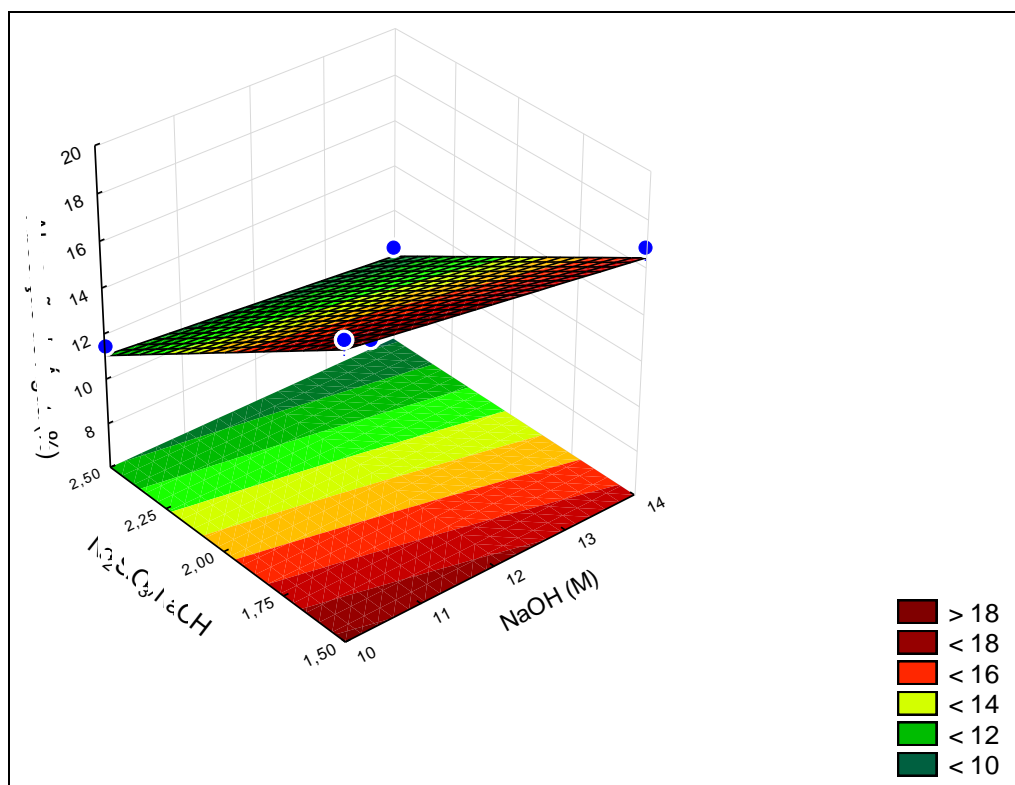
Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\underline{\mathbf{A. B (\%)}} = 13,90 - 0,77 (\text{NaOH}) - 3,44 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (26)$$

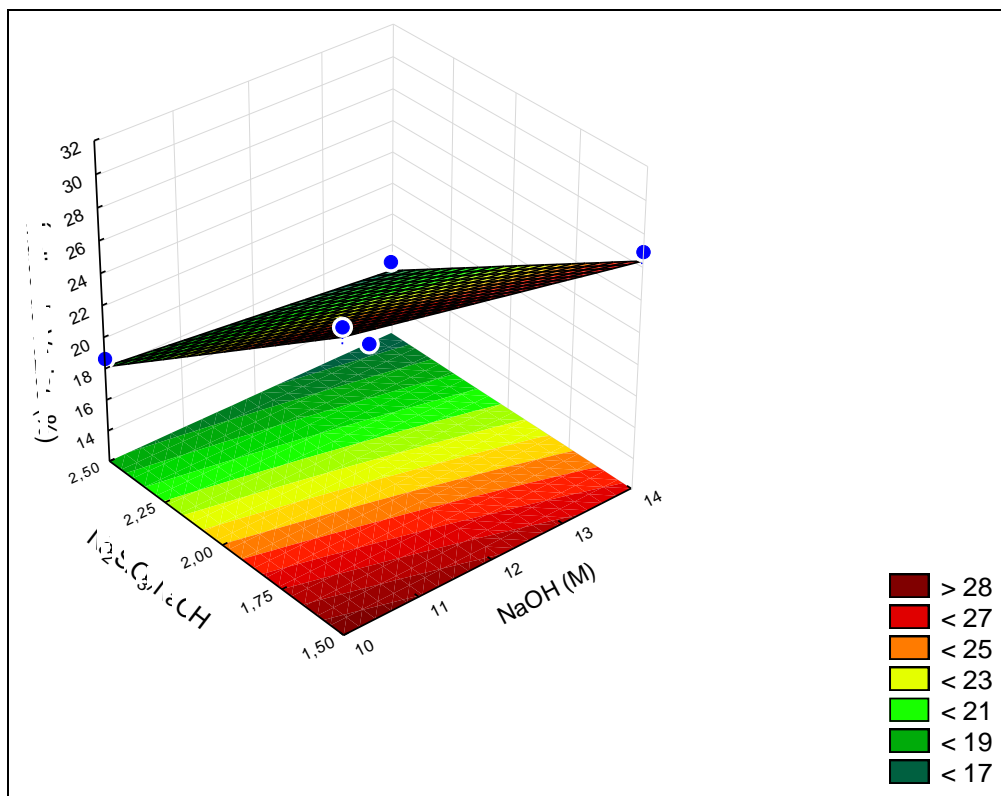
$$\underline{\mathbf{I. V (\%)}} = 22,65 - 1,39 (\text{NaOH}) - 5,49 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (27)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 68 e 69 manifesta o desempenho da variável independente NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  para a variável dependente absorção de água e índice de vazios aos 28 dias.

**Figura 67** – Superfície de resposta para a absorção de água aos 28 dias.



**Figura 69** – Superfície de resposta para o índice de vazios aos 28 dias.



O gráfico superfície de resposta para a variável dependente absorção de água e índice de vazios na Figura 68 e 69, demonstram-se claramente a influência inversamente proporcional da concentração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ), assim confirmando o efeito dos sinais negativos nos modelos observados no diagrama de Pareto na Figura 67.

Diante desse cenário, ao precisar trabalhar com um concreto menos poroso, a exemplo de construções próximas a ambientes marinhos, necessita-se elevar as concentrações das variáveis independentes. O aumento do NaOH do nível -1 (10 M) para o nível +1 (14 M), bem como o aumento da razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  do nível -1 (1,5) para o nível +1 (2,5) se obtém a redução máxima da porcentagem de absorção de água e índice de vazios, sendo estes valores de 10,26% e 15,75% respectivamente.

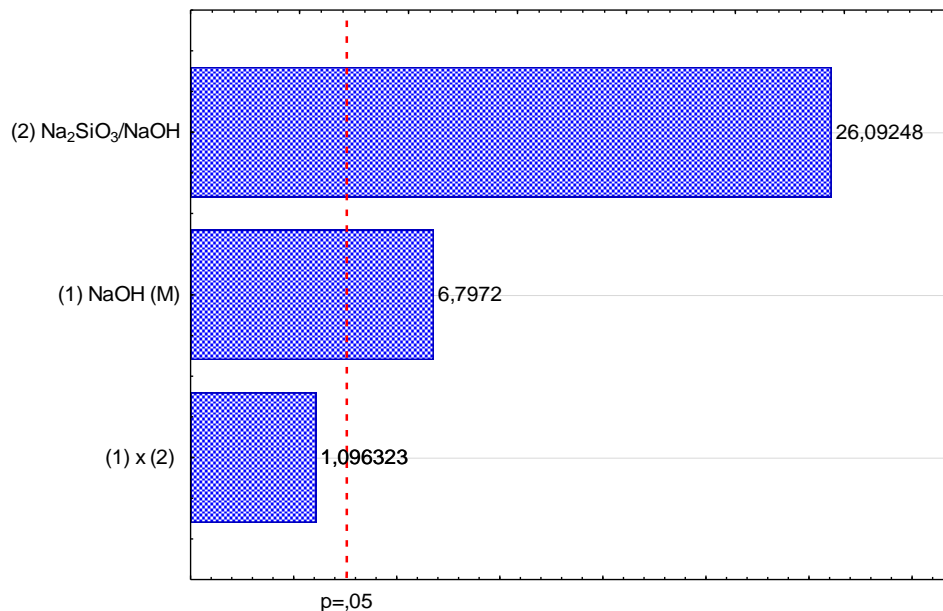
Ao mesmo tempo, infere-se de maneira comparativa em relação aos parâmetros independentes, que o acréscimo das dissoluções alcalinas tende a reduzir cada vez mais o nível de absorção de água que o de índice de vazios. De forma genérica, ao exemplificar tal comportamento, percebe-se que para uma concentração alcalina de nível 0 (12 M) e razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de nível 0 (2,0) o intervalo para a absorção de água em confrontação ao



índice de vazios é inferior a 10%. Logo, ao tomar como parâmetro a absorção de água para reduzir o índice de vazios, deve-se considerar em média esse valor para tal combinação.

Por outro lado, através do diagrama de Pareto para a massa específica real (Figura 70), verifica-se que as variáveis independentes contração alcalina (NaOH) e razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) possuíram efeitos significativos sobre a variável resposta, especialmente a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ . Sincronicamente, entende-se a partir dos sinais positivos dos parâmetros independentes que ambos se comportaram de forma proporcional. À vista disso, existe uma forte tendência da redução das dissoluções alcalinas atenuarem a massa específica desses compósitos.

**Figura 68** – Diagrama de Pareto da massa específica real.



Para a série de misturas testadas, a massa específica real ( $\gamma$ ) aos 28 dias com todos os parâmetros envolvidos pode ser prevista a partir da equação ANOVA 28.

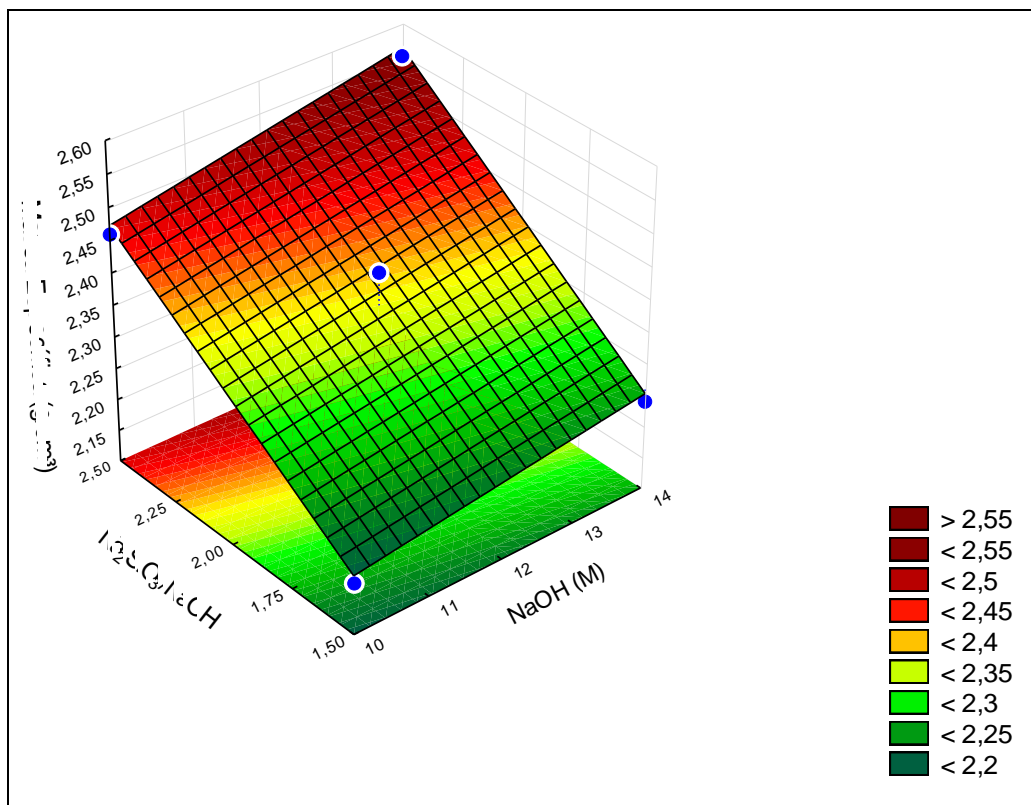
$$\underline{\gamma \text{ (g/cm}^3\text{)} - 28 \text{ dias}} = 2,37 + 0,039 (\text{NaOH}) + 0,148 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) + 0,006 (\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (28)$$

Simplificando a equação apenas com os parâmetros significativos estatisticamente:

$$\underline{\gamma \text{ (g/cm}^3\text{)} - 28 \text{ dias}} = 2,37 + 0,039 (\text{NaOH}) + 0,148 (\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) \quad (29)$$

O gráfico superfície de resposta na Figura 71 manifesta o desempenho da variável independente NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  para a variável dependente massa específica real aos 28 dias.

**Figura 69** – Superfície de resposta para a massa específica real aos 28 dias.



O gráfico superfície de resposta para a variável dependente massa específica real na Figura 71 manifesta claramente a interação de maneira harmoniosa do NaOH e razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , assim como observado pelo diagrama de Pareto (Figura 70) e conjuntamente confirmando o seu comportamento de forma proporcional em relação as resistências mecânicas e elasticidade dinâmica.

A partir dessa conjuntura, havendo a necessidade de se trabalhar com uma estrutura mais leve, é fundamental reduzir as concentrações das variáveis independentes. A título de exemplo, ao reduzir a concentração alcalina do nível +1 (14 M) para o nível -1 (10 M), tal como a razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  do nível +1 (2,5) para o nível -1 (1,5) há uma atenuação máxima de aproximadamente 0,40 g/cm³.

#### *4.4.6. Validação de modelos ANOVA*

Uma das informações mais importantes obtidas em análises estatísticas é se os valores das variáveis de resposta apresentam algum padrão e se podem ser reproduzidos. Dessa forma, para os modelos ANOVA de aplicação úteis estabelecidos nesta pesquisa e discutidos nas subseções anteriores foram observados.

A análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão completo em todas as respostas é fornecida na Tabela 18, assim como a construção do diagrama com os valores preditos e observados na Figura 72 para realizar tal comparação, pode-se dizer, se os modelos de equações obtidos realmente são preditivos e significativos.

No tocante a propriedade avaliada, como apresentado na Tabela 18, se esse primeiro teste F (Regressão e Resíduo) for maior que 1, afirma-se que o modelo é significativo preditivo. Ao passo que, no segundo teste F (Falta de Ajuste e Erro puro) for menor que 1, então o modelo não precisa de ajuste. À vista disso, em toda propriedade observada no estado fresco o modelo foi significativo preditivo sem a necessidade de ajuste.

Sob outra perspectiva, no que se refere ao estado endurecido, assim como no estado fresco todas as propriedades estudadas exibiram modelos significativos preditivos, porém precisando ainda de ajuste. Dessa forma, verificou-se através do software STATISTICA 10.0 se o modelo quadrático através da checagem por curvatura não teria sido o melhor para essa ocasião, mas concluiu-se que essa falta de ajuste não é causada por alguma incompatibilidade do modelo, que o modelo é linear mesmo.

**Tabela 18** – Análise de variância (ANOVA) para cada propriedade avaliada.

<b>Propriedade avaliada</b>	<b>Variável explicada</b>	<b>S.Q</b>	<b>G.L</b>	<b>Q.M</b>	<b>Fcalc</b>	<b>Ftab</b>	<b>Teste F</b>	<b>R²</b>	<b>Observação</b>
Pega Inicial	Regressão	11450	3	3816,67	95,42	4,76	20,05	0,9795	Significativo
	Resíduo	240	6	40					
	Falta de ajuste	90	1	90	3,00	6,61	0,45		Sem ajuste
	Erro puro	150	5	30					
	Total	11690	9						
Pega Final	Regressão	13300	3	4433,33	85,80	4,76	18,03	0,9772	Significativo
	Resíduo	310	6	51,67					
	Falta de ajuste	160	1	160	5,33	6,61	0,81		Sem ajuste
	Erro puro	150	5	30					
	Total	13610	9						
Abatimento	Regressão	3811	3	1270,33	167,59	4,76	35,20	0,9883	Significativo
	Resíduo	45,5	6	7,58					
	Falta de ajuste	22,5	1	22,5	4,89	6,61	0,74		Sem ajuste
	Erro puro	23	5	4,60					
	Total	3856	9						
Compressão (7 dias)	Regressão	356,8	3	118,93	83,17	4,76	17,47	0,9764	Significativo
	Resíduo	8,6	6	1,43					
	Falta de ajuste	8,07	1	8,07	73,36	6,61	11,10		Ajustar
	Erro puro	0,53	5	0,11					
	Total	365,4	9						
Compressão (28 dias)	Regressão	468,3	3	156,1	83,03	4,76	17,44	0,9764	Significativo
	Resíduo	11,26	6	1,88					
	Falta de ajuste	10,31	1	10,31	54,26	6,61	8,21		Ajustar
	Erro puro	0,95	5	0,19					
	Total	479,6	9						

Propriedade avaliada	Variável explicada	S.Q	G.L	Q.M	Fcalc	Ftab	Teste F	R <sup>2</sup>	Observação
Tração por Compressão (7 dias)	Regressão	23,27	3	7,76	17,24	4,76	3,62	0,8960	Significativo
	Resíduo	2,7	6	0,45					
	Falta de ajuste	2,68	1	2,68	670	6,61	101,36		Ajustar
	Erro puro	0,02	5	0,004					
	Total	25,97	9						
Tração por Compressão (28 dias)	Regressão	26,59	3	8,86	13,42	4,76	2,82	0,8704	Significativo
	Resíduo	3,96	6	0,66					
	Falta de ajuste	3,81	1	3,81	127,00	6,61	19,21		Ajustar
	Erro puro	0,15	5	0,03					
	Total	30,55	9						
Elasticidade Dinâmico (7 dias)	Regressão	120,7	3	40,23	67,05	4,76	14,09	0,9710	Significativo
	Resíduo	3,62	6	0,60					
	Falta de ajuste	3,37	1	3,37	67,40	6,61	10,20		Ajustar
	Erro puro	0,25	5	0,05					
	Total	124,3	9						
Elasticidade Dinâmico (28 dias)	Regressão	158,5	3	52,83	62,15	4,76	13,06	0,9688	Significativo
	Resíduo	5,08	6	0,85					
	Falta de ajuste	4,75	1	4,75	67,86	6,61	10,27		Ajustar
	Erro puro	0,33	5	0,07					
	Total	163,6	9						
Amortecimento Dinâmico (7 dias)	Regressão	1,30	3	0,43	86,00	4,76	18,07	0,9774	Significativo
	Resíduo	0,031	6	0,005					
	Falta de ajuste	0,03	1	0,03	150,00	6,61	22,69		Ajustar
	Erro puro	0,001	5	0,0002					
	Total	1,33	9						
Amortecimento Dinâmico (28 dias)	Regressão	0,98	3	0,33	82,50	4,76	17,33	0,9761	Significativo
	Resíduo	0,023	6	0,004					
	Falta de ajuste	0,021	1	0,021	52,5	6,61	7,94		Ajustar
	Erro puro	0,002	5	0,0004					
	Total	1,004	9						

Propriedade avaliada	Variável explicada	S.Q	G.L	Q.M	Fcalc	Ftab	Teste F	R <sup>2</sup>	Observação
Absorção de Água (28 dias)	Regressão	99,86	3	33,29	29,46	4,76	6,19	0,9363	Significativo
	Resíduo	6,79	6	1,13					
	Falta de ajuste	6,39	1	6,39	79,88	6,61	12,08		Ajustar
	Erro puro	0,4	5	0,08					
	Total	106,7	9						
Índice de Vazios (28 dias)	Regressão	258	3	86,00	40,57	4,76	8,52	0,9530	Significativo
	Resíduo	12,71	6	2,12					
	Falta de ajuste	10,53	1	10,53	23,93	6,61	3,62		Ajustar
	Erro puro	2,18	5	0,44					
	Total	270,7	9						
Massa Específica (28 dias)	Regressão	0,189	3	0,06	54,55	4,76	11,46	0,9642	Significativo
	Resíduo	0,007	6	0,0011					
	Falta de ajuste	0,006	1	0,0055	21,15	6,61	3,20		Ajustar
	Erro puro	0,001	5	0,00026					
	Total	0,196	9						

**Legenda:**

S.Q → Soma Quadrática

G.L → Graus de Liberdade

Q.M → Quadrados Médios

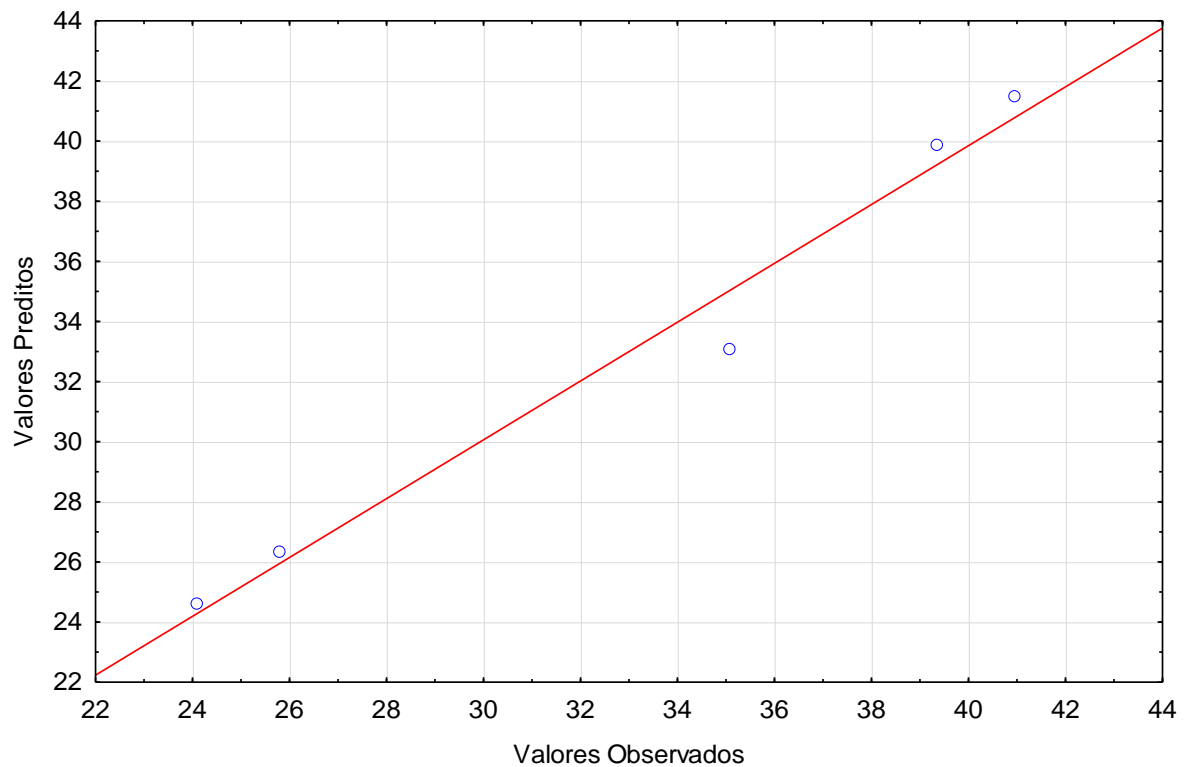
Fcalc → F calculado (F, do chamado Teste F)

Ftab → F tabelado (dado de literatura, considerando pontos de porcentagem da distribuição F, 5%.

R<sup>2</sup> → Coeficiente de determinação

Por fim, para evitar a repetição dos modelos tanto no estado fresco como no endurecido, o gráfico com os valores preditos e observados é mostrado apenas para resistência à compressão aos 28 dias, tendo em vista que todos os outros modelos satisfazem os pressupostos, isto é, foram significativos preditivos. Conforme ilustrado na Figura 72, percebe-se que todos valores obtidos nas análises experimentais estão bastante próximos da linha referente aos valores preditos. Portanto, os valores preditos estão de acordo com os valores reais.

**Figura 70** – Valores preditos versus observados para a resistência à compressão aos 28 dias.



## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se destacar o seguinte:

- O aumento da concentração alcalina (NaOH) combinado com a redução dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) acelerou o tempo de pega inicial e final das misturas, sendo o efeito desse comportamento mais significativo ao incrementar uma concentração alcalina de maior grau para uma mesma razão  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ . Isto posto, em congruência com a NBR 7212 (ABNT, 2021), apenas os concretos dos traços T-14-1,5, T-14-2,5 e T-16-2,0 não se enquadrariam como viável para ser dosado em central para aplicação em obra.
- As misturas de maiores dissoluções alcalinas demonstraram uma redução no abatimento, especialmente ao ampliar a proporção  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ . À vista disso, todos os concretos se classificaram como bombeável, excetuando os traços T-12-3,0 e o T-14-2,5, pois apresentaram um abatimento inferior a 80 mm.
- O crescimento das dissoluções alcalinas de forma harmônica resultou em resistências mecânicas finais de forma mais satisfatória. Diante desse cenário, todos os concretos produzidos se classificaram como do tipo estrutural, pois em concordância com a NBR 8953 (ABNT, 2015), apresentaram resistências à compressão aos 28 dias superiores a 20 MPa.
- Os menores módulos elásticos e maiores amortizações são os que apresentam as menores dissoluções alcalinas. Do mesmo modo, percebeu-se o aumento do módulo elástico e redução do amortecimento dinâmico com o passar das idades, que é resultado principalmente de um produto com boa homogeneidade e sendo isto caracterizado a uma configuração de cura adequada.
- O aumento da resistência mecânica resultou em um comportamento inversamente proporcional tanto na absorção de água quanto no índice de vazios. Em geral, a baixa porosidade corrobora para os materiais álcali-ativados de alta resistência, revelando uma maior conectividade entre as redes poliméricas Si – O – Al tridimensionais.
- A massa específica real retratou um desempenho harmonioso sobre as propriedades mecânicas, apontando-se que, quanto maior o grau de geopolimerização maior é a sua densidade. Em geral, todos os concretos produzidos foram considerados de massa específica normal, conforme a NBR 8953 (ABNT, 2015).
- A análise microestrutural comprovou que os compósitos álcali-ativados na tocante ação da concentração alcalina (NaOH) não pode exibir valor baixo e tampouco alto



esse álcali, pois em ambos os casos é irrealizável a eficácia por completo da dissolução dos aluminossilicatos. Ao mesmo tempo que, o aumento da razão dos reagentes alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) associou à maior constituição da rede tridimensional, indicando assim um melhor desempenho de reatividade no processo de polimerização.

- No que se refere a modelagem estatística, os modelos superfície de resposta – ANOVA em todas as propriedades frescas e endurecidas foram avaliados e validados estatisticamente. Logo, essa técnica de otimização pode reduzir o tempo para encontrar uma dosagem adequada, aumentando a confiabilidade e atingindo a robustez do processo.

### 5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Para se conseguir se aprofundar mais nessa temática, pode-se elencar as seguintes propostas:

- Investigar os efeitos de diferentes composições de metacaulim, condições de cura e influência comparativa de ativadores alcalinos em sódio e potássio sobre as propriedades reológicas, endurecidas e microestruturais.
- Avaliação das propriedades endurecidas e microestruturais desses concretos em idades mais iniciais e avançadas além das estudadas, a destacar 1, 3, 14, 56 e 90 dias.
- Uma elucidação completa sobre a modelagem da cinética e química da reação de geopolimerização através do papel dos potenciais efeitos autocatalíticos com base em diferentes materiais de origem (fonte primária de aluminossilicato e cálcio aluminossilicato) para servir como uma orientação geral para os pesquisadores na identificação de fatores cruciais a serem considerados durante o estágio inicial de projeto e fabricação desses compósitos.
- Utilização de métodos analíticos avançados, como a técnica de ressonância magnética nuclear (NMR) para certificar a unidade estrutural dos produtos álcali-ativados amorfos formados por materiais de fonte simples ou hibridizados que não podem ser derivados quantitativamente usando outros métodos analíticos, como DRX.
- A avaliação do ciclo de vida de cada concreto álcali-ativado desenvolvido deve ser derivada para justificar verdadeiramente os benefícios ambientais e econômicos oferecidos sobre o concreto Portland.
- Estudos de durabilidade em ambientes diversos e extremos; isso ajudará, até certo ponto, a superar algumas das barreiras impostas pela indústria.
- O estabelecimento de especificações padrão e métodos de teste projetados especificamente pode ser uma das poucas etapas para convencer a ampla aceitação da tecnologia dos álcali-ativados como opção aos materiais cimentícios.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, A. Strength and durability properties of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer concrete, 2009.

ADESANYA, E. *et al.* Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125558, 2021.

AGRAWAL, U.; WANJARI, S.; NARESH, N. Impact of replacement of natural river sand with geopolymer fly ash sand on hardened properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 499–507, 2019.

AGUIAR, S. C. M. **Proposta de estudo sobre composição de cimento geopolimérico utilizando resíduos sólidos**. Monografia em Ciências Ambientais e Tecnológicas–Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró-RN, 59p, 2012.

AHMAD SOFRI, L.; MUSTAFA, L.; BAKRI ABDULLAH, M.; *et al.* The Influence of Sodium Hydroxide Concentration on Physical Properties and Strength Development of High Calcium Fly Ash Based Geopolymer as Pavement Base Materials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 864, n. 1, 2020.

AHMADI, M.; KHEYRODDIN, A.; DALVAND, A.; KIOUMARSI, M. New empirical approach for determinig nominal shear capacity of steel fiber reinforced concrete beams. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 117293, 2020.

AHMED, M. F.; KHALIL, W. I.; FRAYYEH, Q. J. **Thermal Insulation Enhancement of Metakaolin-Based Geopolymer Concrete Using Waste Clay Brick**. 2020 4th International Conference on Manufacturing Technologies, ICMT 2020. **Anais...**Civil Engineering Department, University of Technology, Baghdad, Iraq: Institute of Physics Publishing, 2020.

ALBIDAH, A. S. Effect of partial replacement of geopolymer binder materials on the fresh and mechanical properties: A review. **Ceramics International**, n. February, 2021.

AL-DUJAILI, M.; AL-HYDARY, I.; HASSAN, Z. Optimizing the Properties of Metakaolin-based (Na, K)-Geopolymer Using Taguchi Design Method. **International Journal of Engineering, Transactions A: Basics**, v. 33, n. 4, p. 631–638, 2020.

ALGHANNAM, M.; *et al.* Influence of Critical Parameters of Mix Proportions on Properties of MK-Based Geopolymer Concrete. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2021.

ALI, Y.; RAZI, M.; DE FELICE, F.; SABIR, M.; *et al.* A VIKOR based approach for assessing the social, environmental and economic effects of “smog” on human health. **Science of the Total Environment**, v. 650, p.1905-1915, 2019.

ALIABDO, A. A.; ELMOATY, E. M.; SALEM, H. Effect of water addition plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 694-703, 2016.

ALLAHVERDI, A.; VAFAEI, M.; MAGHSOODLOORAD, H. Quality control and assessment of geopolymer cements based on reacted and free alkalis. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 274-283, 2017.

ALLEM, P. M. **Avaliação do desempenho mecânico de concreto geopolimérico com o uso de fibra de aço**. 2016. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.

ALONSO, S. PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, n.1-2, p. 55-62, 2001a.

ALONSO, S. PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n.1, p. 25-30, 2001.

ALVARENGA, C. B. C. S. Síntese E Caracterização De Geopolímeros À Base Metacaulim E Micropartículas De Vidro Soda-Cal. **Rahis**, n. 2, p. 67, 2010.

ALVES, L. C.; *et al.* Optimization of metakaolin-based geopolymer reinforced with sisal fibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 139, n. April, p. 111551, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C 215**: Standard test method for fundamental transverse, longitudinal and torsional frequencies of concrete specimens. Philadelphia: 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM C 1259**: Dynamic Young's Modulus, Shear modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998.

\_\_\_\_\_. **ASTM E 1876**: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio by Impulse Excitation of Vibration. Philadelphia: 2007.

AMRAN, Y H M; ALYOUSEF, R; ALABDULJABBAR, H; *et al.* Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, 2020.

ANURADHA, R.; SREEVIDYA, V.; *et al.* Modified guidelines for geopolymer concrete mix design using Indian Standard. **Asian Journal of Civil Engineering**, v. 13, n.3, p. 353-364, 2012.

ARAÚJO, L. G. C. A. **Caracterização destrutiva e não destrutiva de concreto geopolimérico álcali-ativado com base em metacaulim**. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Civil). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2018.

AREDES, F. G. M. *et al.* Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7302–7311, 2015.

ARORA, S.; SINGH, B.; BHADWAJ, B. Strength performance of recycled aggregate concretes containing mineral admixtures and their performance prediction through various modeling techniques. **Journal of Building Engineering**, v. 24, p. 100741, 2019.

ASKARIAN, M.; TAO, Z.; ADAM, G.; SAMALI, B. Mechanical properties of ambiente cured one-part hybrid OPC-geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p.330-337, 2018.

ASSI, L. N.; CARTER, K.; DEEVER, E.; *et al.* Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 441-477, 2020.

ASSI, L. N.; EDDIE DEEVER, E.; ZIEHL, P. Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly ash-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 372–380, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica, Rio de Janeiro, 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 8953**: Concreto para fins estruturais – Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 7222**: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

\_\_\_\_\_. **NBR 7218**: Agregados – Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis. Rio de Janeiro, 2010.

\_\_\_\_\_. **NBR 7212**: Concreto dosado em central - Preparo, fornecimento e controle. Rio de Janeiro, 2021.

\_\_\_\_\_. **NBR 7181**: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738**: Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 287**: Determinação do teor de umidade – Método da secagem por estufa. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica, Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 67**: Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1988.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 53**: Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 52**: Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 46**: Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 45**: Agregados – Determinação da massa unitária e volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

AWOLUSI, T. F. et al. Effects of calcined clay, sawdust ash and chemical admixtures on Strength and Properties of concrete for pavement and flooring applications using Taguchi approach. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, n. May, p. e00568, 2021.

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

AZARSA, P.; GUPTA, R. Durability and leach-ability evaluation of K-based geopolymer concrete in real environmental conditions. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, p. e00366, 2020.

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

AZIMI-POUR, M.; ESKANDARI-NADDAF, H.; PAKZAD, A. Linear and non-linear SVM prediction for fresh properties and compressive strength of high volume fly-ash self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 117021, 2020.

BAJPAI, R.; CHOUDHARY, K.; SRIVASTAVA, A.; *et al.* Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, p. 120147, 2020.

BALO, A.; RAHIER, H.; MOBILI, A.; *et al.* Metakaolin-based inorganic polymer synthesis using cotton shell ash as sole alkaline activator. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 1011–1022, 2018.

BARBOSA, V. F.; MACKENZIE, K. J.; *et al.* Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers. **International Journal of inorganic Materials**, v.2, n.4, p. 309-317, 2000.

BARRAZA, M. T. **Desempenho mecânico de um compósito de matriz geopolimérica à base de metacaulim e nanobastões de carvão de silício**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BEHNOOD, A.; GOLAFSHANI, E. M. Machine learning study of the mechanical properties of concretes containing waste foundry sand. **Construction and Building Materials**, v. 243, p. 118152, 2020.

BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais**. 280f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BOCA SANTA, R. A. A. *et al.* Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, v. 41, p. 101–111, 2018.

BONDAR, D.; NANUKUTTAN, S.; PROVIS, S.; SOUTSOS, M. Efficient mix design of alkali activated slag concretes based on packing fraction of ingredients and paste thickness. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 438-449, 2019.

BONICELLI, A.; OSORIO, P. A. Evaluating the incidence of mix design parameters and compaction on the properties of pervious concrete mixtures for urban pavements: a statistical approach. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v.471, 2019.

BOONANUNWONG, P.; *et al.* **Properties of geopolymer paste from fly ash blended with metakaolin as pervious concrete** (S. S. et al., Eds.) **International Conference on Traditional and Advanced Ceramics, ICTA 2015** Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand Trans Tech Publications Ltd, 2016.

BUCHWALD, A.; HILBIG, H.; KAPS, C. Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence of their composition. **Journal of Materials of Science**, v. 42, p. 3024-3032, 2007.

CABALLERO, L. R. **Comportamento físico-mecânico de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim reforçadas com fibras de aço**. 2017. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CABALLERO, L. R.; *et al.* Thermal, mechanical and microstructural analysis of metakaolin based geopolymers. **Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 1–8, 2019.

CAI, J.; PAN, J.; LI, X.; *et al.* Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 827-868, 2020.

CARRASCO, E. V. M.; VARGAS, C. B.; SOUZA, M. D. F.; MANTILLA, J. N. R. Evaluation of mechanical characteristics of wood by means of impulse excitation. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

CARVALHO, C. M. **Caracterização de resíduos da indústria cerâmica e seu emprego em argamassas de cimento Portland**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2016.

CATAURO, M.; *et al.* Thermal and microbiological performance of metakaolin-based geopolymers cement with waste glass. **Applied Clay Science**, v. 197, n. April, 2020. CEMBUREAU, Activity report 2020, Bruxelas, 2020.

CIHAN, M.; GUNER, A.; YUZER, N. Response surfaces for compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 763-774, 2019.



CHEN, K. *et al.* Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 279, p. 122496, 2021.

CHEN, X.; MONDAL, P. Sucrose retards the reaction of non-calcium geopolymers: An implication for developing kinetics-controlling admixtures. **Journal of the American Ceramic Society**, n. January, p. 2894–2907, 2021a.

CHEN, X.; SUTRISNO, A. STRUBLE, L. Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 2, p. 957 – 968, 2018.

CHENG, H. *et al.* Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst – metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 74–83, 2015.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 224-229, 2007.

CHITHAMBARAM, S.; KUMAR, S.; PRASAD, M.; ADAK, D. Effect of parameters on the compressive strength of fly ash based geopolymer concrete. **Structural Concrete**, v. 19, p. 1202-1209, 2018.

COPPOLA, L.; *et al.* Binders alternative to Portland cement and waste management for sustainable construction – Part 1. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 16, p.186-202, 2018.

COPPOLA, L.; *et al.* Binders alternative to Portland cement and waste management for sustainable construction – Part 2. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 16, p.186-202, 2018a.

CRIADO, M.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio. Part 1: FTIR study. **Microporous Mesoporous**, v. 106, p. 180-191, 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ- JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ashes. Part III. Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, v. 89, p. 3185 – 92, 2010.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ- JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; PALOMO, A.; SANZ, J. Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2799 – 2807, 2012.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ- JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Journal of Cement and Concrete Composition**, v. 84, p. 2048 – 2054, 2005.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BANFILL, P.F.G. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. **Rheological Acta**, v. 48, i. 4, p. 447-455, 2009.

CRISTOBAL, A. G.; *et al.* Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: a comparative study. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 239-246, 2010.

CRISTOFARO, M.; VITI, S.; TANGANELLI, M. New predictive models to evaluate concrete compressive strength using the SonReb method. **Journal of building Engineering**, v. 27, p. 100962, 2020.

DA SILVA ALVES, L. C; DOS REIS FERREIRA, R. A; BELLINI MACHADO, L.; *et al.* Optimization of metakaolin-based geopolymer reinforced with sisal fibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 139, 2019.

DAO, V. D.; *et al.* Prediction of compressive strength of geopolymer concrete using entirely steel slag aggregates: Novel hybrid artificial intelligence approaches. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 6, 2019.

DAVE, V.; BHOGAYATA, A. The strength oriented mix design for geopolymer concrete using Taguchi method and Indian concrete mix design code. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120853, 2020.

DAVIDOVITS, J. **30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs.** Geopolymer (2002). Conference, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France: Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology, In: **Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99**, p. 1 – 39, Saint Quentin, 1999.

DAVIDOVITS, J. **Composed of synthetic mineral polymer from the family of silicoaluminates and preparation progress.** Patente dos EUA. 4, 472.28. 1982.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications** (2nd ed.), Institute Geopolymer, 16 rue Galilee, 02100, Saint Quentin, France, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 4. ed. Saint-Quentin, França: Institut Géopolymère, 2015.

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

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

DAVIDOVITS, J. **High-alkali cements for 21st century concretes**. P.K. Metha (Ed.), Concrete technology, past, present and future, American Concrete Institute, Farmington Hills, 1994.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**. United States; 1982a.

DAVIDOVITS, J. SAWYER, J. L. **Early high-strength mineral polymer**. Pyrament Inc., Houston, TX, United States; 1984.

DE ROSSEAU, M. A.; KASPRZYK, W. V.; *et al.* Computational design optimization of concrete mixtures: a review. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 42-53, 2018.

DE SILVA, P.K.; SAGOE-CRENTSIL; DIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: role of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 512-518, 2007.

DEEPAK, L. A.; LAKSHMI, T. V. S. Mechanical properties of geopolymer concrete with flyash and metakaolin. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 9, n. 1, p. 3863–3868, 2019.

DIAS, D. P., SOARES, A. M., VIANA, C. E., SOARES, J. C., AZEVEDO, P.H.B. (2005) - Alkaline Activation of Kaolinitic Soils for the Production of Special Binders, **Materials Science Forum**, Vols. 498-499, Switzerland, p. 394-400.

DING, E. *et al.* Application of central composite design to the optimization of fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 230, 2020.

DING, Y.; SHI, J.; LI, N. Fracture properties of slag/fly ash-based geopolymer concrete cured in ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 787-795, 2018.

DIVYA, K.; RUBINA, C. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, p.729–746, 2007.

DOĞAN-SAĞLAMTIMUR, N.; ÖZ, H.; BILGİL, A.; *et al.* Production of geopolymer composites by using different alkaline solution/material ratio. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 706, n. 1, 2019.

DOS SANTOS, A. M.; CABRAL, L. M. C.; MONTEIRO, E. B.; DO LAGO HELENE, P. R. Analise do módulo de elasticidade estático e dinâmico para diferentes dosagens de concreto. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 55. 2013, Gramado. **Anais eletrônicos...** Gramado: IBRACON, 2013.

DUARTE, L. B. M. **Estudo da aderência em perfis tabulares de aço preenchidos com concreto geopolimérico**. 2017. 107 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.; LUKEY, G.; KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.292, p.8–20, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1–3, p. 47–58, 2005.

EDUOK, E. I. **Thermal properties of geopolymer materials**. 84f. Dissertação de mestrado em matemática e física – Institutt for matematikk og naturvitskap - Universitet i Stavanger, Norway, Stavanger, 2016.

ELIE, K.; VALERIA, A.; DANIELE, N.; *et al.* Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: Challenge of the sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123587, 2021.

EL-SALAMONY, A. L. H. R.; MAHMOUD, H. M.; SHEHATA, N. Enhancing the efficiency of a cement plant kiln using modified alternative fuel. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, n. April, 2020.

EMAMIAN, S. A.; ESKANDARI, H. N. Genetic programming based formulation for compressive and flexural strength of cement mortar containing nano and micro silica after freeze and thaw cycles. **Construction and Building Materials**, v.241, p. 118027, 2020.

ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; WIKSTROM, C. Mixture design – design generation, PLS, analysis, and model usage. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 43, p. 1-24, 1998.

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

FENG, D.; PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. S. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 565-572, 2012.

FERDOSIAN, I.; CAMÕES, A. Eco-efficient ultra-high performance concrete development by means of response surface methodology. **Cement and Concrete Composites**, v. 84, p. 146-156, 2017.

FERDOUS, M. W.; KAYALI, O. A.; KHENNANE, A. **A detailed procedure of mix design for fly ash based geopolymer concrete.** Fourth Asia-Pacific Conference on FRP in Structures; Australia, p. 11-13, December (2013).

FERDOUS, W.; MANALO, A.; KHENNANE, A.; KAYALI, O. Geopolymer concrete-filled pultruded composite beams – concrete mix design and application. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 1-13, 2015.

FERONE, C.; *et al.* Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 195-204, 2015.

FERREIRA, L. F. B.; COSTA, H. S. S.; BARATA, I. I.; JULIO, E.; *et al.* Precast alkali-activated concrete towards sustainable construction. **Magazine of Concrete Research**, v. 66, n. 12, p. 618-626, 2014.

FLETCHER R. A. *et al.* The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the Europe Ceramic Society**, v.25, p. 1471-1477, 2005.

FORNASA, L. B. **Utilização de concreto reciclado para a produção de geopolímero.** 2017. 44 p. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Curso de Engenharia de Infraestrutura. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FRAYYEH, Q. J.; KHALIL, W. I.; ABED, H. T. **Sustainable metakaolin based pervious geopolymer concrete with recycled concrete aggregate.** 4th International Conference on Buildings, Construction and Environmental Engineering, BCEE4 2019. **Anais...** Civil Engineering Department, University of Technology, Baghdad, Iraq: Institute of Physics Publishing, 2020.

FRAYYEH, Q. J.; KHALIL, W. I.; ABED, H. T. Sustainable metakaolin based pervious geopolymer concrete with recycled concrete aggregate. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 737, n. 1, 2020a.

GAILITIS, R.; KORNIEJENKO, K.; SPRINCE, A.; *et al.* Comparison of the long-term properties of foamed concrete and geopolymer concrete in compression. **AIP Conference Proceedings**, v. 2239, n. May, 2020.

GANESAN, N.; ABRAHAM, R.; RAJ, S. Durability characteristics of steel fibre reinforced geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 471-476, 2015.

GARCIA LODEIRO, I.; CRISTELO, N.; PALOMO, A.; *et al.* Use of industrial by-products as alkaline cement activators. **Construction and Building Materials**, v. 253, p. 119000, 2020.

GHAFOOR, M. T. *et al.* Influence of alkaline activators on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121752, 2021.

GOLAFSHANI, E.; BEHNOOD, A. ARASHAPOUR, M. Predicting the compressive strength of normal and high-performance concretes using ANN and ANFIS hybridized with grey Wolf optimizer. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 117266, 2020.

GONÇALVES, J. R. A; BOLUK, Y.; BINDIGANAVILE, V. Crack growth resistance in fibre reinforced alkali-activated fly ash concrete exposed to extreme temperatures. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 2, 2018.

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

GUNASEKARA, C; LAW, D; BHUIYAN, S; *et al.* Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 502–513, 2019.

HADI, M. N.; FARHAN, N. A.; SHEIKH, M. Design of geopolymer concrete with GGBFS at ambiente curing condition using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 424-431, 2017.

HADI, S.; ZHANG, H.; PARKINSON, S. Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability. **Journal of Building Engineering**, v. 23, p. 301–313, 2019.

HARDJITO, D.; SHAW, F. Fly ash-based geopolymer mortar incorporating bottom ash. **Modern Applied Science**, v.4, p. 44-52, 2012.

HARDJITO, D.; WALLAH, S.E.; SUMAJOUW, D.M.J.; RANGAN, B.V. On the Development of Fly Ash-based Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 101, i. 6, p. 467-472, 2004.

HARTMANN, E. A. **Argamassa Geopolimérica utilizando pó de alumínio como agente formador de poros**. 2016. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Curso de Engenharia de Infraestrutura. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

HASANBEIGI, A. *et al.* Energy efficiency improvement and CO2 emission reduction opportunities in the cement industry in China. **Energy Policy**, v. 57, p. 287–297, 2013.

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

HEAH, C. Y.; *et al.* Study on solids to liquid and alkaline activator ratios on kaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 912-992, 2012.

HERWANI, I.; PANE, I. IMRAN, B. Compressive strenght of fly ash-based geopolymer concrete with a variable of sodium hydroxide (NaOH) solution molarity. **MATEC Web of Conferences**, EDP Sciences, 2018.

HWALLA, J.; SABA, M.; ASSAAD, J. J. Suitability of metakaolin-based geopolymers for underwater applications. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 53, n. 5, p. 1–14, 2020.

ILIC, B. R.; MITROVIC, A.; MILICIC, L. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemijaska Industrija**, v. 64, p. 351-356, 2010.

ISHAK, S; LEE, H.-S.; SINGH, J K; *et al.* Performance of fly ash geopolymer concrete incorporating bamboo ash at elevated temperature. **Materials**, v. 12, n. 20, 2019.

JIANG, X; XIAO, R; ZHANG, M; *et al.* A laboratory investigation of steel to fly ash-based geopolymer paste bonding behavior after exposure to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 254, p. 166-179, 2020.

JIN, M.; WANG, Z.; LIAN, F.; *et al.* Freeze-thaw resistance and seawater corrosion resistance of optimized tannery sludge/metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 265, p. 120730, 2020.

JITHENDRA, C.; ELAVENIL, S. Parametric effects on slump and compressive strength properties of geopolymer concrete using taguchi method. **International Journal of Engineering Transactions C: Aspects**, v. 34, n. 3, p. 629–635, 2021.

JITHENDRA, C; ELAVENIL, S. Influences of Parameters on Slump Flow and Compressive Strength Properties of Aluminosilicate Based Flowable Geopolymer Concrete Using Taguchi Method. **Silicon**, v. 12, n. 3, p. 595–602, 2020.

KALAW, M.; CULABA, A.; NGUYEN, H.; *et al.* Mechanical and thermal properties of geopolymers from mixtures of coal ash and rice hull ash using water glass solution as activator. **ASEAN Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 2, p. 51–61, 2015.

KAMSEU, E. *et al.* Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050-3060, 2017.

KANI, E.; ALLAHVERDI, A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 3088-3097, 2009.

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

KASHANI, A.; NGO, T.D.; WALKLEY, B.; MENDIS, P. Thermal performance of calcium-rich alkali-activated materials: a microstructural and mechanical study. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 225–237, 2017.

KASTIUKAS, G.; RUAN, S.; LIANG, S.; *et al.* Development of precast geopolymer concrete via oven and microwave radiation curing with an environmental assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 256-290, 2020.

KATHIRVEL, P.; KALIYAPERUMALA, S. R. M. Probabilistic modeling of geopolymer concrete using response surface methodology. **Computers and Concrete**, v. 19, n. 6, p. 737–744, 2017.

KE, X.; *et al.* One-part geopolymers based on thermally treated red mud/NaOH blends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 5-11, 2015.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factorrs influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 729-746, 2007.

KHALIL, W. I.; FRAYYEH, Q. J.; ABED, H. T. **Properties of Metakaolin Based Pervious Geopolymer Concrete**. 2nd International Conference on Sustainable Engineering Techniques, ICSET 2019. Anais...Civil Engineering Department, University of Technology, Baghdad, Iraq: Institute of Physics Publishing, 2019.

KHOTBEHSARA, M.; MOHSENI, E.; YAZDI, M.; SARKER, P.; RANJBAR, M. Effect of nano-CuO and fly ash on the properties of self-caompacting mortar. **Construction and Building Materials**, v.94, p. 758-766, 2015.

KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 57, p. 368-377, 2020.

KIM, J. H.; NAM, I. T.; PARK, H.; *et al.* Thermal property of geopolymer ceramics based on fly ash-blast furnace slag. **Korean Journal of Materials Research**, v. 26, n. 10, p. 521–527, 2016.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikaty**, v. 48, n. 3, p. 117–120, 2004.

KOÇER, M.; OZTURK, M.; ARSLAN, M. H. Determination of moment, shear and ductility capacities of spiral columns using an artificial neural network. **Journal of Building Engineering**, v.26, p. 100878, 2019.

KOLOUSEK, D.; *et al.* Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9267-9275, 2007.



KOMLJENOVIC, M. Mechanical strength and Young's modulus of alkaliactivated cement-based binders. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars, and concretes**. Elsevier, p.171–215, 2015.

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

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; PERDIKATIS, V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 760-768, 2009.

KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G. SAGOE-CRENTSIL, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 824-831, 2008.

KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1583-1589, 2007.

KOVALCHUK, G.; FERNÁNDEZ- JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali-activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. **Fuel**, v. 86, p. 315 – 322, 2007.

KOVARIK, T.; *et al.* A novel approach to polyaluminosialates curing process using electric boosting and temperature profile investigation by DSC. **Journal of Thermal Analitics and Calorimetry**, v. 121, p. 517-524, 2015.

KUENZEL, C.; *et al.* Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 3270-3277, 2012.

KUMAR, M. L.; REVATHI, V. Microstructural Properties of Alkali-Activated Metakaolin and Bottom Ash Geopolymer. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, n. 5, p. 4235–4246, 2020.

KUMAR, S. *et al.* Sandstone wastes as aggregate and its usefulness in cement concrete – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. September 2017, p. 1147–1153, 2018.

KUZNETSOV, A. A.; BRYUKHOVA, A. S.; VOLKOVA, N. V. Application of experimete planning methods in researching of reinforced concrete constructions corrosion process. **Materials Science Forum**, v. 992, p. 857-862, 2020.

LAHLOU, N. *et al.* Towards an optimization of the formulation of geopolymers in the fresh state: Rheological approach. **Construction and Building Materials**, v. 29, n. 1, p. 94–104, 2019.

LAKSHMI DEEPAK, A.; VARA LAKSHMI, T. V. S. Mechanical properties of geopolymer concrete with flyash and metakaolin. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 9, n. 1, p. 3863–3868, 2019.

LECOMTE, I.; *et al.* Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or White clay and on ground-granulated blast furnace slag. **Journal of Materials Research**, v. 18, p. 2571-2579, 2003.

LEE, N.; LEE, K. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1201-1209, 2013.

LEMOUGNA, P. N. *et al.* Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15142–15159, 2016.

LI, N. *et al.* Some Progresses in the Challenges for Geopolymer. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 431, n. 2, 2018.

LI, N.; SHI, C.; WANG, C.; *et al.* A review on mixture design methods for geopolymer concrete. **Composites B Engineering**, v. 178 (April), p.107490, 2019.

LI, N.; SHI, C.; ZHANG, Z.; ZHU, D.; HWANG, T.; *et al.* A mixture proportioning method for the development of performance-based alkali-activated slag-based concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 93, p. 163-174, 2018a.

LI, N.; ZHANG, Z.; SHI, C.; *et al.* Some Progresses in the Challenges for Geopolymer. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 431, n. 2, 2019a.

LIEW, K. M.; SOJOBI, A. O.; ZHANG, L. W. Green concrete: Prospects and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1063–1095, 2016.

LIEW, Y. M.; *et al.* Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v.30, p. 794-802, 2012.

LIEW, Y. M.; HEAH, C.-Y.; MOHD MUSTAFA, A B; *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595–629, 2016a.

LIN, H. *et al.* Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 144, n. February, p. 106425, 2021.

LIU, X.; JIANG, J.; ZHANG, H.; *et al.* Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash. **Applied Clay Science**, v. 196, n. July, p. 105769, 2020.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2013.

LIZCANO, M.; *et al.* Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2607-2616, 2018.

LIZCANO, M.; GONZALEZ, A.; BASU, S.; LOZANO, K.; RADOVIC, M. Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.95, p.2169–2177, 2012.

LLOYD, R.; PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. S. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements: the gel binder. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 620-631, 2009.

LLYOD, N. A.; RANGAN, B. V. **Geopolymer concrete with fly ash**. Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Ancona, Italy. 2010.

LOPES, A. V; LOPES, S. M. R; PINTO, I. Influence of the composition of the activator on mechanical characteristics of a geopolymer. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 10, 2020.

MA, C.-K.; AWANG, A. Z.; OMAR, W. Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 90–102, 2018.

MALLESWARA RAO, P.; HAMANTHA RAJA, K. Study of the properties of metakiolin and GGBS based geopolymer concrete. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 1, p. 565–574, 2017.

MANICKAVASAGAM, R.; MOHANKUMAR, G. Study on high calcium flyash based geopolymer concrete. **AJER**, v. 6, p. 86-90, 2017.

MAZZA, S. D. E. C. DE E. C.; PENTEADO, D. D.; SILVOSO, M. M. Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento Portland. **International Congress of Pathology and Reinforcement of Structures**, n. 85, p. 189, 2010.

MELO, L. G. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011. 184f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MELO, L. M. S. **Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria e metacaulim ativado com adição de cinza de ossos bovinos**. 2016. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Faculdade de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Sul e Sudoeste do Pará, Marabá, 2016.

MOINI, M.; FLORES-VIVIAN, I.; AMIRJANOV, A.; SOBOLEV, A. The optimization of aggregate blends for sustainable low cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 627-634, 2015.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, n. 7, p. 698–699, 2017.

MORADIKHOU, A. B.; ESPARHAM, A.; JAMSHIDI AVANAKI, M. Physical & mechanical properties of fiber reinforced metakaolin-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 251, 2020.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995–998, 2011.

MURAD, Y. Joint shear strength models for exterior RC beam-column connections exposed to biaxial and uniaxial cyclic loading. **Journal of Building Engineering**, p. 101225, 2020.

NADERPOUR, H.; MIRRASHID, M. A Neuro-Fuzzy model for punching shear prediction of slab-column connections reinforced with FRP. **Journal of Soft Computing in Civil Engineering**, v. 3, n.1, p. 16-26, 2019.

NADERPOUR, H.; MIRRASHID, M.; NAGAI, K. Na innovative approach for bond strength modeling in FRP strip-to-concrete joints using adaptive neuro-fuzzy inference system. **Engineering with Computers**, v.36, p. 1083-1100, 2020.

NAGAJOTHI, S.; ELAVENIL, S. Influence of Aluminosilicate for the Prediction of Mechanical Properties of Geopolymer Concrete – Artificial Neural Network. **Silicon**, v. 12, n. 5, p. 1011–1021, 2020.

NAGARAJ, V.; BABU, D. Assessing the performance of molarity and alkaline activator ratio on engineering properties of self-compacting alkaline activated concrete at ambient temperature. **Journal of Building Engineering**, v. 20, p. 137-155, 2018.

NAJIMI, M.; GHAFORI, N.; NIKOO, M. Modeling chloride penetration in self-consolidating concrete using artificial neural network combined with artificial bee colony algorithm. **Journal of Building Engineering**, v. 22, p. 216-226, 2019.

NASAB, G.; GOLESTANIFARD, F.; MACKENZIE, K. The effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR, and MAS. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, p. 185-192, 2015.

NATH, P.; SARKER, P. K. Materials, Effect of GGBFS on setting, workability and Early strenght properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambiente condition. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 163-171, 2014.

NAWAZ, M.; HEITOR, A.; SIVAKUMAR, M. Geopolymers in construction - recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 120472, 2020.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7395–7401, 2011.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Effect of different superplasticizers and activator combinations. **Materials and Design**, v. 57, p. 667-672, 2014.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. Synthesis of heat and ambiente cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. **Ceramics International**, v. 41, n.4, p. 5596-5704, 2015.

NEUPANE, K. Fly ash and ground granulated blast furnace slag based powder-activated geopolymer binders: A viable sustainable alternative to Portland cement in the concrete industry. **Mechanics of Materials**, v.103, p. 110-122, 2016.

NG, C. *et al.* A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 550–576, 2018.

NGUYEN, K. T; NGUYEN, Q. D; LE, T. A; *et al.* Analyzing the compressive strength of green fly ash based geopolymer concrete using experiment and machine learning approaches. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 568-581, 2020.

NGUYEN, T.; BUI, H.; TUAN D.; NGUYEN, G. Experimental and numerical investigation of influence of air-voids on the compressive behaviour of foamed concrete. **Materials and Design**, v. 130, p. 103-119, 2017.

NOVAIS, R. M.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. Geopolymer foams: An overview of recent advancements. **Progress in Materials Science**, v. 109, n. July 2019, 2020.

NURUDDIN, M. F.; KUSBIANTORO, A.; QAZI, S.; *et al.* Development of geopolymer concrete with diferente curing conditions. **IPTEK Journal for Tecnology and Science**, v.22, p.24-28, 2011.

OYEBISI, S. *et al.* Comparative study of corncob ash-based lateritic interlocking and sandcrete hollow blocks. **International Journal of GEOMATE**, v. 15, n. 51, p. 209–216, 2018.

OYEBISI, S. O.; EDE, A. N.; OLUTOGE, F. A. Optimization of Design Parameters of Slag-Corncob Ash-Based Geopolymer Concrete by the Central Composite Design of the Response Surface Methodology. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, v. 45, n. 1, p. 27–42, 2020.

OYEBISI, S.; EDE, A.; OLUTOGE, F; *et al.* Geopolymer concrete incorporating agro-industrial wastes: Effects on mechanical properties, microstructural behaviour and mineralogical phases. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 377-390, 2020b.

PAKSHIR, M.; HAGHBIN, A.; HAGHBIN, M. Using the Response Surface Method to Optimize Weight Loss of Steel Bar in Concrete Exposed to Chloride. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, v. 45, n. 2, p. 561–571, 2021.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1358-1367, 2005.

PALOMO, A.; GRUTZEK, M. W.; BLANCO-VARELA, M. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1331, 1999.

PAN, Z.; FENG, K. N.; GONG, K.; ZOU, B.; KORAYEM, A. H.; SANJAYAN, J.; WENHUI, D.; COLLINS F. Damping and microstructure of fly ash-based geopolymers. *Journal of materials science*, v. 48, n. 8, p. 3128-3137, 2013.

PANAGIOTOPOULOU, C.; *et al.* Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2967-2973, 2007.

PANDA, B.; UNLUER, C.; TAN, M. J. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, p. 307–314, 2018.

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

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

PATIL, A. A.; CHORE, H. S.; DODEB, P. A. Effect of curing condition on strength of geopolymer concrete. **Advances in Concrete Construction**, v.2, n.1, p. 29-37, 2014.

PELISSER, F.; *et al.* Micromechanical characterization of metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, 2013.

PELISSER, F.; SILVA, B.; MENDER, M. H.; FRASSON, B. J.; KELLER, T. A.; TORII, A. J.; LOPEZ, R. Structural analysis of composite metakaolin-based geopolymer concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 3, p. 535-543, 2018.

PENG, H.; CUI, C.; CAI, C. S; *et al.* Microstructure and microhardness property of the interface between a metakaolin / GGBFS-based geopolymer paste and granite aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 263–273, 2019.

PENG, M. X. *et al.* Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. **Materials Structures**, v. 48, p. 699-708, 2015.

PEREZ-CORTES, P.; ESCALANTE-GARCIA, J. Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, 2020.

PHAIR, J.; VAN DEVENTER, J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 3, p. 289-304, 2001.

PILEHVAR, S.; SZCZOTOK, M.; RODRÍGUEZ, J.; *et al.* Effect of freeze-thaw cycles on the mechanical behavior of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 94–103, 2019.

PLANEL, B.; DAVY, C. A.; ADLER, P. M.; *et al.* Water permeability of geopolymers emulsified with oil. **Cement and Concrete Research**, v. 135, p. 106-118, 2020.

PRAVEEN KUMAR, V. V; NAGA, P.; DEY, S. Influence of metakaolin on strength and durability characteristics of ground granulated blast furnace slag based geopolymer concrete. **Structural Concrete**, v. 21, n. 3, p. 1040–1050, 2020.

PROMENTILLA, B.; THANG, H.; KIEN, T.; *et al.* Optimizing Ternary-blended Geopolymers with Multi-response Surface Analysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 4, p. 929–939, 2016.

PROVIS, J. L. DEVENTER. **Alkali activated materials**. Springer, Netherlands, 2014.

PROVIS, J. L.; *et al.* **Modeling the formation of geopolymers**. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Victoria, Australia, 2006.

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

PROVIS, J.; *et al.* Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. **Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects**, v. 336, n.3, p. 57-63, 2009.

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

PRUSTY, J K; PRADHAN, B. Multi-response optimization using Taguchi-Grey relational analysis for composition of fly ash-ground granulated blast furnace slag based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 241, 2020.

PUERTAS, F.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; IZQUIERDO, J.D.; GRANIZO, M.L. Effect of superplasticisers on the behavior and properties of alkaline cements. **Advances in Cement Research**, v. 15, i. 1, p. 23–28, 2003.

QHATINI MOHSEN, N. Y. Investigating the possibility of utilizing low kaolinitic clays in production of geopolymer bricks. **Ceramics Silikat**, v. 54, p. 160-168, 2010.

RAHIER, H.; *et al.* Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2982-2996, 2017.

RAO, P. R.; MOMAYEZ, M.; KA, R.; *et al.* Recent Developments in Thermally Insulating Materials Based on Geopolymers – a Review Article. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v.37, p. 995–1014, 2020.

RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, n.12, p. 1073-1078, 2009.

RATTANASAK, U.; PANKHET, K.; CHINDAPRASIRT, P. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, i. 3, 364-370, 2011.

REDDY, M. S.; DINAKAR, P.; RAO, B. H. Mix design development of fly ash and ground granulated blast furnace slag based geopolymer concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 20, p. 712-722, 2018.

RICCIOTTI, L.; OCCHICONE, A.; PETRILLO, A.; *et al.* Geopolymer-based hybrid foams: Lightweight materials from a sustainable production process. **Journal of Cleaner Production**, v. 250, 2020.



RIVERA, O. G.; LONG, W. R.; WEISS JR., C.A.; *et al.* Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders. **Cement and Concrete Research**, v. 90, p. 43–51, 2016.

ROCHA, T. S.; DIAS, D. P.; FRANÇA, F. C.; *et al.* Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, 2018.

RIYAP, H. I. *et al.* Microstructure and mechanical, physical and structural properties of sustainable lightweight metakaolin-based geopolymer cements and mortars employing rice husk. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 7, n. 2, p. 199–212, 2019.

ROVNANÍK, P.; ROVNANÍKOVÁ, P.; VYŠVAŘIL, M.; *et al.* Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924–933, 2018.

ROWLES, M. R.; *et al.* <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H, <sup>23</sup>Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. **Applied Magnetic Resonance**, v. 32, p. 663–689, 2007.  
ŞAHİN, F.; UYSAL, M.; CANPOLAT, O. Systematic evaluation of the aggregate types and properties on metakaolin based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 278, 2021.

SAIDI, N.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S. Effect of composition on structure and mechanical properties of metakaolin based PSS-geopolymer. **International Journal of Materials Science and Engineering**, v.3, n.4, p. 145-151, 2013.

SAKTHIDOSS, D.; SENNIAPPAN, T. A Study on High Strength Geopolymer Concrete with Alumina-Silica Materials Using Manufacturing Sand. **Silicon**, v. 12, n. 3, p. 735–746, 2020.

SAMINI, K.; KAMALI-BERNARD, S.; MAGHSOUDI, A.; *et al.* Influence of pumice and zeolite on compressive strength, transport properties and resistance to chloride penetration of high strength self-compacting concretes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p.292-311, 2017.

SAMUEL, A. O. Modelling of concrete compressive strength admixed with GGBFS using gene expression programming. **Journal of Soft Computing in Civil Engineering**, v. 3, n. 2, p. 44-58, 2019.

SARATH CHANDRA KUMAR, B.; RAMESH, K. Durability studies of ggbs and metakaolin based geopolymer concrete. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 1, p. 17–28, 2017.

SARKER, P. K.; KELLY, S.; YAO, Z.: Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete. **Materials & Design**, v. 63, p. 584–592, 2014.

SASHIDHAR, C.; YEDUKONDALU, C. Quality assessment of SCGPC using ultra-sonic pulse velocity at high temperature. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering**, v. 8, n. 12, p. 810–815, 2019.

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

SEDIRA, N.; CASTRO-GOMES, J. Effect of activators on hybrid alkaline binder based on tungsten mining waste and ground granulated blast furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 1171776, 2020.

SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 82, p. 55–67, 2013.

SHAFEER, A. M.; KHEDR, M. H.; EL-DEK, S.; SHEDATA, N. Influence of ZnO nanoparticle ratio and size on mechanical properties and whiteness of White Portland Cement. **Applied Nanoscience**, 2020.

SHAHMANSOURI, A. A.; NEMATZADEH, M.; BEHNOOD, A. Mechanical properties of GGBFS-based geopolymer concrete incorporating natural zeolite and silica fume with an optimum design using response surface method. **Journal of Building Engineering**, v. 36, 2021.

SHAHNEWAZ, M.; ALAM, M. S. Genetic algorithm for predicting shear strength of steel fiber reinforced concrete beam with parameter identification and sensitivity analysis. **Journal of Building Engineering**, p. 101205, 2020.

SHAIKH, A. Effect of cooling on the residual mechanical properties and cracking of plain and fibrous geopolymer concretes at elevated temperatures. **Structural Concrete**, v. 20, n. 5, p. 1583–1595, 2019.

SHAYANFAR, J.; AKBARZADEH, H. Numerical model to simulate shear behaviour of RC joints and columns. **Computers and Concrete – SCI Journal**, v. 18, n. 4, p. 877-901, 2016.

SHEE WEEN, O.; CHENG-YONG, H.; MUSTAFA, A.; *et al.* Geopolymer via Pressing Method: Aluminosilicates/Alkaline Solution Ratio as the Determining Factor. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 864, n. 1, 2020.

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

SILVA, F. J. **Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-Ativada**. 271 p. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2000.

SILVEIRA, L.; ACCHAR, W.; GOMES, U.; *et al.* Caracterização de caulim e de resíduo de granito para formulação de grês porcelanato. 22° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 1011-1022. Natal, RN, Brasil, 2016.

SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO (SNIC). Relatório Anual de 2020. Disponível em: <[http://www.snic.org.br/pdf/snic-relatorio2018-19\\_web.pdf](http://www.snic.org.br/pdf/snic-relatorio2018-19_web.pdf)> Acesso em: 25/03/2021.

SINGH, B. *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.

SINGH, K. **Experimental study on metakolin and baggashe ash based geopolymer concrete**. International Conference on Newer trends and Innovations in Mechanical Engineering, ICONTIME 2020. **Anais...**Chandigarh University, Gharuan Mohali, Punjab, 140413, India: Elsevier Ltd, 2020.

SINGH, NAKSHATRA B. **Fly Ash-Based Geopolymer Binder: A Future**. 2018.

SINGH, P. S.; *et al.* Geopolymer formation process at room temperature studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR. **Materials Science and Engineering**, v. 396, p. 392-402, 2005.

SIYAL, A.; AZIZLI, K.; MAN, Z.; ULLAH, H. Effects of parameters on the setting time of fly ash based geopolymers using Taguchi method. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 302-307, 2016.

SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos**. 2008. 121 p. Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia), Rio de Janeiro, 2008.

SNEE, R. D. Validation of Regression Models: Methods and Examples. **Technometrics**, V.19, n.4, p. 415-430, 1977.

SOARES, J. C. **Aço-Concreto Geopolimérico: Correlação Entre Tensão De Aderência E Comprimento De Ancoragem**. p. 124, 2006.

SONG, M.; *et al.* **From a view of alkali solution: alkali concentration to determine hydration process of alkali activating metakaolin**. K.Scrivener, A. Favier (Eds.), **Calcined clays for sustainable concrete: proceedings of the 1st international conference on calcined clays for sustainable concrete**, 2015.

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relations between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 1: metakaolin-derived inorganic polymers. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 2023-2036, 2005.

SU, H.; XU, J.; REN, W. Mechanical properties of geopolymer concrete exposed to dynamic compression under elevated temperatures. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 3888–3898, 2016.

SUBASI, A.; SAHIN, B.; KAYMAZ, I. Multi-objective optimization of a honeycomb heat sink using Response Surface Method. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 101, p. 295-302, 2016.

SUMABAT, R.; MAÑALAC, J.; NGUYEN, T.; *et al.* Optimizing geopolymer-based material for industrial application with analytic hierarchy process and multi-response surface analysis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 45, p. 1147–1152, 2015.

SUN, Q. W. *et al.* Application of response surface methodology in the optimization of fly ash geopolymer concrete . **Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials**, v. 48, n. 1, p. 45–52, 2018.

TAHRI, W.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; MENDES, J.; *et al.* Cost efficiency and resistance to chemical attack of a fly ash geopolymeric mortar versus epoxy resin and acrylic paint coatings. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 21, n. 5, p. 555–571, 2017.

TASHIMA, M.; *et al.* Effect curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vítreos calcium aluminosilicate (VCAS). **Bulletin of Materials Science**, v. 36, p. 245-249, 2013.

TAXIARCHOU, M.; PANIAS, D, PANAGIOTOPOULOU, A. KARALIS, C.; *et al.* **Study on the suitability of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) for the synthesis of Geopolymer-based concrete**. Geopolymer Binder Systems, ASTM International, 2013.

TCHAKOUTÉ, H. *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.

TEE, K. F.; MOSTOFIZADEH, S. A mini review on properties of portland cement concrete with geopolymer materials as partial or entire replacement. **Infrastructures**, v. 6, n. 2, p. 1–21, 2021.

TEIXEIRA PINTO, A. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2004.

TEMUJIN, J.; RIESSEN, A.; MACKENZIE, K. Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1906-1910, 2010.

TENG, N. H.; YONG, H. C.; ABDULLAH, M. M. A.; *et al.* The physical and mechanical properties of fly ash geopolymers with various S/L ratios. *AIP Conference Proceedings* 2291, 020026 (2020).

THAKUR, P.; SINGH, K.; SHARMA, R. An experimental study on geopolymer concrete with bagasse ash and metakaolin: A green concrete. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 9, n. 7, p. 1066–1077, 2018.

THAMMARONG, S.; LERCUMFU, N.; JAITA, P.; *et al.* Physical and mechanical properties of diatomite / metakaolin-based geopolymer for construction materials. **Chiang Mai Journal of Science**, v.47, p. 786-795, 2020.

THOMAS, B. S. *et al.* Biomass ashes from agricultural wastes as supplementary cementitious materials or aggregate replacement in cement/geopolymer concrete: A comprehensive review. **Journal of Building Engineering**, v. 40, n. February, p. 102332, 2021.

TONG, K. T. Lightweight Geopolymer Concrete Panels for a wall in high-rise buildings: Technical- Economical- Environmental efficiency. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 869, n. 3, 2020.

TOP, S.; VAPUR, H.; ALTINER, M.; *et al.* Properties of fly ash-based lightweight geopolymer concrete prepared using pumice and expanded perlite as aggregates. **Journal of Molecular Structure**, v. 1202, 2020.

TORELLI, G.; FERNÁNDEZ, M. G.; LEES, J. M. Functionally graded concrete: Design objectives, production techniques and analysis methods for layered and continuously graded elements. **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118-140, 2020.

TORGAL, F.P.; CASTRO-GOMES J. P.; JALALI, S. **Alkali Activated Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste: Preliminary Investigation**. In *Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress*. Saint Quentin. France. 2005.

TOUFIGH, V.; JAFARI, A. Developing a comprehensive prediction model for compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete (FAGC). **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122241, 2021.

TRINDADE, A. C. C. **Desenvolvimento e comportamento mecânico de compósitos geopoliméricos têxteis reforçados com fibra de juta**. 97 f. 2017.

TUGRUL TUNC, E.; ALYAMAC, K. E. Determination of the relationship between the Los Angeles abrasion values of aggregates and concrete strength using the Response Surface Methodology. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119850, 2020.

USHA, S.; NAIR, D. VISHNUDAS. Feasibility study of geopolymer binder from terracotta roof tile waste. **Procedia Technology**, v. 25, p. 186-193, 2016.

UYSAL, M. *et al.* Effect of using colemanite waste and silica fume as partial replacement on the performance of metakaolin-based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 271–282, 2018.

VALADARES, J. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. 102 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Construção Civil). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG. 2019.

VALENCIA-SAAVEDRA, W. G.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PUERTAS, F. Performance of FA-based geopolymer concretes exposed to acetic and sulfuric acids. **Construction and Building Materials**, v. 257, p. 494-503, 2020.

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

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

VONEY, V.; ODAGLIA, P.; BRUMAUD, C.; DILLENBURGER, B.; *et al.* Geopolymer formulation for binder jet 3D printing, in: **RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication**. Springer, p. 153-161, 2020.

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

WANG, Q.; LI, L.; WU, C.P.; SUI, Z.T. Research on adaptability of slag-based geopolymer with superplasticizer. **Key Engineering Materials**, v. 405, p. 129-134, 2009.

WANG, Y.; ZHENG, T; ZHENG, X; *et al.* Thermo-mechanical and moisture absorption properties of fly ash-based lightweight geopolymer concrete reinforced by polypropylene fibers. **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 659–688, 2020.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution process, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I – Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, p.2997-3006, 2007.

WILLIAMSON, T.; JUENGER, MARIA C.G. The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 83, p. 124–130, 2016.

WU, Y. *et al.* Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 224, n. 206, p. 930–949, 2019.

XIANG, J.; LIU, L.; CUI, X.; *et al.* Effect of Fuller-fine sand on rheological, drying shrinkage, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer grouting materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, n. March, p. 103381, 2019.

XIAO, R.; MA, Y.; JIANG, X.; *et al.* Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 599-610, 2020.

XIAO, Y.; *et al.* Geopolymerization processo f alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, p. 49-54, 2009.

XIE, J.; CHEN, W.; WANG, J.; *et al.* Coupling effects of recycled aggregate and GGBS/metakaolin on physicochemical properties of geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 345–359, 2019.

XIE, J.; KAYALI, O. Effect of initial water content and curing moisture conditions on the development of fly ash-based geopolymers in heat and ambiente temperature. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 177-188, 2014.

XIE, T.; *et al.* Mix design and mechanical properties of geopolymer and alkali activated concrete: Review of the state-of-the-art and the development of a new unified approach. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119380, 2020.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Bahavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Ceramics International*, v. 41, n. 4, p. 5945 – 5958, 2015.

XU, H.; VAN DEVENTER, S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.

XU, L. Y. *et al.* Recent advances in molecular dynamics simulation of the N-A-S-H geopolymer system: modeling, structural analysis, and dynamics. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122196, 2021.

XU, M. X. *et al.* Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v.115, p. 254-259, 2015.

YAHYA, Z. *et al.* Effect of solids-to-liquids, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-to-NaOH and curing temperature on the palm oil boiler ash (Si + Ca) geopolymerisation system. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2227–2242, 2015.

YANG, T. *et al.* Effects of Activating Solution and Liquid / Solid Ratio on Engineering Properties of Metakaolin-based Geopolymer. **Ceramics International**. v. 208, p. 4101–4104, 2012.

YAZDANI, M.; BABAGOLZADEH, M.; KAZEMITASH, N.; SABERI, M. Reability estimation using na integrated support vector regression – variable neighborhood search model. **Journal of Industrial Information Integration**, 2019.

YUAN, J.; HE, P.; JIA, D.; YANG, C.; ZHANG, Y.; YANG, Z.; DUAN, X.; WANG, S.; ZHOU, Y. Effect of curing temperature and  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, p. 16184–16190, 2016.

YUAN, 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.

YUNSHENG, Y.; *et al.* Synthesis and heavy metal immobilization behaviours of slag based geopolymer. **Journal of Hazardous of Materials**, v. 143, p. 206-213, 2007.

YUNSHENG, Z.; WEI, S.; ZONGJIN, L. Composition design and microestructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. **Applied Clay Science**, v. 47, n.4, p. 271-75, 2010.

ZAHID, M. *et al.* Statistical modeling and mix design optimization of fly ash based engineered geopolymer composite using response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 483–498, 2018.

ZAHID, M.; SHAFIQ, N. Effects of sand/fly ash and the water/solid ratio on the mechanical properties of engineered geopolymer composite and mix design optimization. **Minerals**, v. 10, n. 4, 2020.

ZAKKA, W.; LIM, A.; KHUN, M. A scientometric review of geopolymer concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124353, 2021.

ZÉHIL, G. P.; GHNATIONS, C. HIMO, R. Soft computing approaches to homogenized properties of inclusion-modified concrete mixtures: application to XLPE-modified concrete. **Journal of Building Engineering**, p. 101161, 2020.

ZHANG, P. *et al.* A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. **Composites Part B: Engineering**, v. 152, n. April, p. 79–95, 2018.

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

ZHANG, H. *et al.* The effect of ordinary portland cement substitution on the thermal stability of geopolymer concrete. **Materials**, v. 12, n. 16, 2019.



ZHANG, H.; QIU, G.; KODUR, V.; *et al.* Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure. **Cement and Concrete Composites**, v. 106, p. 463-483, 2020a.

ZHANG, P.; WANG, K.; LI, Q.; *et al.* Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 850-896, 2020b.

ZHANG, P.; WANG, K.; LI, Q.; *et al.* Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 850-896, 2020a.

ZHANG, Y. S.; SUN, W.; LI, Z. J. Hydration process of potassium polysialate (K-PSDS) geopolymer cement. **Advances in Cement Research**, v. 17, p. 23-28, 2005.

ZHAO, J. *et al.* Eco-friendly geopolymer materials: A review of performance improvement, potential application and sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 307, n. 135, p. 127085, 2021.

ZHAO, R.; SANJAYAN, J. G. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. **Magazine of Concrete Research**, v.63, p.163-173, 2011.

ZHENG, G.; *et al.* Alkali-activation reactivity of chemosynthetic  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  powders and their  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectra. **Particuology**, v.22, p. 151-156, 2015.

ZHOU, W. *et al.* A comparative study of high- and low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature. **Materials and Design**, v. 95, p. 63–74, 2016.

ZHU, H. *et al.* Partial replacement of metakaolin with thermally treated rice husk ash in metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 527–538, 2019. HOU, L.; LI, J.; LU,

ZHU, P.; KAI, G.; KENAN, F.; SANJAYAN, J. G.; WENHUI, D.; COLLINS, F. Damping capacity of fly ash-based geopolymer. In: 18th International Conference on Composite Materials. 2014.

ZRIBI, M.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S. **Screening of Factors Influencing Phosphate-Based Geopolymers Consolidation Time, Using Plackett-Burman Design BT - Advances in Materials, Mechanics and Manufacturing**. (F. Chaari et al., Eds.) Cham: Springer International Publishing, 2020.

ZUHUA, Z.; *et al.* Activating process of geopolymer source material: kaolinite. **Journal of Wuhan University of Technology- Materials and Science**, Ed. 24, p. 132-136, 2009.