



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Nayara Tamires Alves Francisco

**OBTENÇÃO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS POR MEIO DE ATIVAÇÕES
ÁCIDA E BÁSICA FORMULADAS A PARTIR DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE
ARDÓSIA**

Belo Horizonte

2024

Nayara Tamires Alves Francisco

**OBTENÇÃO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS POR MEIO DE ATIVAÇÕES
ÁCIDA E BÁSICA FORMULADAS A PARTIR DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE
ARDÓSIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa de Seleção, Processamento e Caracterização como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte

2024

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Materiais ativados alcalinamente e outros aglutinantes.....	15
Figura 2 - Sínterização de geopolímero	16
Figura 3 - Difratoograma de raios X do GEOPOLYMITE ®.....	17
Figura 4 - Difratoograma de raios X do GEOPOLYMITE ®.....	18
Figura 5 - Estrutura atômica da caulinita.....	20
Figura 6 - Razões molares dos geopolímeros.....	26
Figura 7 - Razões molares exploradas na literatura	28
Figura 8 - Fluxograma conceitual do processo de formação de geopolímeros ativados alcalinamente (A) e acidamente (B).	29
Figura 9 - Processo de produção de geopolímero bicomponente.....	30
Figura 10 - Processo de produção de geopolímero mono componente.....	31
Figura 11 - Fases do processo de geopolimerização.....	33
Figura 12 - Diagrama esquemático da reação de geopolimerização por ativação ácida.....	34
Figura 13 - Pedreira em Papagaios-Minas Gerais Gerais.....	39
Figura 14 - Pedreira em Martinho Campos- Minas Gerais.....	40
Figura 15 - Fluxograma das etapas de execução do trabalho.....	45
Figura 16 - Mistura do geopolímero alcalino.....	48
Figura 17- Moldagem dos corpos de prova.....	49
Figura 18 - Desmoldagem e acondicionamento dos corpos de prova.....	49
Figura 19 - Ensaio de Vicat.....	54
Figura 20 - Análise de Difração de Raios-X (DRX) de pó de ardósia.....	59
Figura 21 - Mapeamento químico por MEV/EDS de pó de ardósia	60
Figura 22 - Mapeamento químico por MEV/ EDS de pó de ardósia.....	61
Figura 23 - Variação da Resistência à Compressão em função da concentração dos ativadores alcalinos.....	63
Figura 24 - Variação da Resistência à Compressão em função da concentração do ativador ácido.....	65
Figura 25 - Imagens MEV geopolímeros alcalinos e ácidos	68
Figura 26 - DRX amostra alcalina	69
Figura 27 - DRX amostra ácida.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparativo de algumas propriedades do geopolímero e cimento Portland.....	17
Tabela 2 - Composição química média (porcentagem em peso das ardósias da Província de Ardósias do Estado de Minas Gerais.....	39
Tabela 3 - Traços propostos para misturas geopoliméricas (m/m) seca produzidas por ativação alcalina com temperatura de cura ambiente (+/- 27°C) por 12h.....	47
Tabela 4 - Traços propostos para misturas geopoliméricas (m/m) produzidas por ativação ácida com temperatura de cura Ambiente (+/- 27°C) por 12h.....	50
Tabela 5 - Tempos de pega pelo ensaio de Vicat	53
Tabela 6 - Resultado qualitativo de óxido presente no resíduo de pó de ardósia.....	56
Tabela 7- Resultado qualitativo de óxido presente no resíduo de pó de ardósia.....	57
Tabela 8 - Valores de tamanhos de partículas.....	58
Tabela 9 - Resultado do ensaio de Vicat.....	61
Tabela 10 - Valores de médias e desvios padrão para a tensão obtidos para cada amostra alcalina em ensaio de compressão	63
Tabela 11 - Valores de médias e desvios padrão para a tensão obtidos para os 3 melhores traços para as amostras ácidas em ensaio de compressão	64
Tabela 12 - Concentração de óxidos nas amostras alcalinas.....	66
Tabela 13 - Concentração de óxidos nas amostras ácidas.....	67
Tabela 14 - DRE Argamassa comum e geopolimérica.....	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos específicos.....	13
3.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Considerações iniciais sobre geopolímeros.....	14
3.2. Materiais Precursores e ativadores.....	19
3.3. Química dos geopolímeros produzidos por ativação alcalina	24
3.4. Química dos geopolímeros produzidos por ativação ácida	27
3.5. Síntese de geopolímeros.....	28
3.6. Síntese de geopolímeros de base alcalina.....	29
3.7. Síntese de geopolímeros de base ácida.....	33
3.8. Emprego de resíduos industriais na produção de geopolímeros.....	34
3.9. Ardósia.....	38
3.10. Efeito de ativadores, aditivos e da água na composição de geopolímeros.....	40
3.11. Influência da granulometria e da cura no processo de geopolimerização.....	42
4.0. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Descrição Geral do Trabalho	46
4.2. Matérias-primas	46
4.3. Preparação dos corpos de prova.....	46
4.4. Caracterizações dos precursores para geopolimerização.....	51
4.5. Caracterizações dos corpos de prova alcalinos e ácidos.....	52
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Fluorescência de Raios-X.....	56
5.2. Análise granulométrica por peneiramento e difração a laser.....	58
5.3. Granulometria por peneiramento.....	58
5.4. Granulometria por difração a laser.....	58
5.5. Difração de Raios-X.....	59
5.6. Espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS)	60
5.7. Caracterizações dos geopolímeros alcalinos e ácidos.....	61
5.8. Ensaio Vicat.....	61
5.9. Resistência à compressão.....	63

6.0. Estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental (EVTEA).....	71
6.1. Cálculo das despesas (DRE).....	72
7.0. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
8.0.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	78
8.1.Apêndice A resultados adicionais e considerações sobre variações.....	79
9.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela permissão de existir e experienciar as vivências da vida de forma única, contribuindo sempre com minha evolução diária.

Aos meus pais, Magda e Nelson, pelo presente da vida, por todo apoio emocional e por acreditarem no meu potencial e nos meus sonhos. Obrigada por serem minha família e meus maiores fãs. Meus queridos pais, vocês são minha inspiração diária e minha razão para lutar pelos meus sonhos. Obrigada por me ensinarem valores como honestidade, respeito e gratidão.

Ao meu noivo Tiago, por seu carinho, companheirismo, amor, parceria, por sempre me apoiar nas minhas decisões e me encorajar a buscar a excelência, superar meus próprios limites e por ser meu porto seguro durante todo o processo de elaboração dessa pesquisa.

Ao meu orientador Dr. Sidney Nicodemos da Silva, obrigada por sua dedicação, que o fez, por muitas vezes, deixar de lado seus momentos de descanso para me ajudar e me orientar. E, principalmente, obrigada por sempre ter acreditado e depositado sua confiança em mim ao longo de todos esses anos de trabalho que se iniciaram ainda quando fiz disciplina isolada, e principalmente por me motivar e inspirar sempre com suas palavras amigas, buscando acreditar na ciência e pesquisa de forma a contribuir com a humanidade.

Ao professor Dr. Mateus Justino da Silva, pela paciência, incentivo e apoio para a realização desse trabalho.

À Hexo Graphene Indústria Química Ltda, que me auxiliou com a doação dos materiais para a realização dessa pesquisa. Ao João Nelson da empresa Ardósia Nacional pela doação do resíduo de mineração da extração de ardósia. Aos técnicos de laboratório do CEFET-MG dos Campus I e II, pela ajuda na realização dos ensaios e testes.

Aos colegas do mestrado e demais professores que contribuíram com minha formação acadêmica e profissional ao longo dessa jornada.

À Capes pelo apoio financeiro concedido durante meu mestrado, que foi fundamental para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

RESUMO

Desde de meados dos anos 70, argamassas ou concretos geopoliméricos são obtidas a partir de ativações alcalinas em misturas com matérias-primas naturais ou resíduos, ricos em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), pelo método de processamento de *two parts*. De uma forma geral, esses polímeros inorgânicos apresentam razoável desempenho mecânico, resistência térmica e triboquímica. A literatura tem mostrado que os resíduos minerários (pulverulento) de barragens de ardósia ricos em aluminossilicatos, podem ser reaproveitados para obtenção de compósitos geopoliméricos por meio de ativação alcalina com o hidróxido de potássio (KOH) ou sódio (NaOH), ou ainda com outras soluções aquosas básicas e.g. silicatos de sódio. Atualmente na literatura, se observa uma tentativa de aprimorar a síntese de compostos geopoliméricos por ativação ácida, denominados silicoaluminofosfatos, entre as diversas soluções aquosas fosfáticas e outras descritas na literatura, foi selecionado para este estudo exploratório o uso do ácido fosfórico (H_3PO_4), grau alimentício com concentração de 85%. Como escopo desse trabalho de pesquisa pretendeu-se avaliar a potencialidade do uso resíduo de mineração de ardósia como matéria-prima na síntese de compósitos geopoliméricos pelo método de *two parts* para aplicações na construção civil como argamassas e confecção de estruturas auxiliares de pavimentação, placas de vedação ou em construções de *steel frame*. A matéria-prima foi otimizada por moagem no moinho de bolas nos períodos de 7 horas, 2 horas e 15 minutos, até encontrar a granulometria desejada para obtenção da geopolimerização. Os materiais passaram por análise granulométrica a laser, caracterizações físico-químicas por FRX, DRX, e MEV tanto da matéria-prima quanto dos corpos de prova (CPs) geopoliméricos. Durante o processamento dos CPs foram analisados o tempo de pega, e na sequência foram avaliados o comportamento mecânico dos CPs por meio de ensaios de compressão aos 28 dias. Os resultados da resistência mecânica à compressão revelaram-se satisfatórios, evidenciando aumentos significativos nos traços (1 e 2) de mistura alcalina, com correspondentes de 714%, 284% respectivamente. Na mistura ácida, a resistência alcançou um aumento de 78,52%, indicando um potencial satisfatório para aplicação em alvenaria não estrutural. Por meio de uma análise preliminar dos resultados foi esboçado um Estudo de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental (EVTEA) baseado em normas técnicas, integrando o resíduo estudado com a construção civil que demanda grande volume de matérias-primas, com a finalidade de elaborar sob a ótica socioeconômica um demonstrativo do resultado do exercício (DRE), se os benefícios advindos do reaproveitamento superam os custos previstos de processamento. Assim como sugerido pelo EVTEA conclui-se que o resíduo de ardósia pode ser aplicado como argamassa em estruturas auxiliares de pavimentação de vias públicas utilizando a técnica de geopolimerização.

Palavras-chave: Cimentos geopoliméricos; resíduos mineração ardósia; ativação ácida (silicoaluminofosfato) e básica.

ABSTRACT

Since the mid-1970s, geopolymers have been obtained through alkaline activation of mixtures containing natural raw materials or waste materials rich in silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3), using the two-part processing method. Generally, these inorganic polymers exhibit reasonable mechanical performance, thermal resistance, and tribochemical resistance. Literature has shown that mining waste (powdery) from slate dams rich in aluminosilicates can be reused to obtain geopolymers composites through alkaline activation with potassium hydroxide (KOH) or sodium (NaOH), or with other basic aqueous solutions such as sodium silicates. Currently in the literature, there is an attempt to improve the synthesis of geopolymers by acid activation, called silicoaluminophosphates. Among the various phosphate aqueous solutions and others described in the literature, food-grade phosphoric acid (H_3PO_4) with a concentration of 85% was selected for this exploratory study. The scope of this research work aimed to evaluate the potential use of slate mining waste as a raw material in the synthesis of geopolymers composites by the two-part method for applications in civil construction such as mortar and the manufacture of auxiliary pavement structures, sealing plates, or steel frame constructions. The raw material was optimized by grinding in a ball mill for periods of 7 hours, 2 hours, and 15 minutes, until the desired particle size for geopolymerization was achieved. The materials underwent laser granulometric analysis, physical-chemical characterizations by XRF, XRD, and SEM of both the raw material and the geopolymeric test specimens (TS). During the processing of the TS, the setting time was analyzed, and subsequently, the mechanical behavior of the TS was evaluated through compression tests at 28 days. The results of the compressive strength revealed satisfactory results, with significant increases in the alkaline mixtures (1 and 2), corresponding to 714% and 284% respectively. In the acidic mixture, the strength increased by 78.52%, indicating satisfactory potential for application in non-structural masonry. Through a preliminary analysis of the results, a Technical, Economic, and Environmental Feasibility Study (EVTEA) was outlined based on technical standards, integrating the studied waste with the construction industry, which demands a large volume of raw materials, with the purpose of elaborating, from a socioeconomic perspective, a demonstration of the exercise's result (DRE), if the benefits derived from reuse outweigh the anticipated processing costs. As suggested by the EVTEA, it is concluded that slate waste can be applied as mortar in auxiliary pavement structures of public roads using the geopolymerization technique.

Keywords: Geopolymer cements; slate waste; acidic (silicoaluminophosphate) and basic activation.

1.0 INTRODUÇÃO

O termo 'geopolímero' foi introduzido na década de 1970 pelo cientista e engenheiro francês Prof. Joseph Davidovits e se refere a uma categoria de materiais sólidos que são sintetizados pela reação de um pó de aluminossilicato com uma solução alcalina (Davidovits, 1982a, 1991, 2008). Os geopolímeros são considerados materiais inorgânicos formados pela reação química de aluminossilicatos, como cinzas volantes de resíduos industriais, com soluções alcalinas, resultando em uma estrutura tridimensional polimérica que confere ao material alta resistência e durabilidade (Davidovits, 2008). Prevê-se que no futuro, os geopolímeros substituirão em larga escala o cimento Portland devido aos benefícios ambientais e ao melhor desempenho em várias aplicações.

A característica distintiva dos geopolímeros é a sua fase de ligação, composta por um gel de aluminossilicato alcalino, no qual o alumínio e o silício estão ligados em uma estrutura tetraédrica tridimensional resistente à dissolução em água, formando cadeias ou redes de moléculas minerais que se unem por meio de ligações covalentes ativadoras. Os geopolímeros podem ser classificados em materiais tradicionais, obtidos por ativação alcalina (AAS), e materiais obtidos por ativação ácida, conhecidos como silicoaluminofosfatos (SAP), cujos estudos são relativamente recentes (Lin et al., 2021; Tchakouté & Rüscher, 2017; Zhang et al., 2020; Tchakouté et al., 2017; Gonçalves, 2022).

Os compósitos geopoliméricos apresentam uma pegada de carbono significativamente reduzida, com até 80% menos emissões de CO₂ em comparação com o cimento convencional. Além das vantagens ambientais na produção, os compósitos geopoliméricos são economicamente viáveis, quimicamente estáveis, resistentes à corrosão, capazes de adquirir resistência rapidamente, com baixa taxa de retração, resistência ao congelamento e descongelamento, e excelentes propriedades térmicas. A estabilidade química indica o comportamento de lixiviação dos compósitos geopoliméricos, enquanto a resistência à corrosão indica a sua capacidade de resistir a soluções agressivas, como ácidos, água do mar e soluções de sulfato (RS Krishna et al., 2021). Além disso, os materiais produzidos por ativação ácida apresentam menor perda dielétrica do que os materiais de base alcalina (Cui et al., 2011; Gonçalves, 2022).

As emissões de CO₂ resultantes da produção de cimento são causadas pelo uso de combustíveis fósseis e pela decomposição do calcário durante a formação do clínquer, o principal constituinte do cimento Portland. A descarbonetação do calcário, que fornece o cálcio necessário para formar silicatos e aluminatos no clínquer, libera aproximadamente 0,53 toneladas de CO₂ por tonelada de clínquer. Para a produção de geopolímeros, são necessários um ativador, seja básico ou ácido, e um precursor que forneça sílica e alumina. Tradicionalmente, o metacaulim ou cinzas volantes com baixo teor de cálcio são utilizados como precursores, mas qualquer aluminosilicato amorfo pode ser teoricamente empregado (Damtoft et al., 2008).

No setor de infraestrutura, materiais de construção sustentáveis são altamente desejáveis para atender aos requisitos e aplicações das construções emergentes, devendo proporcionar maior durabilidade, eficiência mecânica e incorporar múltiplas funcionalidades. Os compósitos geopoliméricos estão sendo desenvolvidos com a perspectiva de serem um compósito verde sustentável para a indústria da construção (RS Krishna et al., 2021).

A exploração da ardósia teve início no século X, e a produção brasileira alcança cerca de 500.000 toneladas por ano, equivalente a 15% do total mundial. O Brasil é o segundo maior produtor, consumidor e terceiro maior exportador mundial em apenas 25 anos de atividade extrativa no setor de ardósia. O Estado de Minas Gerais responde por 90% da produção brasileira, com uma produção anual de cerca de 15 milhões de metros quadrados em chapas e lajotas, e processa quase todas as exportações do país. A Província de Ardósia de Minas Gerais cobre cerca de 7.000 km² da área de afloramento do Grupo Bambuí, onde se encontram os depósitos comerciais. Em 2014, aproximadamente 130 pilhas de resíduos resultantes da mineração de ardósia foram demarcadas, totalizando aproximadamente 59 milhões de metros cúbicos e 88 milhões de toneladas. Segundo Silva (2011), o beneficiamento da ardósia não apresenta riscos significativos ao meio ambiente devido à ausência de reagentes químicos, estabilidade na disposição dos resíduos e ao impacto ambiental gerado pelo volume depositado. Abordagens ecosustentáveis enfatizam a importância do aproveitamento da ardósia e dos quartzitos foliados de Minas Gerais como matéria-prima para diversos usos industriais.

A FEAM (Fundação Estadual de Meio Ambiente) destacou a necessidade de aprimoramento na recuperação da lavra de ardósia, visando a diversificação dos produtos

comerciais de revestimento, aproveitamento dos resíduos industriais e simplificação dos processos de licenciamento ambiental e controle de direitos minerários (ABIROCHAS, 2015).

Este estudo teve como objetivo principal integrar os resíduos da mineração de ardósia à indústria da construção civil, apresentando soluções para o descarte inadequado desses resíduos ao utilizá-los como matéria-prima para a fabricação de argamassas geopoliméricas. Essas argamassas podem ser empregadas em diversas aplicações na construção civil, como infraestrutura, saneamento urbano e estruturas auxiliares de pavimentação ou em construções de *steel frame*, transformando-se em um material ecosustentável e alternativo.

O Estudo de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental (EVTEA) realizado neste contexto envolveu uma análise detalhada da viabilidade técnica da utilização dos resíduos de ardósia na produção de geopolímeros. Isso incluiu procedimentos de processamento, qualidade do material resultante e conformidade com normas técnicas estabelecidas. A viabilidade econômica considerou custos de processamento, investimentos iniciais, custos operacionais e benefícios financeiros decorrentes do projeto. O demonstrativo do Resultado do Exercício (DRE) identificou receitas, despesas e lucros ao longo do tempo, permitindo uma análise do desempenho financeiro do projeto. A viabilidade ambiental concentrou-se na análise dos impactos ambientais, incluindo eficiência no uso de recursos, emissões de carbono e gestão de resíduos. Assegurou-se também a conformidade com normas e regulamentações vigentes, incluindo padrões de qualidade para materiais e regulamentações ambientais. Além disso, o EVTEA forneceu informações para tomada de decisões informadas, considerando aspectos socioeconômicos como criação de empregos, benefícios para a comunidade local e contribuições para o desenvolvimento econômico regional. A sustentabilidade, quando relacionada ao EVTEA, destaca oportunidades para práticas mais sustentáveis na construção civil, incluindo a reutilização de resíduos, contribuindo para a redução do impacto ambiental. Assim, o EVTEA emerge como uma ferramenta essencial na promoção de práticas mais sustentáveis e eficientes na concepção e implementação de projetos na construção civil.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial uso de pó de ardósia como matéria-prima de segunda geração na produção de argamassas geopoliméricas para alvenaria não estrutural, utilizando pó de ardósia como resíduo de mineração e os ativadores químicos da reação de polimerização em solução aquosa ácidos e alcalinos.

2.2 Objetivo Específico

a) aprimorar uma mistura de pó de ardósia e ativadores para produzir argamassa geopolimérica que atenda, pelo menos, às propriedades mecânicas do cimento Portland do tipo CP-II, podendo ser uma alternativa complementar aos cimentos tradicionais.

b) avaliar o tempo de pega e caracterizar o comportamento mecânico (por meio de ensaios de compressão aos 28 dias) e físico-químico (utilizando técnicas analíticas como DRX, MEV e FRX).

c) realizar um estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental (EVTEA) para determinar o potencial de reaproveitamento desses resíduos como um material ecológico e alternativo na indústria da construção civil. Isso inclui o possível uso das argamassas geopoliméricas em diversas aplicações, como infraestrutura, saneamento urbano, estruturas auxiliares de pavimentação e construções com *steel frame*.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações iniciais sobre geopolímeros

As primeiras pesquisas envolvendo os geopolímeros surgiram na década de 1940 com os pesquisadores Ferét; Purdon e Glukhosvky, (PINTO, 2004), somente na década de 1970 é que Davidovits deu início aos estudos buscando sistemas com baixo teor de cálcio com a intenção de criar materiais que fossem capazes de resistir altas temperaturas e incêndio (DAVIDOVITS, 2013). Várias evidências encontradas nas construções antigas europeias como as do Coliseu, as Termas de Caracala, o Panteão Romano e algumas pirâmides no Egito surgiram da classe de materiais aos geopolímeros, onde percebeu-se o uso de ligantes alcalinos (GONÇALVES, 2022).

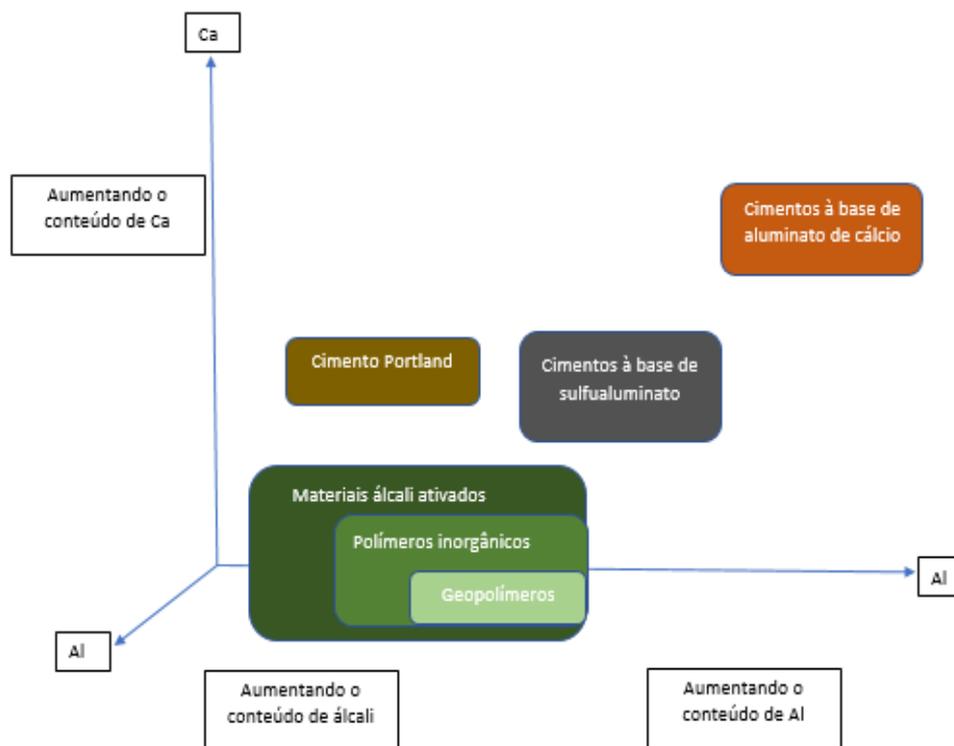
Segundo (Davidovits, 2008 e Osório, 2006) o nome de geopolímero foi dado pela junção do prefixo “geo” que significa a terra, mostrando que seus principais constituintes os óxidos de alumínio e silício, são abundantes na crosta terrestre, e o sufixo “polímero” que relata o processo de polimerização onde ocorre na síntese do material, ou seja, o termo expressa que o material é um polímero inorgânico (GONÇALVES, 2022).

A geopolimerização e a caracterização observada em polímeros orgânicos foi confirmada pela técnica de Dinamic Ligth Scattering (DSL) a reação demonstra que partículas maiores que 1 nm cresceram de forma acelerada (SIMONSEN; SØGAARD, 2009). Pode-se dizer que esse polímero inorgânico é similar aos feldspatos naturais, a única diferença é que esse material é sintetizado igualmente a polímeros termofixos orgânicos (HOS; MCCORMICK; BYRNE, 2002). Segundo (Khale e Chaudhary, 2007) relataram que no final da década de 1970, houve bastante negligência na aplicação mineral para o desenvolvimento de polímeros minerais (RS KRISHA et al., 2021; GONÇALVES, 2022) iniciando o uso de ativadores ácidos em 2005, com a produção de geopolímero produzido com metacaulim e ácido fosfórico (CAO et al., 2005).

A nomenclatura utilizada como material ativador alcalino é aplicada a materiais aglutinantes obtidos pela reação entre um metal alcalino, sólido ou em solução, com um aluminossilicato sólido em pó. A função do metal alcalino é de ativar a fonte de aluminossilicato, sendo o precursor no processo de polimerização do material. Essa nomenclatura abrange muitos aglutinantes, com fontes de aluminossilicato com alto ou baixo teor de cálcio (PROVIS, 2017; GONÇALVES, 2022). Já os materiais utilizados como ativador,

podem ser os hidróxidos e silicatos, é possível utilizar também carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos alcalinos. A função do material alcalino é doar os cátions, fazendo com que o pH da solução acelere a dissolução do aluminossilicato (TORRES-CARRASCO; PORTAS, 2017; GONÇALVES, 2022). A Figura 1 mostra as duas principais formas de sinterização de geopolímeros baseado em ativador alcalino e geopolímeros baseados em ativador ácido.

Figura 1: Materiais ativados alcalinamente e outros aglutinantes.



Fonte: Adaptado de Provis e Van Deventer (2014).

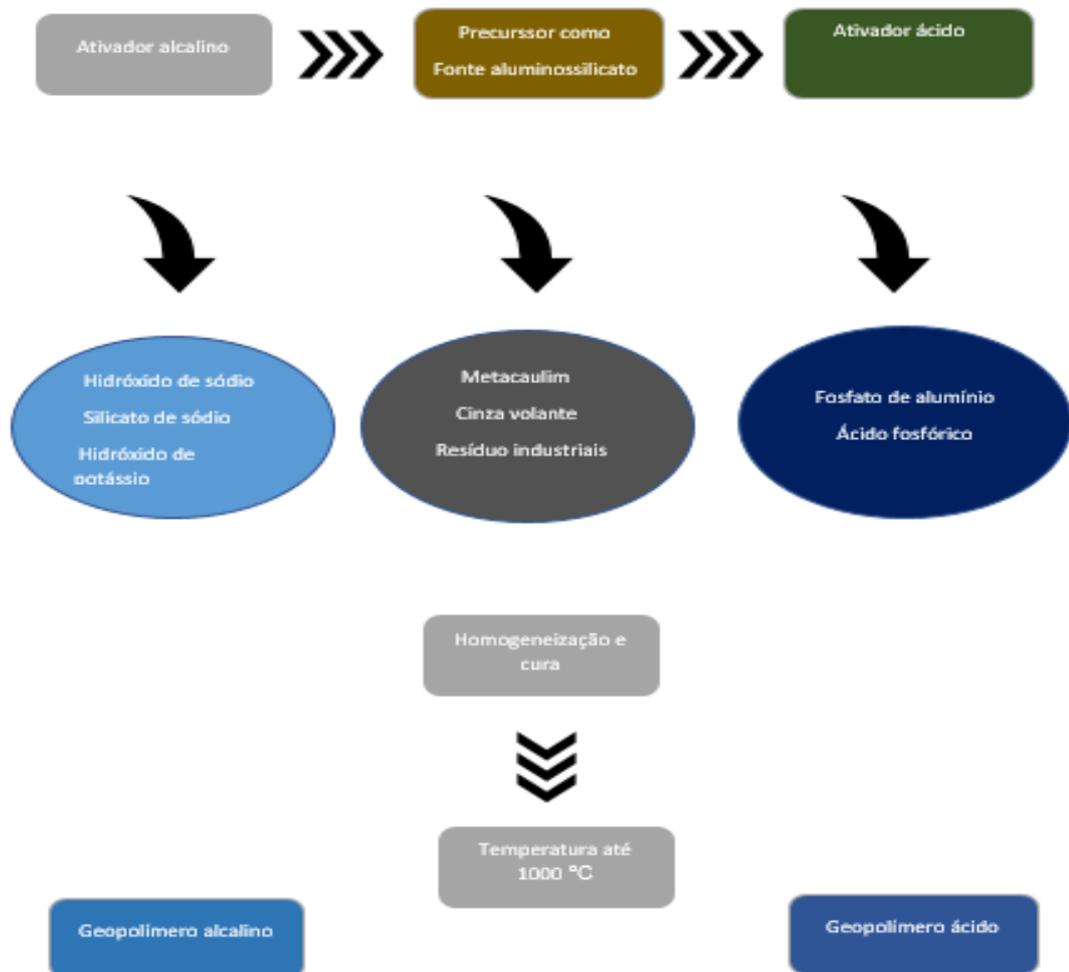
Na literatura é comum considerar como alcalino ativado, materiais com uma baixa coordenação de Si, na forma principalmente de Q2 (1Al) e como os geopolímeros são materiais essencialmente tridimensionais, com maiores concentrações de Q4 (2Al) e Q4 (3Al) (LUUKKONEN *et al.*, 2018). Santa (2016) afirma que a reação química que melhor representa a policondensação da caulinita, está presente no material precursor com o hidróxido de sódio, usado como ativador, para a produção de geopolímeros pode ser representando pela reação: $\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2 (\text{OH})_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$.

Além disto, os geopolímeros também podem ser sintetizados por um ativador ácido, como por exemplo o fosfato de alumínio, ácido fosfórico ou ácidos húmicos. No caso o ácido

é responsável pela decomposição do precursor e desencadeamento do processo de polimerização inorgânica (ZHANG et al., 2020).

A figura 2, apresenta duas principais formas de sinterização de geopolímeros baseado em ativadores alcalino e ácido.

Figura 2- Sinterização do geopolímero.



Fonte: Adaptado de Provis e Van Deventer (2014).

Segundo Davidovits, o cimento geopolimérico com cura à temperatura ambiente pode adquirir resistência à compressão de 20 MPa em 4 horas. Conforme as condições de síntese e cura, esse material pode se assemelhar e ainda superar propriedades do cimento Portland (Andrade, 2019). A tabela 1 apresenta um comparativo de algumas propriedades do geopolímero e cimento Portland.

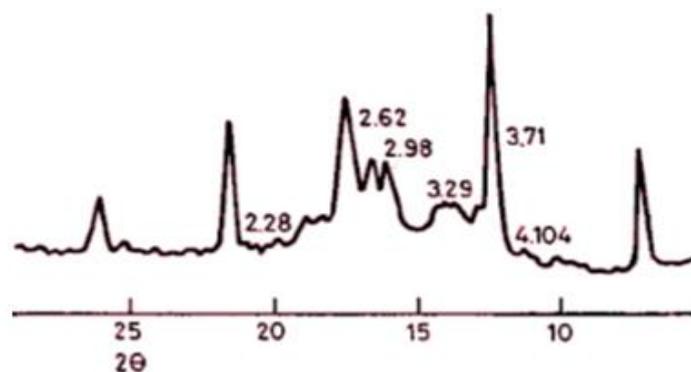
Tabela 1 – Comparativo de algumas propriedades do geopolímero e cimento Portland

Propriedades	Geopolímero	Cimento Portland
Custo (TORGAL et al., 2011)	Maior	Menor
Formação de matriz imobilizadora de resíduos tóxicos (PROVIS, 2018)	Sim	Não
Resistência a temperaturas elevadas (DAVIDOVITS, 1991)	Alta	Baixa
Resistência aos ácidos (DUXSON et al., 2007; TORGAL e JALALI, 2010)	Alta	Baixa
Alta resistência inicial (DAVIDOVITS, 2013)	24 horas	Mínimo de 7 dias (CP V)

Fonte: Adaptado Andrade, (2019).

A microestrutura do geopolímero é descrita como nanocristalina (DUXSON, 2006) e sua composição é bem semelhante a algumas zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2013). Possuem baixa condutividade térmica em seu comportamento, baixa perda dielétrica, podem suportar ciclos de gelo e degelo e após 150 ciclos perdem cerca de 30% da resistência mecânica (BORTNOVSKY et al., 2007; CUI et al., 2011). A altas temperaturas permanecem estáveis e sem comportamento explosivo, com características de material antifogo (GONÇALVES, 2022). Os compostos geopoliméricos que foram desenvolvidos para aplicações industriais eram cristalinos ou amorfos. Polissíalatos (-Si-O-Al-O-) n e polissiloxossilatos (-Si-O-Al-O-Si-O-)n com fases cristalinas bem definidas resultavam de condições hidrotérmicas, como os geopolímeros provindos do SILIFACE Q, o que pode ser notado no Difratoograma da Figura 3.

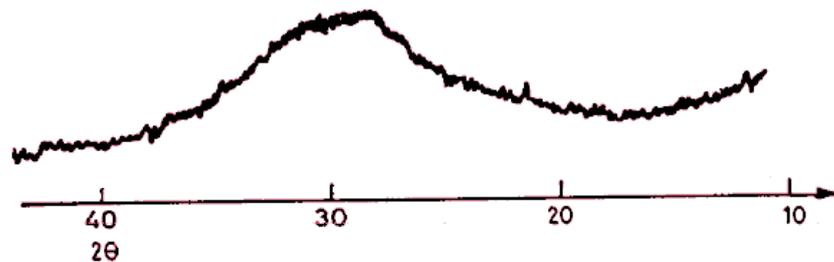
Figura 3 - Difratoograma de Raios-X do SILIFACE Q.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

Enquanto que o endurecimento à temperatura ambiente induziu à formação de geopolímeros amorfos caracterizado por Difração de Raios-X, como os ligantes do tipo GEOPOLYMITE ®, como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Difratoograma de Raios-X do GEOPOLYMITE ®.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

O Difratoograma de Raios-X dos geopolímeros sintetizados a temperatura ambiente se caracterizam por um halo difuso amorfo de curto alcance em torno de $2\theta = 27-29^\circ$, como mostrado na Figura 4, independente dos precursores utilizados (DAVIDOVITS, 1988c e 1991).

Quando um feixe de Raios-X incide sobre um material amorfo como um geopolímero, não há picos de difração nítidos como os observados em materiais cristalinos. Em vez disso, o difratograma exibe um padrão difuso, que ocorre devido à desordem estrutural, indicando que os átomos e grupos moleculares no material estão distribuídos de forma desordenada em escalas de comprimento nanométricas. Davidovits (1988a; 1988c; 1991) sugeriu que a distância interplanar entre $2\theta = 27-29^\circ$ ou $d = 3,8-3,5 \text{ \AA}$ correspondia a uma semelhança estrutural entre os geopolímeros e as zeólitas. Assim, para o Na, K-PSS, K-PSS e Na, K, Ca-PSS seus correspondentes zeolíticos eram a filipsita, leucita, e analcima, respectivamente.

Estudos observaram ligações -Si-O-Al- entre o Al e Si através de tetraedros de silicato (SiO_4) e aluminato (AlO_4) desordenados dentro das cadeias, ligados pelo compartilhamento dos quatro oxigênios. Íons positivos de Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca_2^+ , Ba_2^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , ou cátions, estavam presentes nas cavidades da rede para neutralizar a carga negativa devido à substituição do silício pelo alumínio. A figura 5 ilustra o ordenamento a curto alcance desses materiais, mostrando a incorporação de íons na rede (BARBOSA, 1999). A fórmula empírica para estes materiais é apresentada pela equação 1: Equação (1): $\text{M}_n [-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n, w\text{H}_2\text{O}$

Onde z é 1, 2 ou 3, M é um cátion (K, Na e outros), n é o grau de policondensação, e w possui um valor em torno de 7 (DAVIDOVITS, 1988a; 1988c; 1991; 1994).

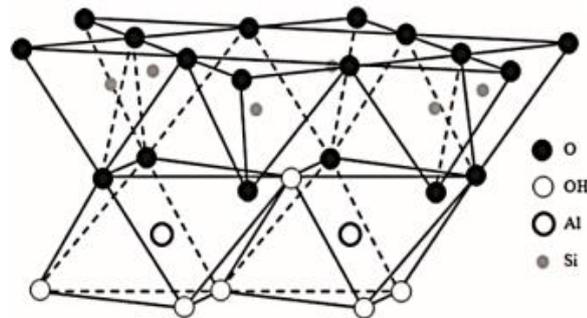
3.2 Materiais Precusores e ativadores

Os geopolímeros são produzidos por dois tipos de matéria-prima, o ativador que pode ser alcalino ou ácido e como material precursor os aluminosilicatos. O ativador é usado para dissolver o precursor e acelerar a reação de geopolimerização. Os hidróxidos, sais de ácidos fracos, sais de ácidos fortes ou sais silicatados, são utilizados como ativadores (PINTO, 2004), sendo os mais utilizados são os hidróxidos e silicatos, especialmente de sódio e potássio, sendo necessário atingir um pH superior a 11,5, os valores menores podem afetar o sistema, correndo o risco do SiO_2 e Al_2O_3 não serem hidrolisados (TORRES-CARRASCO; PORTAS, 2017). Para ativar o composto alcalino é feita a liberação do alumínio (Al) e silício (Si), os precursores caulíníticos, cálcio (Ca) e silício (Si). Para formar e estabilizar uma nova estrutura é preciso um meio alcalino forte, assim a quantidade de sílica (SiO_2) irá ser dissolvida e alumina (Al_2O_3), como também hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. O cátion é utilizado na solução dos ativadores como o hidróxido de sódio (NaOH) para balancear a carga (SEVERO et al., 2013).

A origem e o teor de concentração dos ativadores têm grande influência na estrutura e propriedades físicas dos compostos na geopolimerização. O ativador alcalino utilizado no processo deve ter como base características dos materiais precursores (BEZERRA et al., 2013). Como por exemplo o metacaulim pozolônico constituído de sílica e alumina na fase amorfa. O papel dos ativadores a base silicato contribui para uma maior aceleração na reação do geopolímero com a sílica, assim irá iniciar uma reação química com a alumina que está livre na solução. O silicato é responsável pela polimerização, formando um material de reação com maior teor de silício e maior resistência mecânica (SEVERO et al., 2013). O tamanho dos cátions tem grande influência na reação onde promove movimento e energia para o desenvolvimento do geopolímero. O íon de sódio (Na^+) apresenta um tamanho menor que o íon de potássio (K^+), desenvolvendo pares com menor oligômeros de silicatos, assim como os monômeros. Então, quanto maior o tamanho do cátion potássio (K^+), mais oligômeros de silicato de Al (OH^-)₄ terá. Quando acrescentando precursores a partir de soluções de KOH (hidróxido de potássio), possuem maior resistência à compressão comparados aos geopolímeros ativos por NaOH (PHAIR et al., 2002). A caulinita é o argilomineral mais comumente utilizado

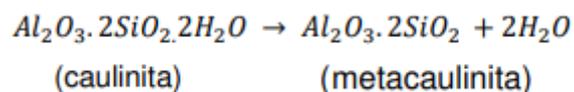
na síntese dos geopolímeros, sendo composto por estrutura de camada do tipo 1:1 dioctaédrica não carregada onde as camadas de $(\text{Si}_2\text{O}_3)^{n^{2-}}$ e a lamela de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita) são ligadas por átomos de oxigênio, representado na figura 5 (ABDULLAH et al.,2018).

Figura 5- Estrutura atômica da caulinita



Fonte: ABDULLAH et al.,2018.

Pinto (2004) afirma que a ativação alcalina pode ser realizada em aluminossilicatos isentos de cálcio, como a caulinita, se sujeita a determinadas condições de temperatura e pressão, ou preferencialmente tendo sido submetido a tratamento térmico de desidroxilação (perda de hidroxilas), que provoca alterações estruturais na organização molecular, propiciando melhores condições de reação. A reação de desidroxilação do caulim transformando-o em metacaulim, mostrada na equação 3.1, ocorre em um aquecimento entre 500 °C a 900 °C, tornando-o um material muito mais reativo conferindo-lhe propriedades pozolânicas.



Segundo Severo et al. (2013b) a ativação alcalina no caso dos precursores caulíníficos ocorre a liberação dos elementos Al e Si em um meio fortemente alcalino, que permite a dissolução da sílica e da alumina (SiO_2 e Al_2O_3), além de hidrolisar a superfície da matéria prima. É necessário também a presença de um cátion na solução (ativadores) para o balanceamento de carga.

A geopolimerização acontece quando o ativador alcalino rompe os íons de OH^- e cátions de Na^+ ou K^+ . A hidroxila age como catalisador da geopolimerização e os cátions se inserem nas cavidades da rede, balanceando as cargas negativas (SANTA, 2016). O uso de silicatos na

produção de ativadores mistos pode colaborar aumentando a velocidade de nucleação. (XU; VAN DEVENTER, 2003; GONÇALVES, 2022). Além dos ativadores dos hidróxidos e silicatos de sódio e potássio, existem aplicações com carbonatos ou sulfatos de metais alcalinos (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014), aluminato de sódio (PHAIR; VAN DEVENTER, 2002; GONÇALVES, 2022) e outros hidróxidos como de cálcio, de lítio, de rubídio e de cério (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; GONÇALVES, 2022).

Segundo (Davidovits, 2008) tem-se ativadores ácidos húmicos, ácido fosfórico e o fosfato de alumínio. A utilização do ácido húmico é limitada pela sua composição ser mais complexa, além de ser um tipo de ácido orgânico natural. O uso mais comum na utilização desses ácidos é a base de fosfato, que é obtido através da acidulação com ácido sulfúrico da fluorapatita, enquanto o fosfato de alumínio é produzido pela reação entre os óxidos P_2O_5 e Al_2O_3 (BUŠATLIĆ; PETROVSKI; BUSATLIĆ, 2014; KRISHN et al., e GONÇALVES, 2022).

O uso do fosfato de alumínio, devido a presença do alumínio gera uma aceleração na formação de novas fases de fosfato de alumínio, o que reforça a estrutura do compósito (ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2019; KRISHNA et al., 2021 e GONÇALVES, 2022). Os ativadores ácidos agem quebrando o aluminossilicato e liberando Al^{3+} na solução de ácido fosfórico e reagindo com a Al^{3+} e o aluminossilicato desaluminado (ZHANG et al., 2020). Quando comparados aos alcalinos, os ativadores ácidos apresentam-se mais sustentáveis, uma vez que para a produção requerem menos energia, emitem significativamente uma menor quantidade CO_2 (KRISHNA et al., 2021; GONÇALVES, 2022).

Vários aluminossilicatos tem potencial para serem utilizados como material precursor, sendo importante que esses materiais apresentem baixa cristalinidade, uma vez que a ativação dificilmente irá dissolver estruturas cristalinas, o que pode resultar em uma geopolimerização parcial ou até mesmo impedir a geopolimerização (KE et al., 2015 e GONLAVES, 2022).

Assim é comum que os materiais passem por um processo térmico (entre $500^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$) para aumentar a sua amorficidade (SANTA, 2016 e GONÇALVES, 2022). Outro ponto importante é uma granulometria fina para que ele possa impulsionar a reatividade do material, havendo uma relação direta entre aumento da velocidade da reação à medida que a partícula diminui (LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016 e GONÇALVES, 2022). As argilas, solos lateríticos e vulcânicas são fonte de Si e Al e podem ser utilizadas como material precursor pois são encontradas em grandes quantidades na natureza. No Brasil e na Índia, por serem regiões

tropicais (quentes e úmidas) existe uma predominância pelos solos lateríticos, enquanto os solos vulcânicos são comuns no oriente médio e no sul da Europa (PROVIS, 2017 e GONÇALVES, 2022).

A argila é um material natural, de textura terrosa, com granulação fina, com grãos menores de $2\mu\text{m}$ de diâmetro constituída essencialmente de argilominerais. Sua origem é pela decomposição de rochas feldspáticas, onde a constituição é de sílica e alumina, além de outras substâncias. Dentre as argilas utilizadas, tem destaque o metacaulim, que é um dos precursores mais utilizados no mundo. Outras argilas como por exemplo a bentonita e a montmorillonita também podem ser utilizadas para a geopolimerização. Os filossilcatos são sub grupos de minerais de classe dos silicatos, alternando entre folhas bidimensionais e formados por tetraedros SiO_4 , são compostos pela hidratação de alumínio ou silicato de alumínio em quantidades variáveis de materiais alcalinos terrosos, ferro, magnésio e outros cátions. O caulim apresenta microestrutura composta por estruturas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina. A caulinita, o principal mineral do Caulim, e a Serpentina são exemplos de argilas com proporção de 1:1 enquanto a Ilita e a Esmectita possuem a proporção de 2:1, onde a lamela octaédrica de alumina fica entre duas lamelas tetraédrica de sílica (KHALE; CHAUDHARY, 2007; SANTA, 2016 e GONÇALVES, 2022).

A química do metacaulim, refere-se a sua capacidade de reagir com soluções alcalinas, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio sendo assim apresenta um fácil controle da razão Si/Al (DAVIDOVITS, 2009). Os geopolímeros a base de metacaulim tendem a demandar mais água, devido a forma irregular dos grãos do metacaulim, com maior superfície específica. Esse maior teor de água pode levar ao encolhimento e craqueamento dos geopolímeros produzidos. Existe também o registro da maior propensão a desenvolver eflorescências, que são depósitos cristalinos resultantes da migração de soluções aquosas salinizadas para o exterior do material (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; HARDJITO; RANGAN, 2005 e GONÇALVES, 2022).

Segundo (Garcia-Lodeiro;Palomo; Fernández-Jiménez, 2015 e Gonçalves, 2022) As cinzas volantes e cinzas pesadas geradas em usinas termoelétricas que utilizam carvão, são fonte de Si e Al. Para a produção de geopolímeros é comum o uso de cinzas volantes com baixo teor de cálcio, e em torno de 80% do peso de óxidos de alumina e sílica em proporção Si/Al igual a 2 (BILODEAU; MALHOTRA, 2000). A ASTM C 618:2003 divide as cinzas em classes, sendo

a classe C composta por 50% a 70% SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . E a classe F por mais de 70% dos referidos compostos. Cinzas com teor de CaO acima de 20% são classificadas como material cimentício (KHALE; CHAUDHARY, 2007 e GONÇALVES, 2022).

Outro material com larga aplicação para geopolímeros como fonte de Si e Al, são as cinzas volantes e cinzas pesadas geradas em usinas termoelétricas, que utilizam carvão (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015). Esse material é o resultado da pulverização da queima de carvões minerais como a hulha e o antracito que são sopradas da caldeira acompanhadas de gases de combustão (LIU et al., 2016). As cinzas, são coletadas em filtros, possuem formato esférico e pequena dimensão, entre 20 e 45 μm . A sua composição química é variável e sofre influência do tipo de carvão e do processo de incineração. Nem todas as cinzas podem ser utilizadas como material precursor. Além de se diferenciarem pela constituição química as cinzas podem também ser classificadas em leves e pesadas. As leves são aquelas coletadas em filtros, também chamadas de cinzas volantes e as pesadas são as que ficam no fundo das caldeiras sendo coletadas em bacias de sedimentação, também chamadas de cinzas de fundo (SANTA, 2016; RHODE et al., 2006). Estima-se que 80% das cinzas produzidas sejam leves, com fração granulométrica inferior a 100 μm (LACERDA, 2015).

A escória de alto forno é um subproduto da produção de ligas de ferro-carbono, quando misturas de minério de ferro, coque e calcário são elevadas a temperaturas próximas a 1500°C. A constituição química do material é rica em óxido de cálcio e dióxido de silício (SURESH; NAGARAJU, 2015; GONÇALVES, 2022). Adicionando a escória de alto forno em geopolímeros leva a formação de gel C-S-H, com pouca interação com a matriz geopolimérica, em temperatura ambiente. Para se obter a formação do gel C-S-H, é necessário passar por uma cura térmica com temperatura 60°C, assim o material irá endurecer e se tornar compacto na microestrutura (KUMAR; KUMAR; MEHROTRA, 2009 e GONÇALVES, 2022).

Vários materiais podem ser empregados na geopolimerização, especialmente como precursores ou adições, resíduos de mineração se tornam interessantes na área de pesquisa em geopolímeros, devido a sua composição química (DUAN et al., 2016 e GONÇALVES, 2022). Os rejeitos sólidos de mineração são utilizados como materiais inertes agregado fino, *filler*, podem melhorar o empacotamento, ou substituindo o precursor, reagindo com o ativador

alcalino e participando ativamente na formação da matriz geopolimérica (RIBEIRO; ABRANTES, 2001 e GONÇALVES, 2022).

Segundo (Shettima et al., 2016 e Gonçalves, 2022) mostram o teor de 25% de adição de rejeito em argamassas melhora a resistência a compressão, quando comparado com amostras sem rejeito e com adição em teores maiores em todas as idades. Duan et al., (2016), também defendem o ganho de resistência frente a adição de rejeito de minério de ferro, indicando que 10% de adição do rejeito pode aumentar em 9,9% a resistência mecânica e que 20% aumentou em 16,2%, mas teores de 30% levaram a perda da resistência mecânica a compressão.

(Guimarães et al., 2018 e Gonçalves, 2022) fabricaram amostras geopoliméricas com diferentes teores de rejeito (50%, 60%, 70% e 80%) em pastas utilizando metacaulim. Os rejeitos apresentaram organização exclusivamente cristalina não reativa com evidências de que com o acréscimo do rejeito houve perda de resistência mecânica a compressão.

3.3 Química dos geopolímeros produzidos por ativação alcalina

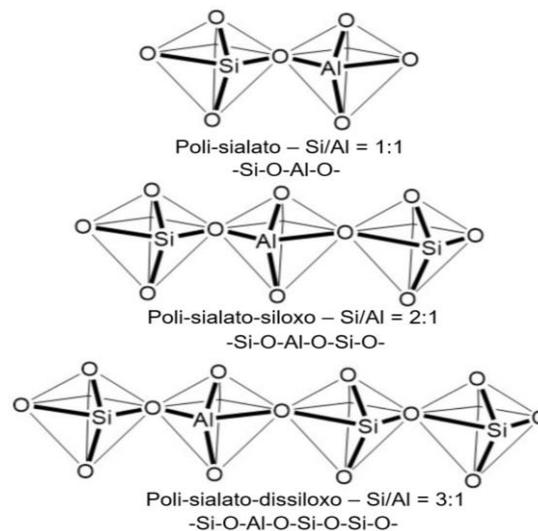
De acordo com Davidovits (1985), a síntese geopolimérica envolve a relação entre SiO_2 e Al_2O_3 , com a proporção molar ideal sendo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,5 e 4,5. Os geopolímeros são conhecidos por suas propriedades mecânicas, como resistência à compressão, e propriedades químicas, incluindo boa resistência a ambientes corrosivos, tornando-os relevantes para a construção civil. Podem alcançar resistências de compressão na faixa de 50 a 150 MPa (Osório, 2006). No entanto, apesar da notável resistência mecânica à compressão, é crucial considerar a relação entre os materiais, pois ela pode ser influenciada por fatores adicionais, como a finura do material e sua amorficidade (Luukkonen et al., 2018; Gonçalves, 2022). As propriedades mecânicas de compressão e flexão, foram medidas em amostras com 90% de silicato em relação ao peso de precursor, utilizando-se silicato de sódio e metacaulim (HALASTA; ROVNANIK; MIKHAILOVA, 2019 e GONÇALVES, 2022).

Quando adicionado Na_2SiO_3 na solução é atribuído a reação entre a alumina livre na solução o que causa aumento da resistência mecânica (CARDOSO et al., 2020 e GONÇALVES, 2022). No caso da resistência a compressão há aumento entre a relação SiO_2 e Al_2O_3 , que pode ser de ordem de dezenas de MPa (PINTO, 2004 e GONÇALVES, 2022). A razão entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais indicada é entre 3,3 e 4,5, valores maiores que estes resultam em

materiais com regiões onde não ocorreu a geopolimerização, de acordo com trabalhos analisados. (SANTA, 2016 e GONÇALVES, 2022).

Davidovits (2013) apresenta os geopolímeros a partir três formas estruturais que variam a organização entre Si-O-Si e Al-O-Si, sendo elas o polissialato PS, $Mn-(Si-O-Al-O)_n$, o polissialato-siloxo PSS, $Mn-(Si-O-Al-O-Si-O)_n$ e o polissialato-dissiloxo PSDS, $Mn-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$, com estrutura tridimensional mostrados pela relação Si:Al, igual a 1, 2 e 3 respectivamente, como mostrado na figura 5. Segundo (Provis, Lukey e Van Deventer, 2005) ao usar essa nomenclatura para classificar os geopolímeros em apenas três famílias é preciso cuidado, uma vez que essa se mostra limitada frente a complexidade do sistema, especialmente por considerar apenas como razões para Si:Al números inteiros o que não condiz com a realidade observada (GONÇALVES, 2022).

Figura 5 – Representação da estrutura 3D dos monômeros do tipo $Mn [-(SiO_2)_z-AlO_2]_n$.



Fonte: Davidovits (2008).

Segundo Santa (2016) e Part, Ramli e Cheach (2015), a razão de átomos de Si e Al na rede, varia de 1 até infinito. Tal fato pode ser explicado pela Regra de Lowenstein¹. No entanto relações a partir de 1:5 apresentam baixa resistência mecânica a compressão e tendência a dissolução na água, não sendo indicadas para a construção civil (PROVIS; VAN DEVENTER,

¹ Proíbe a existência de átomos de alumínio adjacentes. Logo ligação do tipo Al-O-Al não existe. Pois devido a repulsão entre as cargas negativas não é possível a existência de tetraedros AlO_4^- adjacentes. E, por isso, o número máximo de centros protônicos é obtido com uma razão Si/Al = 1, garantindo assim que não existam dois tetraedros de alumínio vizinhos na rede.

2014 e GONÇALVES, 2022). As ligações Al-O-Al não são permitidas e $y/x \geq 1$ e muitas zeólitas ocorrem como minerais naturais, mas são suas variedades sintéticas que estão entre os materiais mais usados como adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos (GONÇALVES, 2022).

A razão molar entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ é citada como entre 0,12 e 3,0 (HARDJITO; FUNG, 2011 e GONÇALVES, 2022). Segundo (Davidovits e Sawyer, 1985) em sua patente mencionam que as razões molares de 0,20 a 0,48 para $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (M representando Na ou K). Aumento na concentração de M_2O ou a redução SiO_2 impactam positivamente a resistência mecânica esperada (XU; VAN DEVENTER, 2002; HARDJITO et al., 2005; GONÇALVES, 2022). A perda na resistência é explicada pelo excesso de silicato que impede a polimerização e a evaporação da água RAHIER et al., 1996. A relação $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é definida entre 0,8 e 1,6 (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985 e GONÇALVES, 2022). É importante analisar a proporção de água na matriz, pois a água é responsável por conduzir a solução ativadora até as moléculas do precursor de forma homogênea. Se existir excesso de água facilmente haverá formação de poros e de cristais maiores, com menor área superficial, afetando assim diretamente a resistência mecânica dos compostos (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008 e GONÇALVES, 2022). A relação sólidos e líquidos é diretamente influenciado pelos sólidos utilizados, para cinzas ou escórias, com recomendações de 2,05g/ml (PANIAS; GIANNOPOULOU, 2006; GONÇALVES, 2022). Na patente U.S. 4.509.955 é aceito como razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, podendo M ser substituído por Na ou K, valores de 10 a 25 (GONÇALVES, 2022).

Apesar do impacto nas propriedades dos geopolímeros as razões molares $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, são encontradas na literatura em faixas variáveis, como pode ser observado na Figura 6, resultando em propriedades satisfatórias (PEREIRA, 2019; GONÇALVES, 2022).

Figura 6 - Razões molares dos geopolímeros.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$	$\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$
• $\geq 2,64$ • $\leq 5,50$	• $\geq 0,75$ • $\leq 2,71$	• $\geq 0,62$ • $\leq 1,60$	• $\geq 0,20$ • $\leq 0,48$	• $\geq 5,94$ • ≤ 25

Fonte: Adaptado Pereira (2019).

3.4 Química dos geopolímeros produzidos por ativação ácida

Segundo (LIN et al., 2021) estudos mais precisos, precisam ser realizados para definir limites corretos para as relações Si/Al, Si/P e P/Al (GONÇALVES, 2022). Perera et al., (2008), produziram pastas que obteve 146 Mpa de resistência à compressão, sendo considerada uma resistência mecânica bastante alta em relação às já registradas pela literatura para geopolímeros (GONÇALVES, 2022). Os autores utilizaram uma relação de 1,0 para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Com relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, variando de 2,2 a 1,0, Gao e Wan (2016), encontraram como relação ideal 1,4. Celerier et al., (2018) como 1,17, Katsiki et al., (2019) como 1,20 e Zribi, Samet e Baklouti, 2019 como 0,94 (GONÇALVES, 2022). Na literatura (LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016; CAO et al., 2005), para a relação Si/P são descritas relações que vão de 0,13 a 3,5, obtendo melhores resultados para 2,5 (LOUATI; BAKLOUTI e SAMET, 2016) e 0,83 (CAO et al., 2005; GONÇALVES, 2022).

Segundo (PERERA et al., 2008; WANG et al., 2017; ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2019; KATSIKI et al., 2019; CELERIER et al., 2018) os melhores resultados para a relação P/Al foram obtidos de 1,0. Mas (Lin et al., 2021) mostraram em estudos uma variação nesta relação de 0,52 até 0,84. (GONÇALVES, 2022). Zribi, Samet e Baklouti (2019), também estudaram amostras desta relação que variaram de 0,5 a 2. Então, concluíram que em relação igual a 2 o excesso de ácido leva a formação de cadeias longas o que causam ductilidade no material (GONÇALVES, 2022).

Quanto a relação entre líquido e sólido que pode influenciar na resistência mecânica, na fluidez e no tempo de pega ao avaliar relações de 0,3 a 0,4 é possível notar que os melhores resultados foram obtidos com relações de 0,3, sendo que a resistência a compressão é inversamente proporcional a relação líquida para sólidos (PU et al., 2021; GONÇALVES, 2022). A Figura 7 apresenta um resumo das relações apresentadas aqui e encontradas na literatura.

Figura 7 - Razões molares exploradas na literatura.

Si/Al	Si/P	P/Al	Líquido / Sólido
<ul style="list-style-type: none"> • $\geq 0,94$ • $\leq 1,40$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $\geq 0,13$ • $\leq 3,5$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $\geq 0,5$ • ≤ 2 	<ul style="list-style-type: none"> • $\geq 0,3$ • $\leq 0,4$

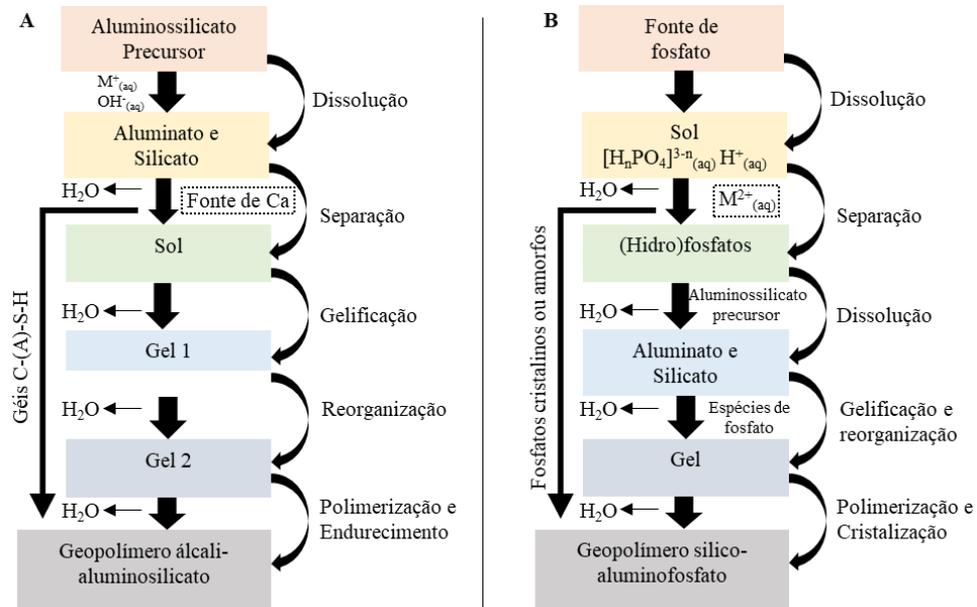
Fonte: Adaptado de Perera (2019).

A estrutura gerada por ativação ácida ainda é controversa na literatura pesquisada (LIN et al., 2021). Existem concordâncias quanto ao fato de que existe uma fase amorfa, que pode ser atribuída a $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016; TCHAKOUTÉ et al., 2017; WANG et al., 2017; PERERA et al., 2008 e LIU et al., 2012). Autores como Liu et al., (2012) e Perera et al., (2008), defendem a presença da estrutura amorfa composta por uma rede tridimensional. E autores como Louati, Baklouti e Samet (2016), Tchakouté et al., (2017) e Wang et al., (2017), identificaram fases cristalinas de berlinita (AlPO_4) e hidrogenofosfato de alumínio ($\text{AlH}_3(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que estariam dispersas na matriz amorfa. A exposição a temperaturas elevadas foi responsável pelo surgimento de berlinita e pela reorganização de fases contendo silício (WANG et al., 2017; GONÇALVES, 2022). As fases cristalinas dos minerais brushite e monetite também foram encontradas (PU et al., 2021; GONÇALVES, 2022). A estrutura amorfa nesses materiais é composta por unidades de Al-O-P e Si-O-T, onde T pode ser outra unidade de Si ou uma de Al ou P (ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2020; ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2019 e GONÇALVES, 2022).

3.5 Síntese de geopolímeros

Os geopolímeros ativados por álcalis e por ácidos, podem ser produzidos pela mistura de solução aquosa com precursor sólido. No caso dos geopolímeros produzidos pela ativação alcalina, podem ser sintetizados pela mistura de ativador e precursor no estado sólido com água (ROVIS, 2017; WANG et al., 2017 e GONÇALVES, 2022). Segundo Wang, Alrefaei e Dai (2019) esses processos para geopolímeros ativados alcalinamente e ativados acidamente apresentam algumas diferenças, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8– Fluxograma conceitual do processo de formação de geopolímeros ativados alcalinamente (A) e acidamente (B).



Fonte: Adaptado Wang, Alrefaei e Dai (2019).

No mecanismo de geopolimerização supõe-se que a ativação por base alcalina ou ácida exercem os mesmos mecanismos (GONÇALVES, 2022). Acontece uma reação de ligação entre a camada ativa de Al-O do precursor e as unidades tetraédricas de baixo polímero de M-O. Sendo M uma unidade de Si para geopolímeros ativados alcalinamente e de P para geopolímeros ativados com ácidos (LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016 e GONÇALVES, 2022). Apesar de similares entre o material alcalino e o material ácido, existem aspectos específicos.

3.6 Síntese de geopolímeros de base alcalina

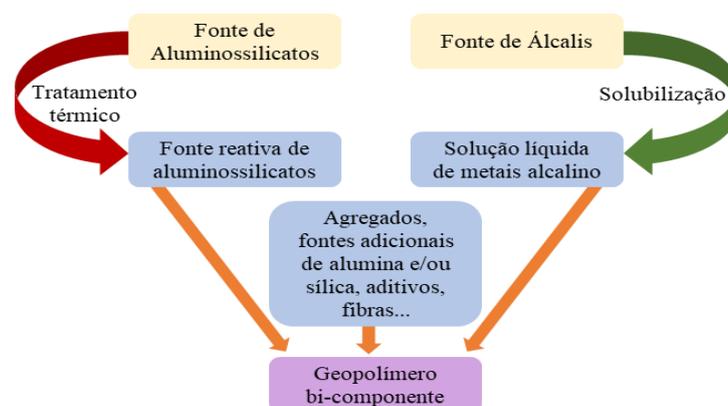
Segundo Davidovits (2020) a formação do geopolímero pode ser dividida em 4 etapas: 1ª o pó mineral de aluminossilicato dissolve-se em solução alcalina para gerar unidades contendo alumínio e silício. 2ª o tetraedro de silício-oxigênio e o tetraedro de alumínio-oxigênio, se difundem a partir da superfície das partículas sólidas para fase líquida. 3ª o silicato adicionado ao reagente faz com que a solução alcalina de silicato reaja com o tetraedro de

silício-oxigênio. 4ª a difusão da solução ocorre entre a fase gel e os demais reagentes. O movimento capilar da fase gel exclui a água restante e solidifica para formar o geopolímero.

O geopolímero atualmente pode ser produzido por dois métodos de síntese para geopolímeros alcalinos, que são chamados de bicomponente e mono componente (FENG; PROVIS; DEVENTER, 2012; LIEW et al., 2017 e GONÇALVES, 2022). O geopolímero, atualmente é produzido através de uma mistura de (*two-part*), que envolve a preparação de um ativador alcalino e, posteriormente, é misturado com um precursor de aluminossilicato. Entretanto, para uso comercial a produção do geopolímero através de apenas uma etapa (*one-part*) que envolva somente a adição de água (*just add water*), da mesma maneira como no cimento Portland. (KOLOUSEK et al., 2007; KE et al., 2015; YE et al. 2016; YUN-MING et al., 2017 e PROVIS, 2018).

Liew et al., (2017) relatam que no processo de produção de geopolímeros bicomponente é necessário o preparo da solução ativadora alcalina (com 24 horas de antecedência), a justificativa é que o processo exotérmico da solubilização do metal alcalino, libera calor e para o uso na produção do geopolímero a solução deve estar em temperatura ambiente. Posteriormente é feita a homogeneização da solução com o aluminossilicato e um precursor (em muitos casos previamente calcinado). Turner e Collins (2013) mostram que nesse processo pode-se utilizar soluções simples como as de hidróxido de metal alcalino, ou compostas que além do hidróxido adiciona-se um silicato também de metal alcalino, nesse caso as soluções de hidróxido e silicato são homogeneizadas antes da mistura com o precursor (GONÇALVES, 2022). A Figura 9 mostra como é feito o processo de produção de geopolímero bicomponente.

Figura 9 – Processo de produção de geopolímero bicomponente.



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2022).

O processo mono componente, segundo Luukkonen et al., (2018) e Duxson e Provis (2008), é semelhante ao processo empregado na produção do cimento Portland e acontece pela homogeneização seca entre o precursor de aluminossilicato e o ativador alcalino sólidos (fonte de álcalis), com ou sem uma etapa de calcinação entre temperatura de 350 a 900°C (GONÇALVES, 2022). Após esse processo é feita a adição de água e a produção das pastas, argamassas e concretos. Liew et al., (2017) explicam que a calcinação do material envolve a transformação do precursor com acréscimo de hidróxidos na matriz de aluminossilicato, formando grupos funcionais reativos. Para se evitar a carbonatação por reação atmosférica, a mistura após ser calcinada, pulverizada deve ser mantida num recipiente selado (FENG, PROVIS E DEVENTER, 2012 e GONÇALVES, 2022). O ativador alcalino na forma sólida utilizado na síntese mono componente podem ser os hidróxidos, silicatos, carbonatos ou mesmo uma mistura desses (HAJIMOHAMMADI et al., 2017; FENG; PROVIS; DEVENTER, 2012; LIEW et al., 2017; GONÇALVES, 2022). A Figura 10 mostra de forma esquemática o processo de produção de geopolímero mono componente.

Figura 10 – Processo de produção de geopolímero mono componente.



Fonte: Adaptado de Luukkonen et al., (2018).

Ke et al., (2015) salientam que a dificuldade de se atingir a completa dissolução do aluminossilicato torna-se uma barreira para a produção de geopolímeros mono componente, sendo necessário uma alta alcalinidade para que essa etapa ocorra. Nos sistemas bicomponente a dissolução é facilmente atingida visto que a solução é extremamente alcalina. (GONÇALVES, 2022). Portanto no sistema mono componente a alcalinidade nem sempre é alcançada, fazendo com que a cinética da reação seja diminuída. Porém os autores indicam utilizar altos teores de álcalis para que possam ser lixiviados quando a água for adicionada. Mas, o excesso de álcalis

e água pode levar a eflorescências² (LUUKKONEN et al., 2018; GONÇALVES, 2022). Segundo Provis (2017) que sugere como solução a mitigação da eflorescência é controlar as condições de cura e/ou aditivos, ricos em Ca e Al, para diminuir os poros do material e consequente reduzir a mobilidade da umidade no material endurecido (GONÇALVES, 2022).

Zhang et al., (2014) sugerem o uso de hidróxido em substituição ao uso de silicato ou o acréscimo de escória, como técnicas que podem ser utilizadas para a síntese em altas temperaturas e mitigar a eflorescência (GONÇALVES, 2022).

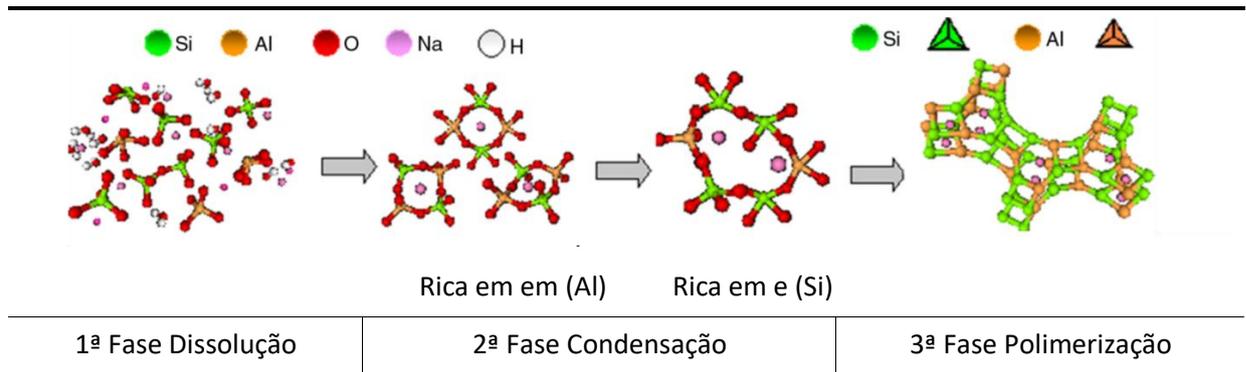
Existem diferentes formas para aplicação do método de síntese mono componente para produção do geopolímero, Liew et al., (2017) utilizaram o método bicomponente, para a produção de uma pasta geopolimérica submetida ao processo de cura para em seguida ser calcinada e pulverizada produzindo assim, um componente único, onde se adiciona água para produção do material final. Hajimohammadi, Provis e Van Deventer (2008) propõem uma síntese sem utilizar a etapa de calcinação, os autores propõem sintetizar o geopolímero pela mistura de sílica geotermal, aluminato de sódio e água (GONÇALVES, 2022).

Existem três fases da reação de geopolimerização ou de ativação alcalina na síntese, como mono componente e bicomponente. Essas fases, ocorrem em temperatura ambiente mostrando a dissolução (primeira fase), onde os íons alcalinos provenientes do ativador quebram as ligações Si-O-Si e Si-O-Al do material precursor conforme mostrado na Figura 9. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO E FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015); (TORRES-CARRASCO E PORTAS, 2017). Na segunda fase (condensação) devido ao acúmulo de espécies iônica, existe o contato entre os produtos quebrados, assim monômeros de sílica interagem com dímeros, que reagem com outros monômeros, formando uma cadeia polimérica.

Existe uma controvérsia, segundo Provis (2006) as três etapas, dissolução, condensação e polimerização, acontecem de forma simultânea, conforme mostra na Figura 11.

² Depósitos cristalinos decorrente da migração e posterior evaporação de soluções aquosas salinizadas.

Figura 11– Fases do processo de geopolimerização.



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

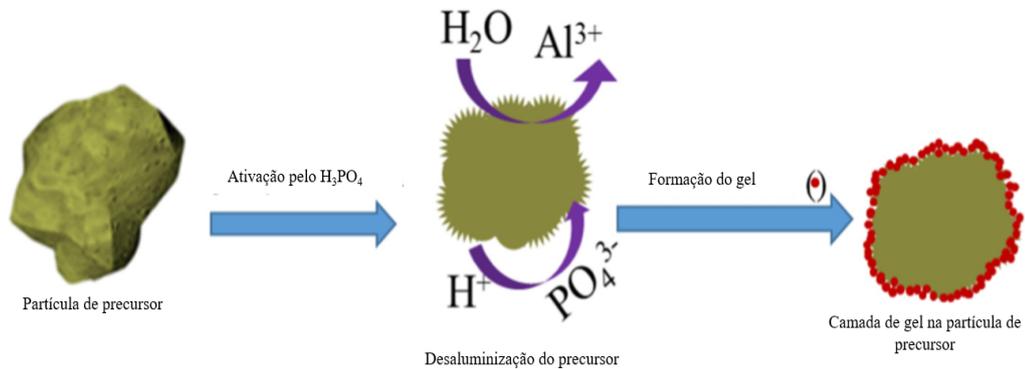
Os aluminatos participam do processo substituindo os tetraedros de silício. A organização resultante possui déficit de carga de -5 para o Al e -4 para o Si, assim os cátions de Na^+ , K^+ e Ca^{++} se matem nas cavidades da estrutura equilibrando as cargas. Na terceira etapa (polimerização) é observado a presença do gel N-A-S-H, onde são encontrados tetraedros de silício e alumínio distribuídos aleatoriamente com comprimento similar à de cadeias de polímeros. Essas cadeias se cruzam e formam uma estrutura tridimensional. As cavidades, provenientes da reticulação das cadeias acomodam cátions alcalinos, que compensam a carga gerada pela substituição de uma unidade de sílico por uma unidade de alumínio (GONÇALVES, 2022).

3.7 Síntese de geopolímeros de base ácida

Os geopolímeros ativados por base ácida são produzidos de modo geral utilizando-se o metacaulim em pó e ácido fosfórico na forma de um líquido viscoso. Por analogia ao sistema alcalino, pode-se considerar estes como geopolímeros bicomponentes (GONÇALVES, 2022).

O processo de geopolimerização por ativação ácida, conforme ilustrado na Figura 10, está ligado a reação do Al-O, presente no material precursor com o PO_4^{3-} proveniente do ácido fosfórico (CAO et al., 2005). Na Figura 12 é apresentado o diagrama esquemático de geopolimerização por ativação ácida.

Figura 12 – Diagrama esquemático da reação de geopolimerização por ativação ácida.



Fonte: adaptado de Lin et al., (2021).

A primeira etapa é a desaluminização do material precursor, essa fase quando desenvolvida em temperatura ambiente dura cerca de 4 dias. A segunda etapa as unidades de S-O- começam a reagir com o metacaulim (foi desaluminizado na etapa anterior) e com os tetraedros de PO_4 originários do ácido fosfórico. Essa etapa envolve tanto a policondensação do Al^{+3} , do Si-O⁻ e do PO_4^{-3} quanto a hidratação da sílica não reagida. Em condições ambientes esta etapa pode levar de 4 a 11 dias. Esse processo avança ao longo da terceira etapa sendo criadas as ligações do tipo Si-O-P que vão compor a rede tetraédrica amorfa. Nesse momento podem surgir fases cristalinas como o $AlPO_4$, provenientes da reação entre os íons de alumínio que foram lixiviados e íons de PO_4^{-3} . No final do processo (que pode durar de 16 a 21 dias em condições ambientes de cura) tem-se um compósito geopolimérico com uma complexa estrutura que conta com sílica gel, e redes de Al-O-P e Si-O-T, onde T pode ser uma unidade Al, Si ou P (ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2020; ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2019; LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016; MATHIVET et al., 2019; GONÇALVES, 2022).

3.8 Emprego de resíduos industriais na produção de geopolímeros

Recentemente muitas pesquisas estão sendo realizadas a respeito da adição de resíduos industriais como materiais precursores para aglomerantes ativados alcalinamente. Os materiais residuais mais empregados nas pesquisas são a cinza volante e a escória. Porém, precursores como a cinza volante e a escória tendem a ser materiais limitados, pois a redução de cinzas volantes é usada como fonte de energia alternativa visando uma menor emissão de CO_2

considerando a tendência de redução das cinzas volantes devido ao uso de fontes de energia alternativa com menor emissão de CO₂ na atmosfera e a dependência da geração da escória na extração de minérios (PACHECO-TORGAL et al., 2014). A busca por novos precursores para a formação de aglomerantes ativados alcalinamente tem uma grande importância. A literatura apresenta o uso de diversos resíduos como, por exemplo, cinza de fundo da combustão do carvão, resíduos de mineração, resíduos cerâmicos, resíduos de demolição, resíduos da agroindústria e resíduos de origem química ou industrial (MENDONÇA, 2020).

Segundo Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014) investigaram a durabilidade e as características microestruturais de concretos geopoliméricos formados à base de cinzas de fundo oriundo da combustão de carvão. Segundo os autores os resultados mostraram que as cinzas são adequadas e viáveis para produzir um concreto sem cimento, durável e que alcance máxima resistência à compressão (25,83 MPa) é obtida para uma porcentagem em peso de Na₂O e SiO₂ igual a 12 e 8, respectivamente. Além disso, a relação de átomos Si/Al e Si/Na para uma microestrutura compacta foi entre 3,5 e 4 para a primeira relação e próxima de 0,5 para a última (MENDONÇA, 2020). Xie e Ozbakkaloglu (2015) avaliaram a produção de concreto geopoliméricos composto por sistemas simples e sistemas binários formados com cinza volante e cinza de fundo da combustão de carvão. Os autores notaram um maior grau de geopolimerização em relação aos concretos geopoliméricos compostos por cinza de fundo da combustão de carvão do que para os concretos geopoliméricos composto por cinza volante (MENDONÇA, 2020).

Nos compostos pela mistura de cinza volante e cinza de fundo, as propriedades como trabalhabilidade, homogeneidade e densidade microestrutural, assim como, para a resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade foram bem mais avaliadas do que para os sistemas com uma maior relação de cinza volante e cinza de fundo da combustão do carvão. Esse comportamento está relacionado à maior geopolimerização da cinza volante (MENDONÇA, 2020). O resíduo de mineração, Ahmari e Zhang (2012) relataram que existe viabilidade de aplicação na produção de tijolos formados a partir de uma matriz geopolimérica, desde que as condições adequadas em relação a concentração de NaOH, teor de água inicial, pressão de formação e temperatura de cura. Em relação à durabilidade e o potencial da matriz geopolimérica para imobilização desses resíduos, Ahmari e Zhang (2013a) apresentaram resultados que mostram que apesar das amostras geopoliméricas com incorporação do resíduo

de mineração perderem a resistência em ambientes ácidos, a perda de massa e a absorção de água foram em menor grau, quando comparado com uma matriz aglomerante à base de cimento Portland. Este comportamento está relacionado à dissolução dos géis geopoliméricos. Além disso, os metais pesados foram eficientemente imobilizados na matriz geopolimérica, o que significa que os metais pesados presentes no resíduo de mineração foram incorporados na rede geopolimérica. A fim de melhorar a durabilidade dos tijolos de matriz geopolimérica com incorporação de resíduos de mineração, Ahmari e Zhang (2013b) empregaram na matriz um resíduo em pó com origem na indústria do cimento. Os resultados mostraram uma melhora na durabilidade dos tijolos, no entanto, a absorção de água foi maior devido à presença do Ca presente no novo resíduo adicionado.

Em relação aos resíduos cerâmicos, os resultados obtidos por Sun et al., (2013) mostraram que os resíduos cerâmicos são promissores para a produção de geopolímeros quando estes são ricos em sílica e alumínio e são fáceis de moer. Os autores obtiveram uma matriz geopolimérica com uma resistência máxima de 71,1 MPa e de favorável estabilidade térmica exibindo uma resistência à compressão de 75,6 MPa após uma exposição térmica à 1000°C (REIG et al., 2013). Um estudo sobre a aplicação de resíduos cerâmicos na confecção de geopolímeros, os autores avaliaram o comportamento de pastas e argamassas geopoliméricas à base de resíduos de tijolos de cerâmica vermelha. As amostras curadas 7 dias à 65°C apresentaram resistências à compressão próximas de 30 MPa. Além disso, esses valores foram melhorados por uma otimização do tipo e da concentração do ativador alcalino, obtendo uma resistência à compressão máxima de 50 MPa. Estudos direcionados para o emprego de resíduos de demolição também são bastantes relevantes nas pesquisas de geopolímeros.

Segundo Payá et al., (2012), o emprego de resíduos de demolição na produção de geopolímeros é uma alternativa viável, principalmente aqueles que apresentam em sua composição fases hidratadas e carbonatadas do cimento Portland, uma vez que, a carbonatação promove em partes a transformação destas fases em fases amorfas. Em vista disto, a destinação destes materiais como matéria-prima para ativação alcalina com adição de hidróxido e silicato de sódio possibilita a produção de geopolímeros com resistências mecânicas na ordem de 14 MPa quando curados a 65 °C durante 3 dias (PAYÁ et al., 2012). Vásquez et al., (2016) usaram como precursores o resíduo de demolição, o metacaulim e o cimento Portland para produzir geopolímeros híbridos e binários. No caso de geopolímeros simples com 100% de resíduo de

demolição, a máxima resistência à compressão obtida foi de 25 MPa e para geopolímeros híbridos compostos por resíduo de demolição mais cimento Portland (30% em peso, em relação ao resíduo de demolição) a máxima resistência obtida foi de 33 MPa com 28 dias de cura em temperatura ambiente. A resistência à compressão foi significativamente maior para sistemas binários compostos pelo resíduo de demolição e metacaulim (10% em peso, em relação ao resíduo de demolição) cuja a resistência obtida foi de 46,4 MPa aos 28 dias em temperatura ambiente. Os autores, concluíram que ao adicionar metacaulim e cimento Portland no sistema mais fases cristalinas presentes no resíduo de demolição de concreto foram dissolvidas, contribuindo com a reação de geopolimerização e, portanto, melhorando as propriedades dos geopolímeros (MENDONÇA, 2020).

No estudo realizado por Kommitsas et al., (2007) foi feita uma comparação entre o grau de geopolimerização de resíduos de demolição de concretos e resíduos cerâmicos como telhas e tijolos. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os resíduos de telhas e tijolos foram mais geopolimerizados em relação aos resíduos de concreto, alcançando resistência à compressão de 49,5; 57,8 e 13 MPa. O comportamento se justifica pelo fato que os resíduos de telhas e tijolos apresentarem um maior teor de silício e alumínio e um menor teor de óxido de cálcio. Muitos resíduos de origem da agroindústria são empregados como matéria para aglomerantes ativados alcalinamente, mas a cinza da casca de arroz é a mais estudada como um precursor de geopolímeros (PAYÁ et al., 2015 e MENDONÇA, 2020).

Segundo He et al., (2013) a produção de geopolímeros à base de cinza de casca de arroz e resíduo de refinaria são alternativas significantes que geram impactos ambientais e econômicos para a construção, já que os geopolímeros à base desses dois materiais, de acordo com os resultados obtidos pela pesquisa dos próprios autores, podem alcançar resistência à compressão de até 20,5 MPa, quando comparado à base de cimento Portland (MENDONÇA, 2020).

Segundo Nimwinya et al., (2016) avaliaram a viabilidade de produção de um geopolímero binário a partir de dois resíduos: a cinza da casca de arroz e o lodo do tratamento de água calcinado. Segundo os autores, para uma relação ótima $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 4,9 e 5,9 em condições de cura à temperatura ambiente seria de 60°C, os geopolímeros apresentaram a resistência à compressão mínima exigida para o cimento Portland de 19 MPa. Portanto foi

concluído que os dois resíduos que seriam normalmente descartados em um aterro podem ser usados adequadamente e de maneira sustentável para a produção de geopolímeros, assim como a cinza da casca de arroz, outros autores apresentaram resultados semelhantes para a produção de geopolímeros com a utilização de diversos resíduos agroindustriais (MOHD SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015; CASTALDELLI et al., 2016; NOOR-UL-AMIN et al., 2016 e MENDONÇA, 2020).

Já em relação aos resíduos de origem química ou petroquímica, Tashima et al., (2012) apresentaram resultados acerca da utilização de resíduo de catalisador de petróleo no qual mostraram a viabilidade da produção de geopolímero à base deste resíduo. Segundo os autores as argamassas geopoliméricas à base do resíduo quando curadas a 65°C em apenas 3 dias mostram uma resistência a compressão próxima de 68 MPa. Com a finalidade de otimizar as propriedades mecânicas e microestruturais desta matriz geopolimérica, Tashima et al., (2013) verificaram que a relação massa de água/massa de resíduo é igual a 0,4 proporciona à matriz uma resistência a compressão de 80 MPa. Acerca da viabilidade do uso deste resíduo como precursor para geopolímeros (MENDONÇA, 2020). Rodríguez et al., (2013), de acordo com as análises de características estruturais de pastas geopoliméricas à base de resíduo de catalisador de petróleo, afirmam também a viabilidade do uso deste resíduo como um precursor para a produção de matrizes ativadas alcalinamente (MENDONÇA, 2020).

3.9 Ardósia

A ardósia é uma rocha metamórfica, de derivação sedimentar que desenvolve planos preferenciais de partição designados de clivagem ardosiana. Essa clivagem é criada pelas pressões mecânicas, por recristalização mineralógica ou por rotação dos cristais, possuindo escamas de mica, quartzo, óxido de titânio, clorita e outros. Apresenta propriedades físicas como clivagem preferencial, alta resistência mecânica, baixa porosidade, dureza média, além de ser constituída de minerais resistentes, o que faz com que seu uso possa ser amplo na construção civil, como em coberturas e revestimentos de paredes e pisos. Além das vantagens estéticas proporcionadas pela ardósia, como a possibilidade de uso tanto na face polida quanto natural, a mesma ainda apresenta as vantagens como durabilidade e facilidade de manutenção e limpeza, assegurando grande confiabilidade. De modo geral, as ardósias resultam de sedimentos bem finos, tendo como principais compostos a mica branca, quartzo, clorita verde

claro e grafita opaca, conforme apresentado na Tabela 2. Além deles, é possível a ocorrência de carbonatos, turmalina, titanita, rutilo, feldspato, óxidos de ferro e pirita (GROSSI SAD et al., 1998). Segundo Campos et al., (2004), a composição mineralógica das ardósias inclui: quartzo, filosilicatos e illita. Uma pequena parcela de outros minerais também pode ser encontrada como óxidos de ferro e sulfetos e carbonatos.

Tabela 2- Composição química média (porcentagem em peso das ardósias da Província de Ardósias do Estado de Minas Gerais.

Minerais (%)	Ardósia Negra	Ardósia Cinza	Ardósia Verde
Quartzo	24-26	26-30	30-32
Mica Branca	31-33	32-34	34-36
Clorita	20-23	18-20	18-20
Feldspato	12-15	12-15	14-15
Carbonato	3-5	2-3	0,5-1
Óxido de Ferro	2-3	2-3	2-3
Material Carbonoso	0,5-1	0,2-0,6	<0,1

Fonte: Adaptado de Filho et al., 2003.

No Brasil, o estado de Minas Gerais é o maior centro de extração e beneficiamento de ardósia, possuindo uma região produtora focada que compreende uma área de 7000 km² e que é designada como “Província de Ardósia de Minas Gerais”. Os principais municípios mineradores estão situados no centro do estado a uma distância de aproximadamente 150 km da capital, abrangendo totalmente o município de Papagaio e parcialmente os municípios de Caetanópolis, Felixlândia, Pompéu, Paraopeba (Figura 13), Curvelo, Martinho Campos (Figura 14) e Leandro Ferreira. Os materiais extraídos são beneficiados e comercializados nos mercados interno e externo (MPM SLATE, 202).

Figura 13 – Pedreira em Papagaios-Minas Gerais.



Fonte: Página Ardósia Nacional.

Figura 14 – Pedreira em Martinho Campos- Minas Gerais.



Fonte: Página Altivo Pedras.

A extração dos blocos de ardósia com disco diamantado e água para refrigeração gera grande quantidade de rejeito em virtude da baixa recuperação de placas com aproveitamento industrial inferior a 15% do volume extraído. A falta de pesquisas, estudos, tecnologias e planejamentos geológicos vêm agravando esse quadro e contribuindo para acentuar os problemas ambientais. Em contrapartida algumas pesquisas tem utilizado ardósia na produção de materiais cimentícios e contribuindo para redução do impacto ambiental. Os minerais veem sendo empregados em concretos com o objetivo de melhorar suas propriedades contribuindo para menor porosidade, maior resistência mecânica, proporcionando um concreto de baixa permeabilidade, assegurando às estruturas proteção contra agentes agressivos. Segundo Santos et al., (2008) a utilização de rejeito de ardósia em porcentagens de até 15% é favorável, podendo aumentar a resistência da argamassa.

3.10 Efeito de ativadores, aditivos e água na composição de geopolímeros

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfais, parcialmente amorfais ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO et al., 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de Al_3^+ e Si_4^+ para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASAK et al., 2014; MENDONÇA, 2020). O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de Si_4^+ e Al_3^+ nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo AlO_4^- é responsável pelo balanceamento de carga Na^+ e/ou K^+). O excesso de ativador pode formar

carbonato de sódio em contato com o ar (KOMMITSAS et al., 2007). O próprio pesquisador acredita que o tamanho do cátion também interfere no sistema; quanto maior o tamanho do cátion maior a formação de oligômeros. O cátion de Na^+ , é menor que o cátion de K^+ , o que se conclui que o K^+ produz maior grau de condensação.

No entanto, nos estudos de DUXSON et al., (2006), o mesmo descreve que não foi observado qualquer mudança ao trocar de cátion e concorda que o K^+ , por ser maior, tem tendência de formar mais oligômeros; em contrapartida, o Na^+ , por ser menor, é capaz de migrar através da rede do gel úmido. A microsílca é um aditivo que pode ser incorporado em geopolímeros. Ela é um subproduto oriundo das indústrias de produção de silício metálico ou de ligas de ferrosilício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em fornos elétricos a arco voltaico. Pelo aquecimento das matérias-primas utilizadas na produção desses materiais, ocorrem reações químicas e se tem como uma das consequências a produção de vapor SiO_2 como uma “fumaça” de sílica. Essa “fumaça” oxida e condensa, em zonas de baixa temperatura, partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa. Essas partículas são removidas por filtração dos gases de exaustão em filtros manga, com diâmetro médio da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ e superfície específica da ordem de $20.000 \text{ m}^2 / \text{kg}$ a $25.000 \text{ m}^2 / \text{kg}$ (KOMMITSAS et al., 2007; MENDONÇA, 2020).

A incorporação de microsílca na formação de geopolímero mantém a razão de Si/Al nas sínteses e também acelera a reação de geopolimerização dos silicoaluminatos com solução alcalina. (WAN, et al., 2017). A reação da microsílca nas condições de ativação alcalina pode incorporar uma maior concentração de Si nos géis. Isto, pode ser evidenciado devido as propriedades ultrafinas das microsílicas, e por isso, elas vão se apresentar mais reativas, devido ser mais finas em comparação aos aluminossilicatos mais comuns (YANG, 2014 e MENDONÇA, 2020).

Durante a síntese dos geopolímeros, a água desempenha importante papel, participando da dissolução da hidrólise e nas reações de policondensação fornecendo o meio adequado para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do Al_3^+ e de compostos de Si_4^+ . A alta proporção de líquido /sólido poderia acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de Si_4^+ e Al_3^+ , mas pode dificultar a etapa da policondensação (ZHIHUA et al., 2013 e MENDONÇA).

No processo de geopolimerização a água confere plasticidade à mistura sendo essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação. Mas o excesso de água interfere na reação de geopolimerização, dificultando o processo de cura e também na resistência mecânica. Entretanto quando o teor de água é elevado existe a tendência de formação de cristais maiores diminuindo a área de superfície específica e levando a diminuição da resistência do material sintetizado (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2014 e MENDONÇA, 2020).

3.11 Influência da granulometria e da cura no processo de geopolimerização

A influência da granulometria é fundamental para a extensão da dissolução de aluminossilicato (KOMMITSAS et al., 2007). Se as partículas forem grandes, como a reação de geopolimerização é um processo relativamente rápido, ao receberem a solução ativadora imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, em seguida o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “filler”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação. Se a matéria-prima estiver com partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material (SANTA et al., 2016). A distribuição granulométrica influenciará principalmente no empacotamento e na distribuição das partículas que irão reagir com os ativadores ou servirão de material particulado que preencherá vazios intersticiais. Mesmo o material pozolânico que não reagiu pode ter a função de filler (KOMMITSAS et al., 2007). A temperatura de cura é outro fator importante para ser analisado no processo de geopolimerização. Para Hardjito et al., (2007), a cura acelerada aumenta a resistência mecânica, isso porque a energia necessária para dissolução de cinzas é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO et al., 2007). No entanto, uma elevada concentração de hidróxido de sódio, faz com que ocorra um aumento elevado na temperatura, ocorrendo uma maior polimerização, mas por sua vez, as amostras perdem rápida umidade, interferindo diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros.

Arioz et al., (2014) estudou diferentes temperaturas de cura para produção de geopolímeros, os autores notaram que com um aumento de temperatura, ocorre um aumento na resistência mecânica. Práticas de cura adequada são importantes para alcançar desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo. A temperatura ideal de cura para o máximo de resistência à compressão obtida, é de 85°C, por um período de 4 a 72 horas (THAKUR et al., 2009). Para Hardjito et al., (2005) a temperatura preferencial deve estar entre 30 e 90 °C de 6 - 96 horas. PALOMO et al., (1999) obteve 40 MPa com cinzas volantes ativadas por 2 horas a 85 °C. O tempo de cura é de importância fundamental para definir a colocação, transporte e adensamento dos materiais cimentícios (PINTO, 2004; MENDONÇA, 2020).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Descrição geral do trabalho

A metodologia proposta visa avaliar o potencial comportamento das argamassas geopoliméricas, produzidas utilizando o componente *two-parts* com os ativadores alcalino e ácido, com o objetivo de atender as propriedades mecânicas do cimento Portland tipo CP-II. Isso implica na implementação de materiais de segunda geração na indústria da construção civil, bem como no reaproveitamento do resíduo de mineração gerado pelo processo de extração e corte da ardósia, promovendo uma prática construtiva sustentável.

As amostras foram submetidas a caracterizações físico-químicas e mecânicas, incluindo Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise granulométrica por peneiramento a úmido e por difração a laser, teste de Vicat e resistência à compressão. O resíduo de extração de pó de ardósia apresentou composições químicas relevantes para seu uso como precursor na formação de geopolímeros, com uma razão mássica de sílica e alumina satisfatória de 3:1.

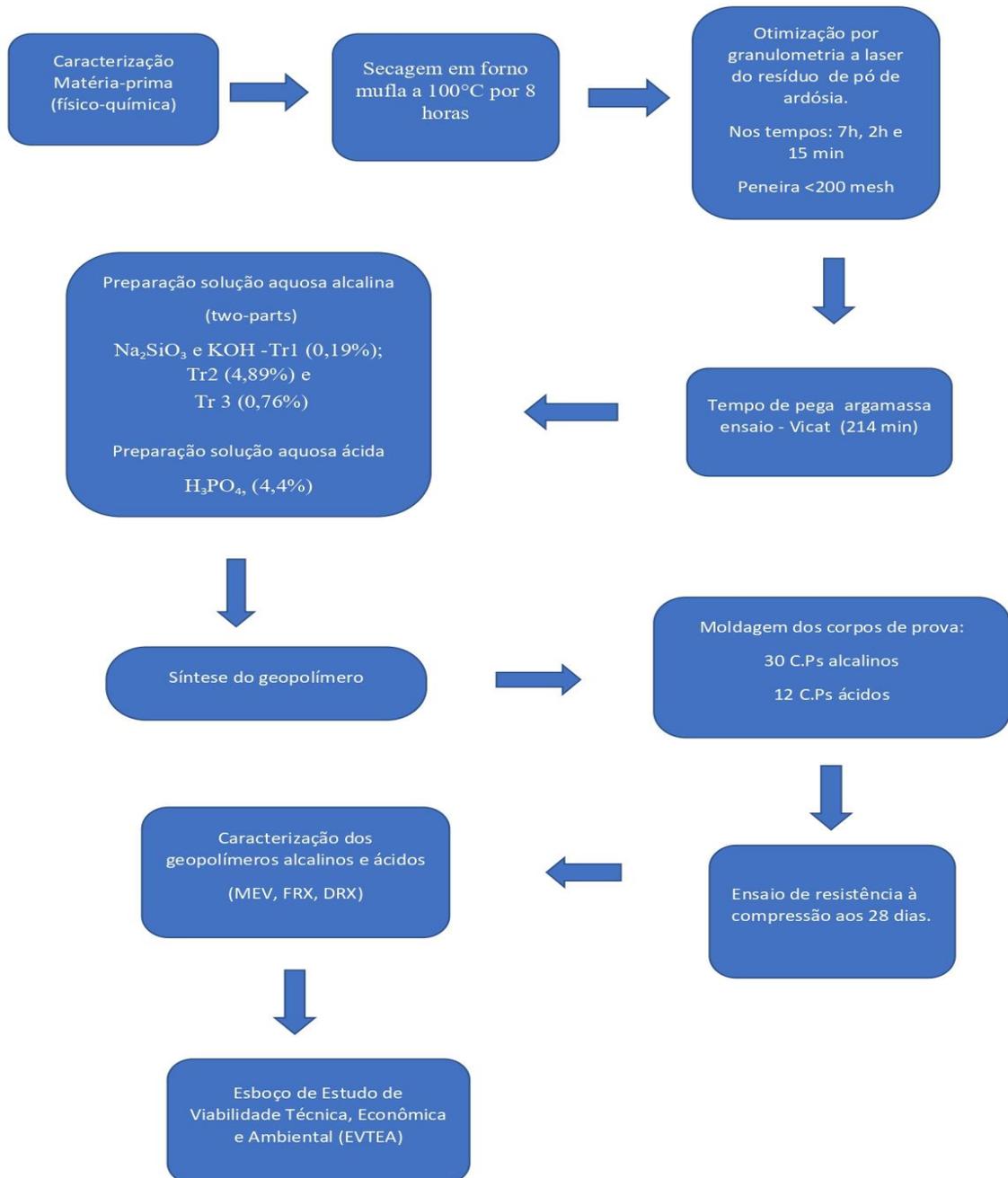
Os corpos de prova alcalinos foram produzidos com três traços diferentes, mantendo constantes as proporções dos precursores e variando as concentrações dos ativadores (silicato de sódio e hidróxido de potássio). Por sua vez, os corpos de prova ácidos foram elaborados em três traços distintos de concentração do ativador ácido fosfórico (grau alimentício 85%). Posteriormente, os corpos de prova foram caracterizados por meio das técnicas mencionadas e da resistência à compressão.

Os valores de resistência mecânica obtidos foram satisfatórios para a aplicação em alvenaria não estrutural. O resíduo estudado demonstrou potencial para ser aplicado como argamassa em estruturas auxiliares para fabricação de infraestrutura, saneamento urbano, estruturas auxiliares de pavimentação e em construções steel frame, utilizando a técnica de geopolimerização.

Os ensaios foram conduzidos nos laboratórios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), nos Campus I e II, seguindo procedimentos específicos de cada laboratório e normas pertinentes. Na ausência de normatização específica

para geopolímeros, foram seguidas as indicações da literatura e normatização para o cimento Portland. O fluxograma das etapas de execução do trabalho é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma das etapas de execução do trabalho



Fonte: Próprio autor.

As análises mecânicas foram realizadas em quintuplicatas com repetição (n=30) para mistura alcalina e em quatruplicata (n=12) para mistura ácida. Para acompanhamento do

experimento foram obtidos os valores médios e os desvios padrão com intervalo de confiança estatística de 68%, ou seja, de um desvio padrão de cada lado da média da distribuição amostral.

4.2 Matérias-primas

O resíduo de mineração utilizado foi o pó de ardósia gerado durante o processo de extração e corte da ardósia, apresentando uma cor cinza. A amostra de pó de ardósia foi doada pela empresa Ardósia Nacional situada na cidade de Pompéu, Minas Gerais. Os ativadores responsáveis pela ocorrência da reação de geopolimerização e a criação da rede tetraédrica foram usados o silicato de sódio alcalino do tipo C-122, com 14,8% de Na₂O (fornecido pela empresa Inovações Ltda.) e a solução residual de hidróxido de potássio - KOH (produzido pela empresa Katrium Indústria Química Ltda e cedido pela empresa Inovações Ltda.) e o ácido fosfórico H₃PO₄ grau alimentício com concentração de 85% (cedido pela empresa Inovações Ltda.).

4.3 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova geopoliméricos foram processados utilizando a metodologia de simples mistura de dois componentes: uma fase líquida formada por uma solução aquosa como precursor de cura e uma fase sólida chamada de álcali-ativação, que no caso deste estudo foi o resíduo da extração de pó de ardósia. O traço das argamassas geopoliméricas foram determinados levando em consideração as proporções sugeridas pela revisão bibliográfica sendo previstos traços para ativação alcalina e ácida.

O resíduo de mineração de pó de ardósia *in natura* foi levado ao forno mufla por 8 horas na temperatura de 100°C, para eliminar a água e a umidade presente nas partículas. Posteriormente foi feita a moagem de pó de ardósia no moinho para minério tipo Bond, modelo SL-36/21, 740 W com 98 esferas de aço. A moagem foi realizada com o pó de ardósia totalmente seco e sem umidade, em rotação média de 60 Rpm, no tempo de 7 horas, 2 horas e 15 minutos. A realização deste ensaio foi para promover a sucessiva colisão de esferas, que são responsáveis pela quebra progressiva do material reduzindo-o em partículas menores antes de ser submetido à reação de geopolimerização.

Após a moagem realizada no moinho de bolas para minério tipo Bond, foi realizado o ensaio de granulometria por peneiramento a úmido de acordo com a ABNT NBR 7181:2016- Solo análise granulométrica, na peneira de 200 mesh com abertura de 0,075mm. O ensaio de granulometria tem como objetivo calcular as porcentagens de cada uma das frações (argila, silte e areia), gerando uma curva granulométrica com os valores acumulados. O resultado obtido foi 100% de material passante para o tempo de moagem de 7 horas, 2 horas e 15 minutos. Em seguida foi realizado o teste de Difração de tamanho de partículas a laser utilizando o CILAS 1090® para medir a distribuição granulométrica do resíduo de pó de ardósia. A medição foi feita em meio aquoso com valor de obscuridade de aproximadamente 13% utilizando 60 segundos de ultrassom e no modelo Fraunhofer. Posteriormente, foi realizado o ensaio de Vicat de acordo com a ABNT NBR 16607:2018 - Determinação dos tempos de pega, para determinar os tempos de pega da argamassa geopolimérica.

Na ativação alcalina foram produzidas argamassas geopoliméricas nas dimensões de 2,5x5cm, com 3 traços, com as mesmas proporções de precursor e diferentes concentrações dos ativadores silicato de sódio e hidróxido de potássio em concentração alcalina: alta (19,27%) traço 1, intermediária (4,89%) traço 2 e baixa (076%) traço 3, em percentual m/m respectivamente. No total foram moldados 30 corpos de prova e consideradas as relações para a ativação alcalina *two-parts* como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Traços propostos para misturas geopoliméricas (m/m) seca produzidas por ativação alcalina com temperatura de cura ambiente (+/- 27°C) por 12h.

Traços (concentração alcalina em %)	Pó de ardósia (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de potássio (g)	Água (g)
1 (19,27)	64,00	4,10	11,18	20,40
2 (4,89)	64,00	1,20	2,09	16,92
3 (0,76)	64,00	0,17	0,32	17,74

Fonte: Próprio autor.

Foi utilizada a metodologia empregando uma fase sólida e uma fase líquida, com razão sílica/alumina de 3:1. A fase sólida foi composta pelo seguinte componente: resíduo de extração de pó de ardósia e a fase líquida foi composta por silicato de sódio e hidróxido de potássio. Inicialmente, pesou-se o componente da fase sólida em balança de precisão e foi reservado num recipiente para batedeira de uso culinário. Paralelamente, os componentes da fase líquida foram pesados na mesma balança, com o auxílio de uma pipeta graduada e um béquer de vidro de 50 ml. Em seguida, foi adicionado 7% de água ao silicato de sódio e ao hidróxido de potássio,

ambos em béqueres distintos, até atingirem a diluição desejada. Posteriormente, a fase líquida foi incorporada à fase sólida com o auxílio de uma espátula, e o restante da água nas concentrações selecionadas (m/m). A mistura foi conduzida por aproximadamente 20 minutos, utilizando uma batedeira de uso culinário em velocidade máxima, apresentando consistência de concreto seco ou sem abatimento (*no-slump*) típica de pasta geopolimérica, conforme ilustrado na Figura 16.

A geopolimerização acontece quando o ativador alcalino se quebra em íons de OH^- e cátions de Na^+ ou K^+ a hidroxila age como catalisador da geopolimerização e os cátions se inserem nas cavidades da rede, balanceando as cargas negativas (SANTA, 2016). O uso de silicatos na produção de ativadores mistos pode colaborar aumentando a velocidade de nucleação. (XU; VAN DEVENTER, 2003 e GONÇALVES, 2022).

Figura 16- Mistura do geopolímero alcalino



Fonte: Próprio autor.

Após realizadas as misturas, foram fabricados os corpos de prova cilíndricos segundo as dimensões estabelecidas pela norma ABNT NBR 16697:2018 para o cimento Portland CP-II, nas dimensões de 2,5x5cm e adensadas para diminuir o número de vazios, bolhas de ar e excesso de água, conforme apresentando na Figura 17. A cura foi realizada em temperatura ambiente em torno de 27 °C por 12 h.

Figura 17- Moldagem dos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor.

As amostras produzidas, foram identificadas e protegidas por um período de 24 horas por uma placa de vidro, afim de evitar a carbonatação com a atmosfera, conforme apresentado na Figura 18. Após esse período os corpos de prova foram desmoldados, acondicionados e protegidos dentro de uma caixa organizadora de plástico em temperatura ambiente até a idade de rompimento.

Figura 18- Desmoldagem e acondicionamento dos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor.

Na ativação ácida, foram produzidas argamassas geopoliméricas nas dimensões de 2,5x5cm, utilizando o precursor de pó de ardósia em concentração de ativador ácido fosfórico (grau alimentício 85%), baixa (14,87%) traço 1, intermediária (26,16%) traço 2 e alta (29,84%) traço 3, em percentual m/m respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4. No total foram moldados 12 corpos de prova.

Tabela 4- Traços propostos para misturas geopoliméricas (m/m) produzidas por ativação ácida com temperatura de cura Ambiente (+/- 27°C) por 12h.

Traços	Pó de ardósia (g)	Ácido fosfórico (g)	Água (g)	Concentração ácida (%)
1	94,00	6,84	46,00	14,87 (baixa)
2	94,00	6,84	26,15	26,16 (interm.)
3	94,00	6,84	22,92	29,84 (alta)

Fonte: Próprio autor.

O precursor do resíduo de pó de ardósia e o ativador ácido fosfórico foram pesados em balança de precisão analítica modelo e foi reservado num recipiente para batedeira de uso culinário na quantidade de 94,00g para os 3 traços. Paralelamente, foram pesadas na mesma balança a água nas respectivas proporções, com o auxílio de um béquer de vidro de 500ml. Logo em seguida, o ativador ácido foi adicionado na água e misturado ao pó de ardósia, com o auxílio de uma batedeira de uso culinário em velocidade máxima por aproximadamente 20 minutos.

Após realizadas as misturas, foram fabricados os corpos de prova cilíndricos segundo as dimensões estabelecidas pela norma ABNT NBR 16697:2018 para o cimento Portland CP-II, com 2,5x5cm e adensadas para diminuir o número de vazios, bolhas de ar e excesso de água. A cura foi realizada em temperatura ambiente em torno de 27 °C por 12 h. As amostras produzidas, foram identificadas e protegidas por um período de 24 horas por uma placa de vidro, afim de evitar a carbonatação com a atmosfera. Após esse prazo elas foram desmoldadas, acondicionadas e protegidas dentro de uma caixa organizadora de plástico em temperatura ambiente até a idade de rompimento.

4.4 Caracterizações dos precursores para geopolimerização

Inicialmente foi realizada a caracterização das matérias-primas para avaliar as características dos materiais e verificar a possibilidade de serem submetidos a uma reação de geopolimerização. As análises realizadas nesta etapa foram:

- Fluorescência de Raios-X (FRX): Identificar a análise química do resíduo de extração de pó de ardósia. É imprescindível a determinação da razão entre os óxidos de silício e alumínio no resíduo para compreender as propriedades do geopolímero que será formado;
- Análise de Granulometria por peneiramento e Difração a laser: Para determinar as distribuições granulométricas do resíduo e avaliar se oferecem uma reatividade adequada;
- Difração de Raios-X (DRX): Para identificar as fases presentes no resíduo;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS): Para avaliar a morfologia e aspectos superficiais das amostras;

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), foi realizada em equipamento EDX-720 da Shimadzu®. O intervalo de varredura foi de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$, utilizando um alvo de cobre. Os ensaios foram realizados com as amostras em pó, após secas e moídas, foram preparadas em porta-amostras cobertos com Filme de Polipropileno TF-250 e analisadas em uma atmosfera a vácuo. O propósito do ensaio foi para identificar os elementos químicos presentes no resíduo.

A análise de Granulometria por peneiramento foi realizada com o resíduo a úmido de acordo com a NBR 7181:2016- Solo análise granulométrica, na peneira de 200 mesh com abertura de 0,075mm. O objetivo do ensaio é de separar partículas de tamanhos diferentes.

A análise de granulometria por Difração a Laser foi realizada com CILAS 1090® em meio aquoso, utilizando ultrassom por 60 segundos e o modelo Fraunhofer, para medir a distribuição granulométrica do resíduo de pó de ardósia, obtendo um valor de opacidade de aproximadamente 13%.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro da Shimadzu® modelo XRD 6000, o ângulo de varredura utilizado foi de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$, utilizando um alvo de cobre. O ensaio foi realizado para identificar as fases presentes nas amostras.

Foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV/EDS) de bancada, modelo Hitachi TM4000 II. As amostras em pó, após secas e moídas foram preparadas em porta-amostras cobertos com Filme de Polipropileno TF-250 e analisadas em uma atmosfera a vácuo. O propósito do ensaio foi para identificar e quantificar os óxidos presentes, revelando suas concentrações.

4.5 Caracterizações dos Corpos de Prova alcalinos e ácidos

Os corpos de prova das misturas alcalinas foram confeccionados com a utilização de 3 traços, mantendo constantes as proporções dos precursores e variando as concentrações dos ativadores, silicato de sódio e hidróxido de potássio, em meio alcalino. Por sua vez os corpos de prova ácidos foram produzidos em 3 traços distintos de concentração do ativador ácido fosfórico (grau alimentício 85%): baixa para o traço 1, intermediária para o traço 2 e alta para o traço 3, em percentual m/m respectivamente. Posteriormente foram caracterizados por meio das técnicas a seguir:

- Determinação dos Tempos de Pega Cimento Portland de acordo com ABNT NBR 16607:2018 para Cimento Portland (método Vicat): O aparelho Vicat é composto por um molde de tronco cônico preenchido com a pasta e uma agulha de 1 mm², aplicando uma pressão de 23,58 kg sobre 0,786 cm². As medições foram realizadas a cada 10 minutos para determinar os tempos de pega inicial e final, marcando a transição do estado plástico para o estado sólido.
- Resistência à Compressão: Para determinar a tensão máxima dos corpos de prova, após submetido ao esforço de compressão até sua ruptura. Visto que foram baseados em normas e procedimentos usuais para materiais cimentícios e que os geopolímeros não possuem normas técnicas em vigência;
- Fluorescência de Raios-X (FRX): Para identificar os elementos químicos presentes nas amostras após o processo de geopolimerização;
- Difração de Raios-X (DRX): Para identificar as fases presentes nas amostras após o processo de geopolimerização;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Para avaliar a morfologia e aspectos superficiais das amostras após a geopolimerização.

A determinação dos tempos de pega para as amostras alcalinas e ácidas foram realizados adaptada da norma ABNT NBR 16607:2018 para Cimento Portland (método Vicat). Os ensaios foram realizados com temperatura ambiente situada na faixa de 26 ± 2 °C. A pega e o endurecimento são dois aspectos do mesmo processo de hidratação do cimento, visto em períodos diferentes: a pega na primeira fase do processo e o endurecimento posteriormente. A partir de um certo tempo após a mistura, quando o processo de pega alcança determinado estágio, a pasta não é mais trabalhável, não admite operação de remistura.

Na Tabela 5 exemplifica a forma de apresentação dos dados experimentais obtidos, com os valores médios de tempo de início e final de pega, encontrados durante o ensaio pelo método de Vicat. Tal período de tempo constitui o prazo disponível para as operações de manuseio das argamassas e concretos, após o qual esses materiais devem permanecer em repouso, em sua posição definitiva, para permitir o desenvolvimento do endurecimento.

Tabela 5- Tempos de pega pelo ensaio de Vicat.

Tempos de pega do cimento geopolimérico		
Tipos de mistura	Valores médios do ensaio (min)	
Mistura alcalina	Início	Fim
Mistura ácida	Início	Fim

Fonte: Próprio autor.

O termo pega refere-se à solidificação das pastas geopoliméricas (ou de cimento). O início de pega marca o momento que a pasta se torna não trabalhável. Da mesma maneira, as operações como: lançamento, compactação e acabamento do concreto, tornam-se de difícil execução. O tempo que leva para solidificar completamente é denominado tempo de fim de pega, que não deve ser muito longo para evitar atrasos no processo de construção. A medida do tempo de pega é obtida utilizando o aparelho de Vicat formado por um tronco de cone, de altura 4 cm e diâmetro de 8 cm, e agulha de 1 mm de diâmetro, na qual a pasta de cimento de consistência normal é aplicada. A consistência normal é determinada com a sonda Tetmayer, de formado cilíndrico de diâmetro de 1 cm. A sonda é colocada sobre a pasta sem choque e sem velocidade inicial ao estacionar a 6 mm do fundo da forma obtemos a pasta de consistência normal. O tempo de início de pega é o tempo que decorre desde a mistura do cimento com a água até a agulha de Vicat aplicada sem choque e sem velocidade, estacionar a 1 mm do fundo. E o fim de pega é o tempo que decorre desde a mistura do cimento com a água até o momento

que a agulha, aplicada sobre a superfície da pasta, não deixa vestígios visíveis, conforme a Figura 19.

Figura 19- Ensaio de Vicat



Fonte: Próprio autor.

Os corpos de prova confeccionados como descrito na seção anterior, segundo dimensões estabelecidas pela norma ABNT NBR 16697:2018- Cimento Portland, foram caracterizados em ensaio de resistência à compressão, o que é fundamental para verificar a capacidade que o material consegue resistir as forças compressivas aplicadas. O material foi rompido no equipamento universal de ensaios Emic® DL30000N, com célula de carga Trd29.

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), foi realizada em equipamento EDX-720 da Shimadzu®. O intervalo de varredura foi de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$, utilizando um alvo de cobre. Os ensaios foram realizados com as amostras em pó, após o ensaio de resistência à compressão. As amostras foram moídas até se tornarem um pó fino com tamanho médio de partícula ($9,75 \mu\text{m}$). Após foram preparadas em porta-amostras cobertos com Filme de Polipropileno TF-250 e analisadas em uma atmosfera a vácuo. O propósito do ensaio foi para identificar os elementos químicos presentes durante o processo de geopolimerização.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro da Shimadzu® modelo XRD 6000. As amostras utilizadas foram retiradas dos 42 corpos de prova e moídas até se tornarem um pó fino com tamanho médio de partícula (9,75 μm). O ângulo de varredura utilizado foi de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$, utilizando um alvo de cobre. O intuito do ensaio foi para identificar as fases presentes nas amostras após o processo de geopolimerização;

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada no MEV de bancada modelo Hitachi TM4000 II. Foram realizados com os corpos de prova rompidos pelo ensaio de resistência à compressão com 28 dias de cura. Foi empregada uma tensão de 30kV, em filamento de Tungstênio. As imagens foram ampliadas em 2000, 1500 e 1200 vezes, o intuito do ensaio foi para avaliar a morfologia de fratura e a formação entre a fase gel e os demais reagentes após a geopolimerização.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As amostras foram após peneiradas analisadas por Fluorescência de Raios-X apresentando como resultado qualitativo dos elementos químicos presentes, na seguinte sequência das ocorrências: Si, Al, Fe, K, Ca, Ti, Mn, Zr, V, Sr, Rh, Zn, Cu e Y; os teores dos óxidos presentes na amostra é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado quantitativo dos óxidos presente no resíduo de pó de ardósia.

Óxidos	Percentual (%) em massa (desvio padrão)
SiO ₂	60,66 ± (0,30)
Al ₂ O ₃	16,54 ± (0,51)
Fe ₂ O ₃	13,63 ± (0,02)
K ₂ O	5,26 ± (0,02)
CaO	1,91 ± (0,01)
TiO ₂	1,48 ± (0,01)
MnO	0,23 ± (0,01)
ZrO ₂	0,07 ± (0,01)
V ₂ O ₅	0,06 ± (0,01)
SrO	0,04 ± (0,01)
Rb ₂ O	0,04 ± (0,01)
ZnO	0,03 ± (0,01)
CuO	0,03 ± (0,01)
Y ₂ O ₃	0,02 ± (0,01)

Fonte: Próprio autor.

Estes resultados confirmam a literatura demonstrando que os principais constituintes presentes nos resíduos de ardósias são: quartzo, clinocloro, moscovita, albita e ortoclásio, A sílica é o constituinte majoritário do resíduo representando cerca de 60,66% em massa da amostra, com menores teores de alumina (óxido de alumínio) 16,54%, juntamente com o óxido de ferro 13,63% e K₂O 5,26%. Esse resultado reitera que o resíduo de ardósia estudado tipicamente é oriundo de uma rocha metamórfica sílico-argilosa formada pela transformação de argilas. A composição de óxidos deste resíduo é semelhante as formulações estudadas para a composições geopoliméricas (ou de rochas sintéticas) em que a estrutura molecular é formada

por uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio ou como proposto por Provis possuem uma estrutura semicristalina com alguns sítios de estruturas cristalinas zeolíticas (PROVIS et al., 2009). Assim esse resultado da FRX mostra que o resíduo de pó de ardósia apresentou composições químicas relevantes para o seu possível uso como precursor na formulação de argamassas ou cimentos geopoliméricos, já que a razão mássica de sílica e alumina foram aparentemente satisfatórios. Na Tabela 7, é apresentado o resultado quantitativo da amostra de ardósia.

Tabela 7 - Resultado qualitativo de óxido presente no resíduo de pó de ardósia.

Razão mássica dos óxidos (SiO ₂ : Al ₂ O ₃)	Razão estequiométrica (Si/Al)
da ordem de 3:1	da ordem de 7:1

Fonte: Próprio autor.

A razão de átomos de Si e Al na rede, Si/Al, é da ordem de 7:1, no entanto a literatura revela que relações muito acima de 5:1 podem as vezes apresentarem baixa resistência mecânica a compressão e tendência a dissolução na água, não sendo talvez indicadas para a construção civil (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014 e GONÇALVES, 2022). A razão molar entre SiO₂/Na₂O é citada como entre 0,12 e 3,0 (HARDJITO; FUNG, 2011 e GONÇALVES, 2022). Segundo (Davidovits e Sawyer, 1985) em sua patente mencionam que as razões molares de 0,20 a 0,48 para M₂O/SiO₂ (M representando Na ou K). Aumento na concentração de M₂O ou a redução SiO₂ impactam positivamente a resistência mecânica esperada (XU; VAN DEVENTER, 2002; HARDJITO et al., 2005; GONÇALVES, 2022). A perda na resistência é explicada pelo excesso de silicato que pode impedir a polimerização e a formação de rede cristalina semelhante as zeólitas, fato pode ser explicado pela Regra de Lowenstein.

O teor de óxido de potássio 5,26%, apresenta uma quantidade considerável o que destaca como um melhor precursor para a formação de geopolímeros devido ao fato de que o potássio na forma de K⁺ irá integrar a rede geopolimérica na forma de íon metálico disperso, elevando a resistência mecânica e ao intemperismo do material.

5.2 Análise granulométrica por peneiramento e Difração a Laser

5.3 Granulometria por peneiramento

Após a moagem realizada no moinho de bolas, nos tempos 7 horas, 2 horas e 15 minutos, foi realizado o ensaio de granulometria por peneiramento a úmido de acordo com a ABNT NBR 7181:2016- Solo análise granulométrica, na peneira de 200 mesh com abertura de 0,075mm. O objetivo do ensaio é de separar partículas de tamanhos diferentes. O resultado foi de 100% de material passante para os tempos de moagem de 7 horas, 2 horas e 15 minutos.

5.4 Granulometria por difração a laser

Foram realizados ensaios de granulometria por Difração a laser para determinação do tamanho das partículas. Na tabela 8 são apresentados os resultados para as amostras de pó de ardósia com os tempos de moagem 7 horas, 2 horas e 15 minutos. O tamanho das partículas não apresentou diferença nos 3 tempos de moagem (7h: 5,4 μm , 2h: 8,24 μm e 15 min: 9,75 μm). Sendo que o resíduo de pó de ardósia é consideravelmente fino quanto ao Cimento Portland. Uma menor distribuição de partículas é crucial para favorecer a reação de geopolimerização e resultar em materiais com maior resistência mecânica.

Tabela 8 -Valores de tamanhos de partículas

Tempo	Diâmetro	Valor (μm)
7 horas	D10	1,35
	D50	3,99
	D90	11,84
	D médio	5,41
2 horas	D10	1,44
	D50	5,14
	D90	20,13
	D médio	8,24
15 min	D10	1,52
	D50	5,91
	D90	23,96
	D médio	9,75

Fonte: Próprio autor.

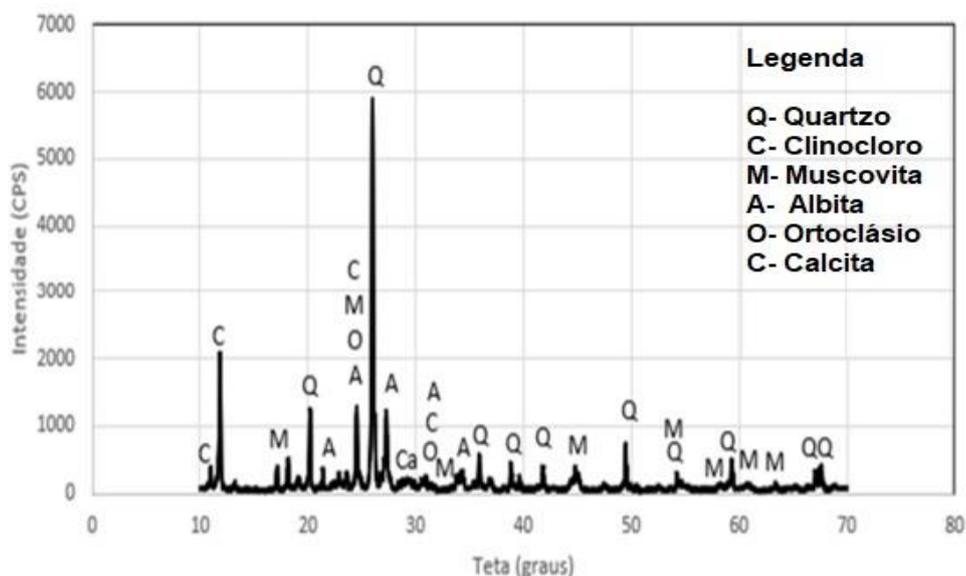
Considerando-se proporcional com o esperado para a geopolimerização de precursores amorfos. Sendo assim, foram utilizadas as amostras de pó de ardósia com o tempo de 15

minutos de moagem para ser submetido à reação de geopolimerização e à confecção dos corpos de prova, sendo descartado os tempos de 7 horas e 2 horas para fins de economia e sustentabilidade ambiental. Segundo Louati, Baklouti e Samet (2016) em seus experimentos, algumas amostras trabalhadas apresentavam diâmetro variando de 125µm a 63 µm e de Tome et al., (2022) entre 15,8 µm e 16,4 µm.

5.5 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 20 é apresentado a análise de Difração de Raios-X (DRX) da amostra de resíduo de pó de ardósia, onde foram identificadas, a partir dos bancos de dados PDF do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), as seguintes fases cristalinas: (Q) Quartzo – SiO_2 , (C) Clinocloro – $(\text{Mg,Fe}^{++})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, (M) Mica Moscovita – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$, (A) Albita – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e (O) Ortoclásio – KAlSi_3O_8 . A moscovita identificada é um hidróxido silicato potássico alumínico e pertencente a classe das micas, o clinocloro é um hidróxido silicato de magnésio, ferro e alumínio pertencente ao grupo das cloritas (clorita do grego chloros ou "verde"), responsável pela cor verde de xistos e ardósias, a albita e o ortoclásio que são silicatos pertencentes a série dos feldspatos plagioclásios. Esses resultados confirmam a presença dos principais minerais presentes na ardósia de acordo com a literatura.

Figura 20- Análise de Difração de Raios-X (DRX) de pó de ardósia.



Fonte: Próprio autor.

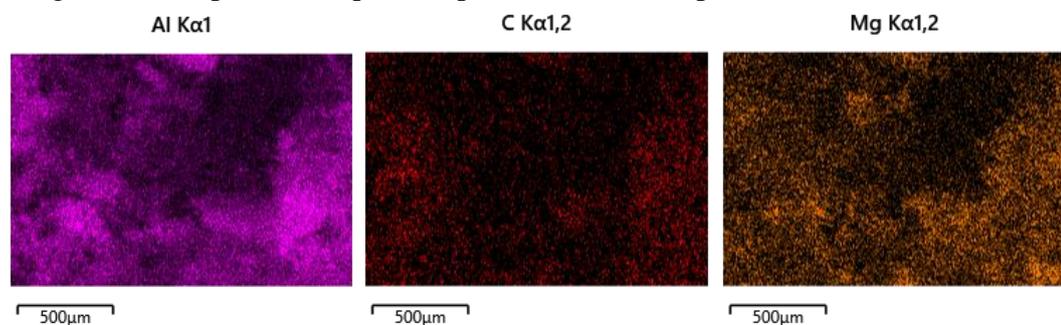
Da análise dos picos de Difração de Raios-X por meio das fichas do ICDD pode-se inferir que as fases majoritárias nos resíduos de ardósia cinza são o quartzo (SiO_2 a principal fonte de Si para o geopolímero). A alumina (Al_2O_3) se encontra nos filossilicatos mas em menor proporção, nos feldspatos, se encontra na forma de óxidos de sódio e potássio. Parte do potássio está presente na moscovita e os óxidos de magnésio compõem o clinocloro, a calcita e a muscovita (PALHARES, 2017).

As análises obtidas do DRX, mostram certa consistência com a literatura para resíduos de ardósias cinzas, sendo identificadas proporções diferentes, sendo que para ardósia cinza os valores foram: 28-30% de quartzo, 26-30% de muscovita, 18-20% de clorita, 10-15% de feldspato e 0,5-1% de carbonatos. Cambronero, et al., (2005), menciona em seu trabalho ter encontrado chamosita, quartzo, muscovita e feldspato. Campos, et.al. (2004), identificou as fases quartzo, clinocloro, turmalina, muscovita e ilita. Frías, et al., (2014) identificou a presença de mica (22%), clorita (11%), quartzo (35%) e feldspatos (32%) não informando a forma como os valores foram obtidos (PALHARES, 2017).

5.6 Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A Análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS) foi utilizada para identificar pelo mapeamento a composição da amostra de pó de ardósia. As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados do mapeamento químico dos elementos presentes na amostra, foi possível notar que não houve diferença na composição química de pó de ardósia.

Figura 21- Mapeamento químico por MEV/EDS de pó de ardósia



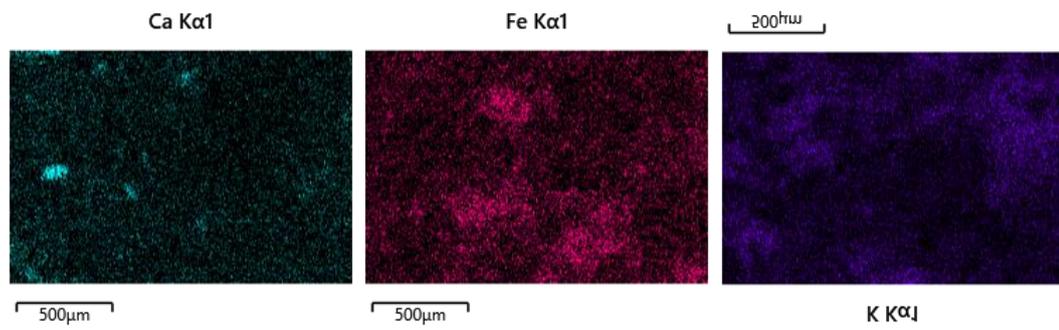
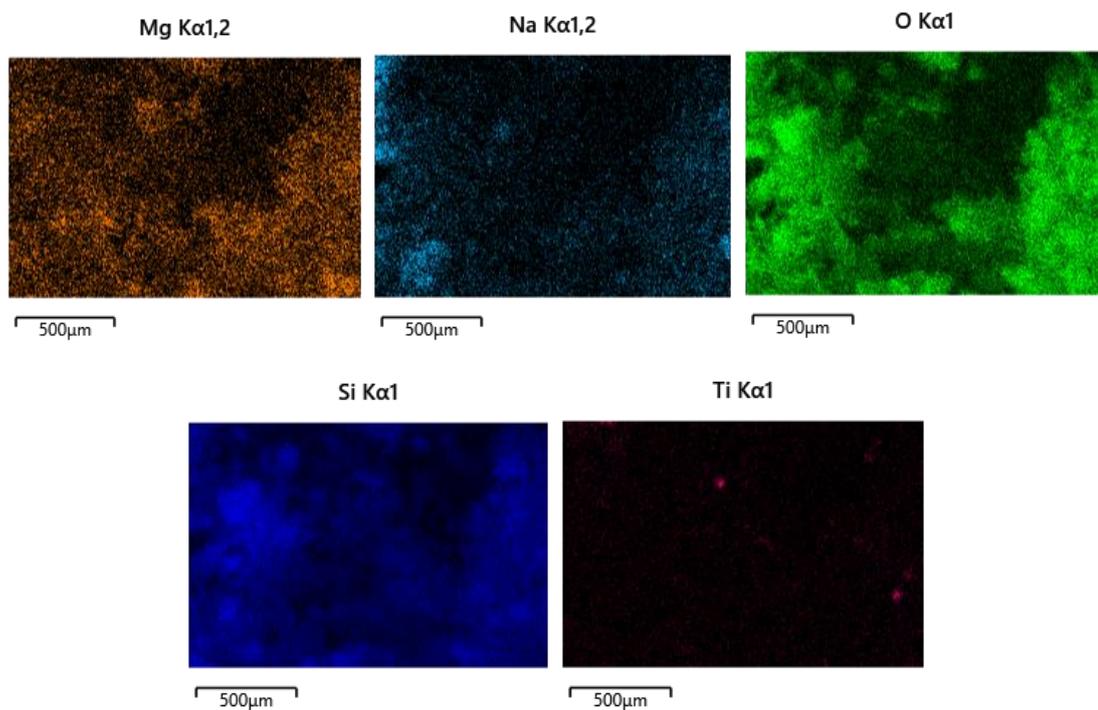


Figura 22- Mapeamento químico por MEV/ EDS de pó de ardósia



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Figuras 21 e 22 as regiões coloridas indicam a presença de alumínio, cálcio, magnésio, ferro, sódio, oxigênio, silício e titânio.

5.7 Caracterizações dos geopolímeros alcalinos e ácidos

5.8 Ensaio de Vicat

O resultado do ensaio de Vicat foi realizado de acordo com a ABNT NBR 16607:2018- Determinação dos tempos de pega. É possível observar na tabela 9 os tempos de pega encontrados para os cimentos geopoliméricos e os tipos de misturas alcalina e/ou ácida (ambas

para a concentração intermediária), mostraram-se dentro dos padrões estabelecidos na literatura, segundo Zongjin (2007) e Calado (2015) o tempo de pega dos materiais geopoliméricos é cerca de 90 minutos. Aproximadamente 214 minutos, a matriz geopolimérica sofre o endurecimento, sendo que o tempo se torna variável dependendo da matéria-prima inicial e as condições de processamento, não permitindo a formação de estrutura cristalina. A estrutura amorfa dos geopolímeros é formada devido ao rápido endurecimento da matriz (SANTA, 2016). Com base nesses valores é possível que o tempo de trabalhabilidade da argamassa, apresentando as mesmas condições do estado fresco ser superior a 2h50. Esse dado é de crucial importância, por ser a base de comparação para determinar a necessidade de se utilizar aditivos para retardar ou acelerar o tempo de início de pega do material de acordo com a sua aplicação.

Tabela 9- Resultado do ensaio de Vicat.

Tempos de pega do cimento geopolimérico		
Tipos de mistura	Valores médios do ensaio	
	Início de pega (min)	Fim de pega (min)
Mistura alcalina	214	428
Mistura ácida	246	492

Fonte: Próprio autor.

Nesse estudo o valor médio obtido para início de pega da mistura alcalina foi de 3h34 (ou 214 min) e de 4h06 (ou 246 min) para as amostras de mistura ácida. No entanto, o fim de pega, foi 7h08 (ou 428 min) e de 8h12 (ou 492 min), respectivamente para as misturas alcalina e ácida. Possivelmente, esse aumento do tempo de fim de pega se deve principalmente as condições de umidade do ar, temperatura, e a cinética das reações de polimerização, sendo que esse último parâmetro influencia diretamente o resultado, esses dados estão compatíveis com outros estudos de cimentos geopoliméricos ou de cimentos Portland.

5.9 Resistência à Compressão

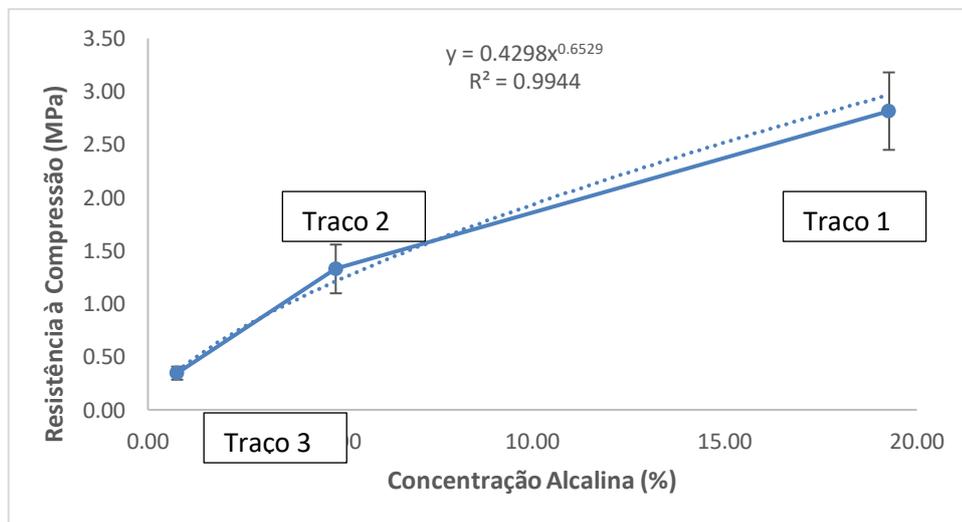
Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e o gráfico com o ajuste da curva para as amostras de mistura alcalina são apresentados na tabela 10 e na figura 23 respectivamente.

Tabela 10- Valores de médias e desvios padrão para a tensão obtidos para cada amostra alcalina em ensaio de compressão

Amostras alcalinas (concentração)	Tensão Máxima (MPa)
Traço 1 (19,27%)	2,81 ± (0,37)
Traço 2 (4,89%)	1,33 ± (0,23)
Traço 3 (0,76%)	0,35 ± (0,06)

Fonte: Próprio autor.

Figura 23- Variação da Resistência à Compressão em função da concentração dos ativadores alcalinos.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos nos ensaios de compressão dos corpos de prova (CPs) realizados após 28 dias de cura representados graficamente na Figura 23, demonstram existir um ponto de inflexão da curva em torno da concentração para misturas alcalinas com 5% (para estes dois ativadores utilizados), evidenciando um máximo da variação na resistência à compressão, mudada na inclinação da curva, com dependência do percentual que os ativadores alcalinos são

incorporados. A resistência mecânica à compressão dos CPs apresentou um acréscimo com elevação da concentração alcalina (silicato de sódio e hidróxido de potássio), conforme observado pela Figura 23. No caso do traço 1 (2,81 MPa), observou-se um aumento de 714% na resistência à compressão em relação ao traço 3 (0,35MPa), enquanto para o traço 2 (1,33MPa), o aumento foi de 284%. Esses resultados dos ensaios de resistência mecânica a compressão axial das argamassas geopoliméricas revela a inviabilidade de uso do material para aplicações em projetos de pavimentação. Entretanto, como mostra apud MENDONÇA (2020), as resistências dos corpos de prova geopoliméricos confeccionados, se assemelham com as resistências esperadas para argamassas utilizadas em alvenaria não-estrutural, aplicáveis em estruturas auxiliares.

A relação Al/Na como ativado na argamassa reagida foi de 0,25% de silicato de sódio (Na_2SiO_3) e Al/K foi 0,5% de hidróxido de potássio (KOH), o que implicou um aumento na concentração de Na e K, o que causou excesso de ativador, estabelecendo o processamento de cristais esbranquiçados levando a formação de carbonatação das amostras à medida que a idade da pasta aumenta, o que já havia sido notado pelo resultado da resistência mecânica. Esses resultados dos ensaios de resistência mecânica a compressão axial das argamassas geopoliméricas revela a inviabilidade de uso do material para aplicações em projetos de pavimentação estrutural.

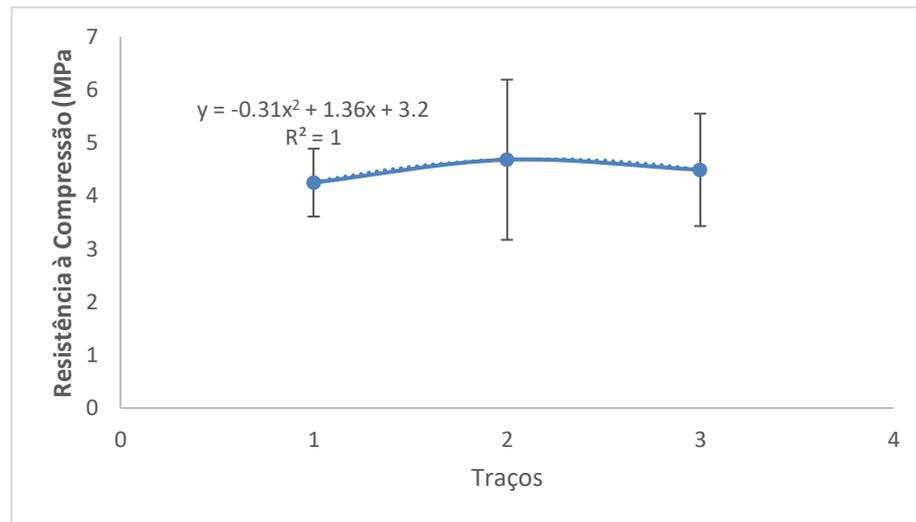
Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e gráfico com o ajuste da curva para as amostras de mistura ácida são apresentados na tabela 11 e na figura 24, respectivamente.

Tabela 11 – Valores de médias e desvios padrão para a tensão obtidos para os 3 traços para as amostras ácidas em ensaio de compressão.

Traços (concentrações ácidas)	Tensão máxima (MPa)
1 (baixa)	4,25 ± (0,64)
2 (intermediária)	4,68 ± (1,51)
3 (alta)	4,49 ± (1,06)

Fonte: Próprio autor.

Figura 24- Variação da Resistência à Compressão em função da concentração do ativador ácido.



Fonte: Próprio autor.

Na mistura ácida a relação Al/P como ativador na argamassa reagida foi de 4,4% de ácido fosfórico (H_3PO_4), o que causou a formação de estruturas porosas. Para ativação ácida a literatura ainda não é ampla o suficiente para fixar uma faixa que possa ser considerada como ideal. LIN et al., 2021. A análise da microestrutura da argamassa geopolimérica ácida revela a presença de uma única fase, evidenciando que apresentou um aumento na resistência à compressão de 78,52%.

De acordo com J Mauri et al., 2009 a formação de uma fase única é comum, uma vez que o geopolímero é formado por sílico-aluminatos, com formação de fases não distintas. A matriz da pasta geopolimérica apresentou microfissuras em sua superfície que podem ser provenientes de pressões de cristalização de produtos formados no interior da matriz (DIAS, D.P., 2001). Entretanto, como mostra apud MENDONÇA (2020), as resistências dos corpos de prova geopoliméricos confeccionados, se assemelham com as resistências esperadas para argamassas utilizadas em alvenaria não-estrutural, aplicáveis em estruturas auxiliares. Existem diretrizes que podem ser implementadas na construção civil, como por exemplo: avaliação e viabilidade que determinam a adequação desses materiais para algum projeto específico, considerando fatores como a disponibilidade do local e o custo; seleção de materiais, onde os materiais de segunda geração podem ser substituídos pelos convencionais; certificação e normas sustentáveis, materiais de segunda geração que possuam certificações ambientais, além

de atender a critérios ambientais e sociais; gestão de resíduos, com a implementação de práticas eficientes, onde exista reciclagem dos resíduos gerados durante a construção e ou rejeitos de materiais, garantindo o máximo aproveitamento desses materiais; treinamento e conscientização, onde os profissionais da indústria sejam capacitados sobre as características e benefícios dos materiais de segunda geração, assim como a conscientização e treinamento são fundamentais para implementar essas diretrizes; monitoramento e avaliação, implementação de sistemas de monitoramento para avaliar o desempenho dos materiais de segunda geração ao longo do tempo, permitindo o ajuste de práticas e identificação de oportunidade de melhoria contínua.

5.10 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) apresentou um resultado qualitativo dos elementos químicos presentes na amostra de resíduo de pó de ardósia de misturas alcalinas e ácidas. Os resultados podem ser visualizados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Concentração de óxidos nas amostras alcalinas.

Óxidos	Percentual (%) em massa (desvio padrão)
SiO ₂	55,56 ± (0,11)
Fe ₂ O ₃	16,19 ± (0,03)
Al ₂ O ₃	14,31 ± (0,08)
K ₂ O	7,67 ± (0,01)
CaO	2,91 ± (0,01)
TiO ₂	1,58 ± (0,01)
MgO	1,55 ± (0,06)
BaO	0,34 ± (0,03)
MnO	0,28 ± (0,00)
SO ₃	0,16 ± (0,00)
ZrO ₂	0,10 ± (0,00)
SrO	0,05 ± (0,00)
Rb ₂ O	0,05 ± (0,00)

ZnO	0,04 ± (0,00)
Y ₂ O ₃	0,01 ± (0,01)

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) nas amostras ácidas, podem ser visualizados na Tabela 13.

Tabela 13– Concentração de óxidos nas amostras ácidas.

Óxidos	Percentual (%) em massa (desvio padrão)
SiO ₂	54,36 ± (0,11)
Fe ₂ O ₃	13,38 ± (0,02)
Al ₂ O ₃	12,37 ± (0,08)
P ₂ O ₅	09,09 ± (0,05)
K ₂ O	5,38 ± (0,02)
CaO	2,01 ± (0,01)
TiO ₂	1,36 ± (0,01)
MgO	0,95 ± (0,00)
MnO	0,23 ± (0,03)
BaO	0,23 ± (0,03)
SrO	0,04 ± (0,00)
Rb ₂ O	0,03 ± (0,00)
ZnO	0,02 ± (0,00)
Y ₂ O ₃	0,01 ± (0,00)

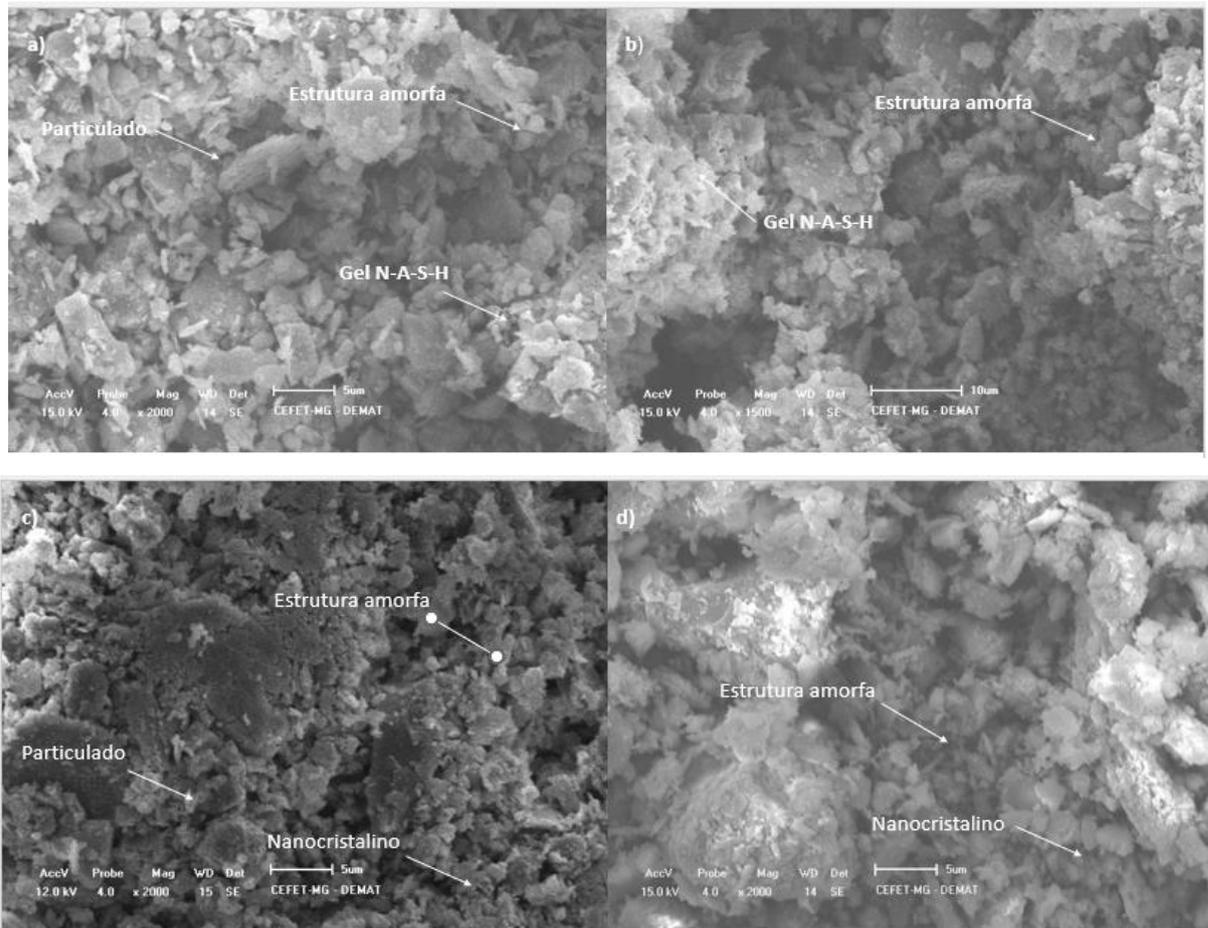
Fonte: Próprio autor.

O resultado de Fluorescência de Raios-X (FRX) das amostras alcalinas e ácidas apresentaram o teor de óxido de potássio 7,67% e 5,38%, respectivamente, sendo uma quantidade considerável o que destaca como um melhor precursor para a formação de geopolímeros devido ao fato de que o potássio na forma de K⁺ irá integrar a rede geopolimérica na forma de íon metálico disperso, elevando a resistência mecânica e ao intemperismo do material. Os geopolímeros de mistura alcalinas e ácidas apresentam a presença dos óxidos Al₂O₃ e SiO₂. Segundo Yun-Ming et al., (2016), são óxidos responsáveis para a fabricação de

materiais geopoliméricos e estão em proporções adequadas para a obtenção de cimentos geopoliméricos com boas propriedades mecânicas.

A figura 25 apresentam a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com ampliação de 2000, 1500 e 1200 vezes dos geopolímeros de mistura alcalina e ácida.

Figura 25- Imagens MEV geopolímeros alcalinos e ácidos



Fonte: Próprio autor. (a) e (b) Aumento de 2000x e 1500x amostra alcalina. (c) e (d) Aumento de 2000x amostra ácida.

É possível observar nas imagens a e b (geopolímeros de mistura alcalina) a difusão da solução que ocorre entre a fase gel e os demais reagentes. O movimento capilar da fase gel exclui a água restante e solidifica para formar o geopolímero gel (N-A-S-H), isso indica que ocorreu uma reação de geopolymerização bem sucedida. As partículas apresentaram dimensões de 10 (μm), próximas como evidenciado na análise de granulometria a laser. Houve incorporação e dispersão na matriz geopolimérica, que promoveu um reforço mais eficiente na estrutura de concreto geopolimérico, embora se constate a ocorrência de sua microestrutura

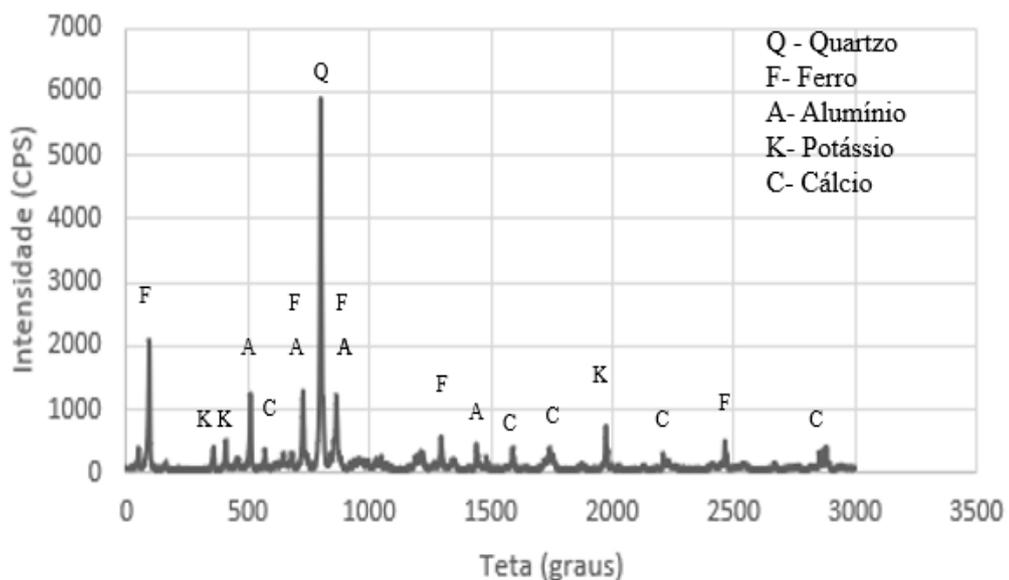
amorfa. A matriz da argamassa geopolimérica é constituída de uma única fase contendo aluminossilicato de potássio, cálcio e sódio e a sua microestrutura é menos porosa e mais massiva que em relação a argamassa de mistura ácida.

Nas imagens c e d (geopolímeros de mistura ácida), é possível observar que surgiram fases cristalinas como o AlPO_4 , provenientes da reação entre os íons de alumínio que foram lixiviados e íons de PO_4^{3-} . No final do processo (que pode durar de 16 a 21 dias em condições ambientes de cura) tem-se um compósito geopolimérico com uma complexa estrutura que conta com sílica gel, e redes de Al-O-P e Si-O-T, onde T pode ser uma unidade Al, Si ou P.

5.11 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X (DRX) das amostras alcalinas e ácidas são mostrados nas figuras 26 e 27. As seguintes seis fases foram identificadas na amostra alcalina: Quartzo (SiO_2), Ferro (Fe_2O_3), Alumínio (Al_2O_3 - alumínio hidratado e silicato de sódio), Potássio (K_2O) e Cálcio (CaO).

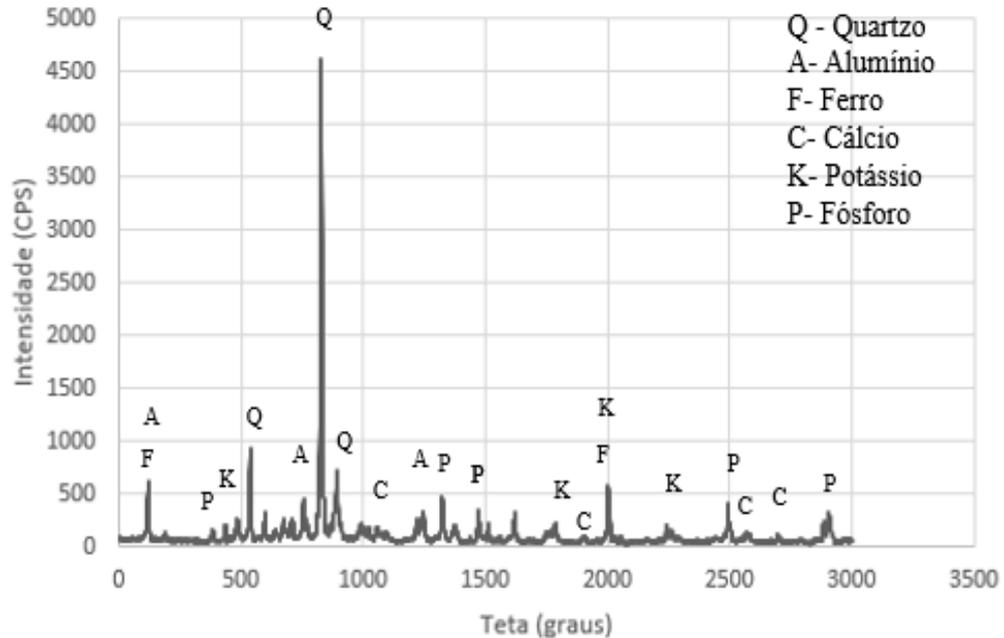
Figura 26- DRX amostra alcalina



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 27, foram identificadas na amostra ácida as seguintes seis fases: Quartzo (SiO_2), Alumínio (Al_2O_3), Ferro (Fe_2O_3), Cálcio (CaO), Potássio (K_2O) e (P_2O_5) Fósforo.

Figura 27 – DRX amostra ácida



Fonte: Próprio autor.

Na análise de Difração de Raios-X (DRX) conforme a Figura 26, foram identificadas no resíduo de pó de ardósia as seguintes fases cristalinas: quartzo, clinoclóro, mica muscovita, albita e ortoclásio. Esses resultados confirmam a presença dos principais minerais presentes na ardósia de acordo com a literatura. Com a geopolimerização das amostras de mistura alcalina, o resultado apresenta as seguintes fases: quartzo, ferro, alumínio hidratado e silicato de sódio, potássio e cálcio.

Conforme a Figura 27, a geopolimerização de mistura ácida apresenta as fases cristalinas: quartzo, alumínio ferro, cálcio, potássio e fósforo. São fases presentes em aluminossilicatos que são submetidos a reações de geopolimerização efetivas. A mudança na fase cristalina, se justifica pela ausência da fase ortoclásio e no surgimento de um silicato hidratado de alumínio e sódio, esses sendo da mesma família das zeólitas, que se assemelham estruturalmente em uma escala de comprimento atômico a nanômetro. Segundo Provis et al., (2005) em alguns casos a presença de alto teor de água quando a temperatura de síntese é elevada e baixa retração Si/Al, sendo visível a ponto de observar a formação de nanocristalinos dentro do gel do geopolímero, no qual as zeólitas se cristalizam. Essa formação desses

nanocristalinos é resultante ao componente de aluminossilicato na forma de um gel amorfo que se forma um ligante mineral com alto desempenho pode ser chamado de geopolímero ou material ativado por álcali.

6.0 Estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental (EVTEA)

Após os acidentes de Mariana e Brumadinho em Minas Gerais (MG) os consórcios intermunicipais de monitoramento da mineração no Estado têm se mostrado uma alternativa na gestão e no gerenciamento dos resíduos sólidos industriais, buscando soluções tanto para o tratamento e disposição final dos resíduos quanto para o ganho de escala e otimização desses recursos (rejeitos e estéreis). Neste presente estudo objetivou-se a proposição de uma ferramenta exploratória para o estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental (EVTEA) aplicado em um setor minerário de pedras ornamentais em operação na região de Papagaios/MG. A extração de ardósia foi largamente utilizada em construções nas décadas de 80 e 90, devido seu baixo custo, aliado à sua resistência mecânica e simplicidade de instalação, permite projetar ambientes em várias cores, o qual foi selecionado para a implantação de um projeto reaproveitamento das pilhas de rejeitos com o desenvolvimento de serviços técnicos especializados de manejo de resíduos sólidos da extração de ardósia. A metodologia foi estruturada em duas etapas: análise química, granulométrica dos rejeitos de ardósia e dos grandes volumes disponíveis oriundos dos municípios geradores; e proposição e aplicação dos geopolímeros obtidos baseados no ferramental do EVTEA para manejo desses resíduos sólidos. Os resultados da primeira etapa indicam que as empresas e municípios da região precisam avançar na gestão dos resíduos aplicando os princípios da não geração, redução, reutilização e reciclagem, bem como na promoção da inclusão social (capacitação) de mão de obra local para o alcance de sua sustentabilidade. Na segunda etapa, a ferramenta de avaliação econômica aplicada por meio de Demonstração do Resultado de Exercício (DRE) que é um dos principais relatórios de custos e receitas que permite verificar a viabilidade financeira do produto obtido. Ao analisar também sobre a ótica técnica e ambiental é possível apresentar as informações de forma que se tenha ideia real do diferencial da tecnologia desenvolvida no trabalho. Assim o EVTEA permite obter diversos indicadores importantes para entender a extensão ou alcance da tecnologia, seus gargalos e qual o Nível de Maturidade Tecnológica (TRL) dos produtos ou processos.

Ao realizar uma análise vertical (ETVEA) pode-se calcular qual foi o percentual de cada uma das despesas, receitas ou custos em relação ao faturamento bruto, o que possibilitou a quantificação do melhor desempenho mecânico das argamassas geopoliméricas ao longo da elaboração desse estudo.

6.1 Cálculo das despesas (DRE)

Estruturas auxiliares de pavimentação são elementos importantes na concepção e implementação de sistemas viários, desempenhando um papel crucial na segurança, eficiência e durabilidade das vias públicas. Essas estruturas são projetadas para oferecer suporte e facilitar o funcionamento adequado de pavimentos, bem como para lidar com aspectos específicos do ambiente viário, como por exemplo: bueiros, bocas de lobo, sarjetas e meios-fios. Com a implementação do ETVEA na construção de estruturas auxiliares de pavimentação, pode-se obter uma economia, redução de gastos, diminuição dos recursos energéticos e insumos de pavimentação, o reaproveitamento de matéria-prima proveniente do descarte da extração de ardósia, apresenta estratégias que propicia benefícios a longo prazo, podendo contribuir significativamente para a redução do impacto ambiental e promover a economia com práticas sustentáveis. A fabricação de estruturas auxiliares para pavimentação urbana envolve uma variedade de materiais, custos e mão de obra, abaixo segue um estudo com o dimensionamento do serviço que consiste na execução de meio-fio moldado in loco com máquina extrusora em uma obra de pavimentação urbana. De acordo com a tabela de construção onerada pela Sudecap 2023 (Superintendência de Desenvolvimento da Capital) o valor do meio-fio em concreto pré-moldado $f_{ck} \geq 20$ mpa, padrão Sudecap tipo b, 40 x 15/12 (h x 11/12), comprimento 80cm mais os insumos de fabricação, como: areia media, concreto usinado de 20 MPa, mão de obra do pedreiro e ajudante, argamassa e máquina extrusora estima no valor de R\$ 39,35 (trinta e nove reais e trinta e cinco centavos). Fazendo uma comparação com a composição de uma argamassa geopolimérica de mistura alcalina para fabricação do meio fio pré-moldado, os insumos e os custos serão relativamente menores, com estimativa de R\$ 19,68 (dezenove reais e sessenta e oito centavos), R\$ 14,80 (quatorze reais e oitenta centavos), respectivamente, incluindo a mão de obra do pedreiro e ajudante, o resíduo de mineração da extração de ardósia, será reaproveitado (rico em alumínio e sílica), como material de segunda geração, que irá reagir quimicamente formando uma matriz polimérica inorgânica, e os ativadores alcalinos (hidróxido de potássio e sódio) e ácido (ácido fosfórico). Para calcular a estimativa da quantidade de

energia gasta em 15 minutos de moagem, no moinho de bolas tipo Bond com 98 esferas de aço, é necessário usar a fórmula básica:

$$\text{Energia elétrica (kWh)} = \frac{\text{Potência (W)}}{1000} \times \text{Tempo de Operação (horas)}$$

Onde: Potência (W) = 740 Watts.

Tempo de Operação (horas) = Neste caso 15 minutos é equivalente a 0,25 horas (15min/60) ∴

$$\text{Energia elétrica (kWh)} = \frac{\text{Potência (W)}}{1000} \times \text{Tempo de Operação (horas)} ∴$$

$$\text{Energia elétrica (kWh)} = \frac{740}{1000} \times 0,25 \longrightarrow \text{Energia elétrica (kWh)} = 0,74 \times 0,25 ∴$$

Energia elétrica (kWh) = 0,185 kWh.

Portanto, em 15 minutos de moagem, um moinho de bolas com potência de 740 watts consumirá aproximadamente 0,185 kWh de energia elétrica. Em um exemplo hipotético com uma tarifa de R\$ 0,60 por kWh, 0,185 kWh de energia elétrica custariam aproximadamente R\$ 0,11 de consumo de energia. A tabela 14 representa o DRE da segunda etapa desta pesquisa, incluindo os insumos gastos, preço unitário, o custo total de produção e venda. Os custos associados ao geopolímero ácido demonstram ser inferiores aos custos do geopolímero alcalino, representando uma economia significativa de aproximadamente 50%.

Tabela 14 - DRE Argamassa comum e geopolimérica

Guia meio-fio Argamassa comum			
Insumos	Unidade	Preço Unitário	Custo Total
Areia média	m ³	178,80	1,04
Ajudante	Hora	17,80	1,55
Pedreiro	Hora	20,20	4,46
Servente	Hora	15,10	6,67
Água	m ³	13,97	1,74
Argamassa traço 1:3	m ³	407,90	0,82
Máquina extrusora de concreto	Hora/produção	17,00	0,24
Energia hipotética	kWh	0,60	0,11
		Total	16,63
		Venda valor bruto	39,35

Guia meio fio- Argamassa geopolimérica			
Ajudante	Hora	17,80	1,55
Pedreiro	Hora	20,20	4,46
Servente	Hora	15,10	6,67
Pó de ardósia	m ³	0,00	0,00
Silicato de sódio	Kg	175,00	0,71
Hidróxido de potássio	Kg	47,50	0,56
Ácido fosfórico	L	69,90	0,03
Água	m ³	13,97	1,74
Granulometria do resíduo pó de ardósia (moagem 15 min)	kWh	0,60	0,11
Máquina extrusora de concreto	Hora/produção	17,00	0,24
		Total	16,07
		Venda valor bruto	19,68

Fonte: Próprio autor.

De acordo com Banco Interamericano de Desenvolvimento (BDI), (2018), o consumo de energia elétrica na fabricação de cimento Portland Comum é influenciado pela moagem, que utiliza uma média de 32 kWh/t. Em 2013, o consumo total de energia por tonelada de cimento

foi de 2,74 GJ, sendo 86% térmica e 14% elétrica. No cenário de baixo carbono (CBC), a presença do filler aumenta, reduzindo o teor de clínquer e resultando em uma redução de 14% no consumo de energia térmica até 2030, em comparação com 2014. No cenário de referência (CR), a energia térmica representa 80% do total em 2014, diminuindo para 73% em 2030 devido à expansão das usinas de moagem. Prevê-se um aumento de 54% no consumo total de energia até 2030 em relação a 2014. A implementação de estratégias de baixo carbono no CBC poderia resultar em uma economia no total de 63.323 TJ no período de 2014 a 2030, em comparação com o cenário referência.

A economia de baixo carbono é uma economia, que pretende minimizar os impactos ambientais, gerar empregos e promover o desenvolvimento. Seu foco principal é a significativa redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE), a promoção da produção e consumo de energias limpas, e o alcance de eficiência energética e produtiva. A competitividade das empresas nesse contexto baseia-se no uso sustentável de recursos naturais, na adoção de fontes de energia renovável e na implementação de práticas de produção circular. Assim, a inovação nos processos produtivos e soluções tecnológicas desempenham papel central na busca por uma economia de baixo carbono que minimize os impactos ambientais.

7.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos de caracterizações utilizados revelaram-se adequados para a análise dos precursores destinados à geopolimerização. A efetivação bem-sucedida da geopolimerização do resíduo proveniente da extração de pó de ardósia destaca-se pelos valores de resistência mecânica alcançados, indicando o potencial uso do material em argamassas geopoliméricas destinadas a infraestruturas sustentáveis de escoamento urbano, como meio-fio, boca de lobo e construções *steel frame*. A análise do desempenho mecânico das argamassas geopoliméricas nos três traços da mistura alcalina revelou variações significativas. Observou-se um aumento notável na resistência à compressão para o traço 1 (2,81 MPa) apresentando um incremento de 714% em comparação com o traço 3 (0,35 MPa). Da mesma forma, o traço 2 (1,33 MPa) evidenciou um aumento de 284%. As concentrações de silicato de sódio e hidróxido de potássio empregadas nos três traços foram distintas: alta concentração: (19,27%), concentração intermediária (4,89%) e baixa concentração (0,76%), respectivamente. Este conjunto de resultados demonstra a influência significativa das concentrações dos componentes alcalinos na resistência mecânica das argamassas geopoliméricas, evidenciando a importância do controle preciso desses parâmetros na formulação desses materiais.

Na mistura ácida, a resistência à compressão apresentou um aumento significativo de 78,52% com adição de 4,4% de ácido fosfórico. Este incremento resultou em um aumento nas concentrações de sódio (Na) e potássio (K), resultando em um excesso de ativador. Tal condição propiciou o desenvolvimento de cristais esbranquiçados e induziu à carbonatação das amostras com o aumento da idade da argamassa, confirmando com as observações da resistência mecânica. Estes resultados indicam a inviabilidade do uso dessas argamassas geopoliméricas em projetos de pavimentação estrutural, destacando a importância de considerar os parâmetros da mistura para garantir o desempenho desejado do material.

A seleção do resíduo de mineração da ardósia, conforme o ETVEA, envolve a caracterização do material, incluindo sua composição química e granulométrica. A variação da porcentagem do resíduo, combinada com diferentes ativadores alcalinos e ácidos, otimizando a reatividade e o adensamento da argamassa geopolimérica.

A formulação inicial das argamassas, com os ativadores alcalinos e ácidos e o resíduo de mineração, é ajustada para otimizar o desempenho, incluindo o tempo de pega, monitorado pelo ensaio Vicat. As técnicas de caracterização físico-química, como DRX, identificou fases cristalinas presentes nas argamassas geopoliméricas e revelou a formação de geopolímeros em sua evolução ao longo do tempo. A análise MEV, forneceu informações detalhadas sobre a morfologia e microestrutura das argamassas geopoliméricas. A análise FRX determinou a composição química qualitativa e quantitativa das amostras, confirmando a presença controlada de elementos específicos

Diante da crescente demanda por materiais de construção sustentáveis, os geopolímeros e outros materiais de segunda geração destacam-se como alternativas promissoras. O EVTEA considera os custos de produção, benefícios econômicos e potencial de reutilização de resíduos, visando minimizar o impacto ambiental e promover práticas sustentáveis na indústria da construção. A transição para uma economia de baixo carbono, impulsionada pelo Acordo de Paris, demanda a adoção de tecnologias limpas, energias renováveis e instrumentos de precificação de carbono. A colaboração entre empresas, governos e comunidades é essencial para promover uma transição bem-sucedida para uma economia mais sustentável, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e mitigando os impactos das mudanças climáticas.

8.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização do presente trabalho avaliou-se a necessidade de sugerir futuros trabalhos com resíduos de mineração da extração de pó de ardósia para a fabricação de estruturas auxiliares geopoliméricas na indústria da construção civil envolvendo diversas linhas de pesquisa e aprimoramento. Abaixo estão as sugestões:

- Otimizar a formulação e variação da composição: Investigar diferentes proporções de resíduos de pó de ardósia, ativadores ácidos e alcalinos, e outros aditivos para otimizar a formulação das argamassas geopoliméricas;
- Adição de Nanoreforços: Explorar a influência de diferentes tipos e concentrações de nanoreforços (como grafeno) nas propriedades mecânicas das estruturas geopoliméricas;
- Realizar ensaio de impacto nos geopolímeros confeccionados;
- Executar uma pequena obra em campo como forma de *Proof of Concept* e aprimorar as aplicações na execução de projetos de estruturas auxiliares;
- Estudo do Comportamento em Longo Prazo: Avaliar a durabilidade das estruturas geopoliméricas ao longo do tempo, considerando fatores como resistência à abrasão, resistência química e exposição a condições ambientais adversas.
- Educação e Conscientização: Desenvolver programas de treinamento e conscientização para profissionais da construção civil sobre a adoção de estruturas geopoliméricas, destacando seus benefícios e práticas de aplicação.

8.1 Apêndice A: Resultados adicionais e considerações sobre variações

Durante a condução desta pesquisa, alguns resultados não se alinharam completamente com as previsões iniciais previstas. Essas discrepâncias merecem uma análise detalhada para fornecer uma compreensão mais profunda do processo e das variáveis envolvidas.

É crucial destacar que a pesquisa científica está sujeita a uma variedade de fatores imprevisíveis, e resultados inesperados podem surgir devido a diversas condições experimentais. Neste contexto, alguns pontos notáveis merecem atenção:

- Descrição das Discrepâncias:

Durante a realização deste estudo, foram conduzidos testes em amostras geopoliméricas provenientes de misturas alcalinas e ácidas, incorporando o grafeno. Um total de 41 corpos de prova foram moldado com dimensões de 2,5x5cm de mistura alcalina, contendo porcentagens de grafeno nos traços 1 (0,61%), traço 2 (0,36%) e traço 3 (1,45%). A média da resistência à compressão para os três traços foi de 15,50%.

Da mesma forma, os corpos de prova da mistura ácida foram produzidos com incremento nas porcentagens de grafeno: traço 1 (0,16%), traço 2 (0,1%) e traço 3 (0,23%). A média da resistência à compressão para os três traços ácidos foi de 9,69%. Ambas as amostras, tanto as alcalinas quanto ácidas, demonstraram uma diminuição na resistência à compressão em decorrência do aumento das concentrações de grafeno.

- Possíveis Causas:

Vários estudos sobre materiais cimentícios associados ao reforço de grafeno enfatizaram o uso de nanopartículas de grafeno de baixa concentração de grafeno cerca de (0,001-0,2 %). Cerca de 0,2 % grafeno aumenta 23,21% a resistência a compressão (Y.J. ZHANG, et al., 2020).

GuoxueZhang e Juan Lu (2018), fizeram um estudo de testes experimentais que os resultados revelaram um aumento nas quantidades de adição de grafeno enfraquecem a resistência do geopolímero, isso pode estar relacionado à dispersão não uniforme do grafeno ao ser misturado na argamassa geopolimérica, e a adição excessiva de grafeno à matriz geopolimérica. Sendo de extrema importância, a uniformidade da dispersão do grafeno na pasta geopolimérica, no qual pode afetar as propriedades mecânicas. Se a dispersão não for uniforme,

não será capaz de melhorar o desempenho do cimento, o que pode potencialmente levar à diminuição do desempenho dos materiais à base de cimento. O excesso de ativadores pode causar uma maior propensão a desenvolver eflorescências, que são depósitos cristalinos resultantes da migração de soluções aquosas salinizadas para o exterior do material, resultando numa resistência à compressão baixa.

- Recomendações Futuras:
- Otimizar a formulação e variação da composição de grafeno;
- Investigar diferentes proporções ativadores ácidos e alcalinos, e outros aditivos para otimizar a formulação das argamassas geopoliméricas;
- Adicionar Nanoreforços: Explorar a influência de diferentes tipos e concentrações de nanoreforços (como grafeno) nas propriedades mecânicas das estruturas geopoliméricas;
- Realizar uma dispersão uniforme do grafeno em dispersão ultrassônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, M.M.B.; MING, L.Y.; YONG, H.C.; TAHIR, M.F.M. Chapter 14: ClayBased Materials in Geopolymer Technology. In: HOSAM SALEH. **Cement Based Materials**. Ebook 978-1-78984-154-1.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Norma NBR 16607- **Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro.2018.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Norma NBR 16697- **Cimento Portland Requisitos** – Rio de Janeiro. 2018.12p.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Norma NBR 7181- **Solo análise granulométrica**- Rio de Janeiro.2016. 12p
- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais- **Revista Brasil Mineral**, 2023. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/biblioteca/abirochas-informa-na-brasil-mineral/>>. Acesso em 20 dezembro, 2023.
- ADESANYA, E. *et al.* **Mechanical transformation of phyllite mineralogy toward its use as alkali-activated binder precursor**. Minerals Engineering, v. 145, 2020.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. **Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization**. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 29, p. 323–331, 2012.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. **Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks**. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 44, p. 743–750, 2013a.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. **Utilization of cement kiln dust (CKD) to enhance mine tailings based geopolymer bricks**. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 40, p. 1002–1011, 2013b.
- ANDRADE, B. Estudo da obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicato sintetizado via sol-gel. **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

- ARIOZ, E. et al. The effect of curing conditions on the properties of geopolymer samples. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, n. 6, p. 423–426, 2014.
- BALASUBRAMANIAM, R.; KUMAR, A. V. R. **Characterization of Delhi iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy**. Corrosion Science, Dezembro 2000. 2085-2101.
- BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de polissialatos**. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1999.
- BILODEAU, A.; MALHOTRA, V. M. **High-volume fly ash system: concrete solution for sustainable development**. Materials Journal, p. 41-48, 2000.
- BORTNOVSKY, O. *et al.* **Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials**. Alkali activated materials–research, production and utilization 3rd conference, Praga, 2007. 83 - 96.
- BUŠATLIĆ, N.; PETROVSKI, P.; BUSATLIĆ, I. **The investigation of possibilities of mono Al phosphate and AlCr phosphate synthesis–the binders for refractories**. Proceedings of the 18th International Research/Expert Conference Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, 2014. 145-148.
- CETESB, BDI. **Estudo de baixo carbono para a indústria de cimento no estado de São Paulo de 2014 a 2030**. Recurso eletrônico, 1.ed. atual. – São Paulo, 2018.
- CAO, D. *et al.* **Synthesis and structure characterisation of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid**. Guisuanyan Xuebao(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2005.
- CALADO, C. et al. (2015) **Durability Indicators Comparison for SCC and CC in Tropical Coastal Environments**. Materials 2015, 8 1428-1450.
- CAMBRONERO, L.E.F., RUIZ-ROMAN, J.M., RUIZ-PIETRO, J.M. **Obtención de espumas a partir de residuos de pizarra**. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol.44 (6), p.368-372, 2005.

CASTALDELLI, V. N.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. **Study of the binary system fly ash/sugar cane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders.** Fuel, Houston, v. 174, p. 307-316, 2016.

CARDOSO, G. *et al.* **Estudo preliminar da síntese de geopolímeros baseados em metacaulim, cinzas volantes e filito da Região Sudeste do Pará.** Technology Sciences, p. 37-42, 2020.

CAMPOS, M.; VELASCO, F.; MARTÍNEZ, M. A. **Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles.** Journal of the European Ceramic Society, 2004. 811–819.

CELERIER, H. *et al.* **Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymer.** Journal of Non-Crystalline Solids, Agosto 2018. 94-98.

CHEN, C. T.; CHANG, C. H. **Mechanical properties of geopolymer produced by rice husk ash calcined at low temperature.** Academic Journal of Civil Engineering, p. 97-101, 2019.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction.** 2a edição. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company INC. 98 p., 1978.

CUI, X. M. *et al.* **Characterization of chemosynthetic Al₂O₃–2SiO₂ geopolymers.** Journal of Non-Crystalline Solids, 2010.

CUI, X. M. *et al.* **A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss.** Materials Chemistry and Physics, Outubro 2011. 1-4.

DIAS, D.P., Cimentos geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura, **Tese D.Sc.**, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and properties.** First European Conference on Soft Mineralurgy. Compiègne, França. v. 1, p. 25-48, 1988a.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process.** European Conference on Soft Mineralurgy. Compiègne, France. v. 1, p. 49-68, 1988b.

DAVIDOVITS, J. **Structural characterization of geopolymeric materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy. First European Conference on Soft Mineralurgy.** Compiègne, France. v. 2, p. 149-166, 1988c.

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

DAVIDOVITS, J. **Early High Strength Mineral Polymer.** US Patent 45009985, 1985
Analysis, p. 1633 - 1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry e Application.** 2^a. ed. [S.l.]: Institute Geopolymere, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers - Chemistry and Applications.** 3. ed. Saint-Quentin, France: Institute Géopolymère, 2011.

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

DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. **Early High Strength Mineral Polymer.** US Patent 45009985, 1985.

DAVIDOVITS, J.; Mineral polymers and methods of making them, **US Patent 4**, p.349-386, 1982a.

DAMTOFT et al. **Sustainable development and climate change initiatives**, Cement and Concret Research, p. 115-127, 2008.

DE SOUZA, C. M. G. *et al.* Evaluation of pozzolanic reactivity of calcined kaolinite. **International Journal of Research In Engineering and Technology**, p. 209-213, 2014.

DUAN, P. *et al.* Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 76-88, 2016.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers.**Journal of Materials Science. 2006.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials**

Science, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864-3869, 2008.

FENG, D.; PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. Feng, Dingwu, John L. Provis, and Jannie SJ Deventer. "Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 565 - 572, 2012.

FRÍAS M, GARCIA R. VIGIL DE LA VILLA, R. SOTO, I. MEDINA, C. ROJAS, S. M.I. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. **Cement and Concrete Composites**, vol.48, p.19-25, 2014.

GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 175–183, 2007.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders**. In: PACHECO-TORGAL, F., *et al.* **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. [S.l.]: [s.n.], 2015. Cap. 2, p. 19 - 47.

GONÇALVES, C K D. Síntese de pastas geopoliméricas a base de filitos. Tese de doutorado **Rede temática em engenharia de materiais - UFOP, CETEC, UEMG**, 2022.

GUIMARÃES, A. C. P. D. *et al.* GUIMARÃES, A. C. P. D. *et al.* Obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce–MG, Brasil). **3º Congresso Luso-Brasileiro Materiais de Construção Sustentáveis**, Coimbra, Fevereiro 2018.

GuoxueZhang and Juan Lu., Experimental research on the mechanical properties of graphene geopolymer. **Research Gate**, 2018.

GROSSI SAD, J. H.; CHIODI FILHO, C.; KISTEMANN, D. C. **Panorama do setor de ardósias do estado de Minas Gerais, Brasil - Volume 1**. [S.l.]. 1998.

HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly-ash-base geopolymer concrete**, 2005.

HARDJITO, D. *et al.* **On the development of fly ash-based geopolymer concrete**. **Materials Journal**, v. 101, n. 6, p. 467-472, 2004.

HARDJITO, D. The use of fly ash to reduce the environmental impact of concrete. **1 st Engineering Conference on Energy & Environment. Kuching, Sarawak, Malaysia, 2007.**

HARDJITO, D.; FUNG, S. S. Parametric Study on the Properties of Geopolymer Mortar Incorporating Bottom Ash. **EACEF-International Conference of Civil Engineering**, p. 562-567, 2011.

HAJIMOHAMMADI, A. *et al.* Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H₂O₂: The impact of mix design. **Materials & Design**, p. 381 - 391, 2017.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 9396 - 9405, 2008.

HALASTA, L.; ROVNANIK, P.; MIKHAILOVA, O. **Effect of geopolymer composition on the mechanical and rheological properties.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019.

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

HOS, J. P.; MCCORMICK, P. G.; BYRNE, L. T. Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 11, p. 2311-2316, 2002.

J Mauri *et al.* Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. **Revista Matéria**. Rio de Janeiro, p.14-18, 2009.

KE, X. *et al.* One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 5 - 11, 2015.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of materials science**, v. 42, n. 3, p. 729-746, 2007.

KRISHNA, R. S. *et al.* **A review on developments of environmentally friendly geopolymer technology.** **Materialia**, Agosto 2021. 2589-1529.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; MEHROTRA, S. P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Materials Science**, p. 607-615, 2009.

KOMMITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**. p. 20. 2007.

LACERDA, L. V. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS, 2015.

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

LIEW, Y. M. *et al.* Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, p. 9 - 18, 2017.

LIN, T.S.; JIA, D.C.; HE, P.G.; WANG, M.; LIANG, D. **Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites**. Mater.Sci.Eng, v. 497, p. 181–185, 2008. 81

LIN, T.S.; JIA, D.C., WANG, M. HE, P.G. **Effects of fibre content on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fibre reinforced geopolymer matrix composites**. Bull.Mater. Sci, v.32, p. 77–81, 2009.

LIN, H. *et al.* **Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures**. Cement and Concrete Research, Junho 2021.

LIU, L. P. *et al.* The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. **Materials Letters**, janeiro 2012. 10-12.

LIU, M. Y. J. *et al.* Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, p. 112-122, 2016.

LOUATI, S.; BAKLOUTI, S.; SAMET, B. Acid based geopolymerization kinetics: effect of clay particle size. **Applied Clay Science**, 2016. 571 - 578.

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

MPM SLATE- **Pecuária Morrinhos Ltda-2012**.Disponível em:<
<https://www.mpmslate.com/site/a-ardosia/>>Acesso em 20 dezembro,2023.

MENDONÇA, M. M. **Adição de grafeno a argamassas geopoliméricas desenvolvidas a partir de resíduo da mineração do feldespacto potássico**. Dissertação de mestrado Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2020.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

MOHD SALAHUDDIN, M. B.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers. **Ceramics International**, **Kidlington**, v. 41, n. 3, p. 4273–4281, abr. 2015.

NIMWINYA, E.; ARJHARN, W.; HORPIBULSUK, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; POOWANCUM, A. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, Amsterdam, v. 119, p. 128–134, 2016.

NOOR-UL-AMIN; FAISAL, M.; MUHAMMAD, K.; GUL, S. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available china clay. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 129, p. 491–495, 2016.

OSÓRIO, P. D. L. **Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico**, 2006.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. **International Conference on Construction and Building Technology**, v. 46, p. 517-530, 2008.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete. **Conference on Construction and Building Technol International**. p. 15. 2014.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO. **Handbook of alkaliactivated cements, mortars and concretes**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2014.

PALOMO, M.T.; BLANCO-VARELA, M.L.; GRANIZO, F.; PUERTAS, T.; VAZQUEZ, M.W.. Chemical stability of cementitious materials on metakaolin. **Cem. Concr. Res.** v.29, n.7, p. 997–1004, 1999.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M. **A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement**. *Materials Letters*, Amsterdam, v. 74, p. 223–225, 2012.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., TASHIMA, M. M. **Reuse of aluminosilicate industrial waste materials in the production of alkali-activated concrete binders.** In: PACHECO-TORGAL, F., LABRINCHA, J. A., LEONELLI, C., PALOMO, A., 83 CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes.** Kingdom: Woodhead Publishing, p. 487-518, 2015.

PINTO, A. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade do Minho, 2004.

PALHARES, B.L. **Estudo da estabilidade e comportamento de suspensões aquosas de pó de ardósia para aplicação em processamento cerâmico.** Tese de doutorado Rede temática em engenharia de materiais - UFOP, UEMG, 2017.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Characterization of fly ash based geopolymeric binders activated with sodium aluminate.** Industrial & engineering chemistry research, p. 4242 - 4251, 2002.

PROVIS, J. L. **Modeling the Formation of Geopolymers.** Thesis of the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

PROVIS, J. L. **Alkali-activated materials.** Cement and Concrete Research, 2017.

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

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. **Geopolymers.** Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials: State-of-the-art Report,** 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali avtivated materials: State-of-the-Art Report.** 1. ed. Austrália: Springer, 2014.

RATTANASAK U.; CHINDAPRASIR, P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. Minerals Engineering, v .22, n. 12, 2014.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; CHEESEMAN, C. R.; PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste.

Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 43, p. 98–106, 2013.

RANJBAR, N.; MEHRALI, M.; ALENGARAM, U.J.; METSELAAR, H.S.C.; JUMAAT, M.Z. **Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures**. *Constr. Build. Mater.*, v.65, p. 114–121, 2014.

R.S. KRISHNA.et al. The role of graphene and its derivatives in modifying different phases of geopolymer composites: **Construction and Building Materials**. A review, 2021.

RATTANASAK U.; CHINDAPRASIR, P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. **Minerals Engineering**, v .22, n. 12, 2014.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GEHMAN, J. D.; MONZÓ, J. M.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, Houston, v. 109, p. 493–502, 2013.

SANTOS, M. L. O. Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamasas para a construção civil. 2008. 165 f. **Tese (Doutorado)**- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2008.

SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T.; TAYLOR, A. **Drying shrinkage and creep performance of geopolymer concrete**. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, v. 2, n. 1, p. 35–42, 2013.

SANTA, R. A. A. B. **Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos**, 2016.

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

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

SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. **Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração**. Caderno de Diagnóstico (Versão Preliminar). Plano Nacional de Mineração 2030. Brasília, 2011.

SIMONSEN, M.E., Li, Z. and Søgaard, E.G. **Influence of the OH Groups on the Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Microwave Assisted Sol-Gel TiO₂ Film**. World Journal of Nano Science and Engineering, vol.5 No.4, 2009.

SUN, Z.; CUI, H.; AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. **Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic**. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 49, p. 281–287, 2013.

SURESH, D.; NAGARAJU, K. Ground Granulated Blast Slag (GGBS) In Concrete-A Review. **IOSR journal of mechanical and civil engineering** , p. 76-82, 2015.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; CASTALDELLI, V. N.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) Materials Letters. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 80, p. 50-52, 2012.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, Houston, v. 108, p. 833–839, 2013.

TOME, S. *et al.* Structural and Physico-mechanical Investigations of Mine Tailing-Calcined Kaolinite Based Phosphate Geopolymer Binder. **Silicon**, 2022.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S.. Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. **Asian Research Publishing Network (ARPN)**, v. 4, n. 4, 2009.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. **Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland**. **Ingenium**, p. 66-68, 2010.

TOPÇU, İ. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. **Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement**. Journal of Cleaner Production, Amsterdam, v. 81, p. 211–217, 2014.

TORRES-CARRASCO, M.; PORTAS, F. **La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros.** Rev. ing. constr., agosto 2017. 05-12.

TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* **Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements.** Applied Clay Science, Outubro 2017. 184-194.

TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H. **Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study.** Applied Clay Science, maio 2017. 81-87.

VÁSQUEZ, A.; CÁRDENAS, V.; ROBAYO, R. A.; DE GUTIÉRREZ, R. M. Geopolymer based on concrete demolition waste. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 1173-1179, 2016.

YANG, T. X.; YAO, Z. Z. Geopolymer prepared with high-magnesium nickel slag: characterization of properties and microstructure, **Constr. Build. Mater.** v. 59 p. 188-194, 2014.

YUN-MING, Liew; CHENG-YONG, Heah; AL BAKRI, Mohd Mustafa; HUSSIN, Kamarudin. **Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review.** **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. **Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature.** *Ceramics International*, Kidlington, v. 41, n. 4, p. 5945–5958, 2015.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The Effect of Alkali Metals on the Formation of Geopolymeric Gels from Alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

WAN, Q.; FENG, R.; SHAOXIAN, S.; DIANA, F.; CHOLICO-GONZALEZ, E.; NOEMÍ, L. O. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 80 p. 115-122, 2017.

WANG, Y. S. *et al.* Phosphate-based geopolymer: Formation mechanism and thermal stability. **Materials Letters**, 2017. 209 - 212.

ZHIHUA, P.; DONGXU, L.; JIAN, Y.; NANRU, L. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material, **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1437-1441, 2013.

ZONGJIN, L. et al. (2007), Determination of Concrete Setting Time Using Electrical Resistivity Measurement. **Journal of Materials in Civil Engineering** 19, 423-427.

ZHANG, Z. *et al.* Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.

ZHANG, Z. *et al.* Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction and building Materials**, p. 113 - 127, 2014.

ZHANG, B. *et al.* **Undehydrated kaolinite as materials for the preparation of geopolymer through phosphoric acid-activation.** Applied Clay Science, Dezembro 2020.

ZRIBI, M.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S. Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2019. 62-67.

ZRIBI, M.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S. Mechanical, microstructural and structural investigation of phosphate-based geopolymers with respect to P/Al molar ratio. **Journal of Solid State Chemistry**, 2020. 121025.