

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE LIGANTE GEOPOLIMÉRICO OBTIDO A PARTIR DE METACAULIM E ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO

**Mario H. M. de Moraes^{1*}, Aedjota M. de Jesus¹, Luís F. A. Brandão¹, Diogo P. de
Queiroz¹, Lucas R. Almeida¹, Alisson C. R. da Silva² e Marcelo de S. Picanço¹**

¹*Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do
Pará, Belém, PA, Brasil*

²*Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de
Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, PA, Brasil*

Palavras-chave: Cimento geopolimérico, Resistência mecânica, Metacaulim, Resíduos Industriais, Sustentabilidade.

Resumo. Muito se discute sobre a necessidade de materiais cimentícios alternativos ao cimento Portland, que possuam caráter sustentável e propriedades tecnológicas adequadas, que supram a demanda do setor de construção civil. Nesse contexto, o presente estudo se propôs a avaliar o ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim (MK) e escória granulada de alto forno (EAF), com três diferentes concentrações molares de hidróxido de sódio (8, 10 e 12 M) para o ativador alcalino. Os precursores sólidos foram caracterizados via DRX, FRX e MEV, as pastas geopoliméricas foram avaliadas no estado fresco quanto a tempo de pega e massa específica, e no estado endurecido a partir de análises físicas, de resistência média à compressão e morfologia da fratura. Os resultados demonstraram que o MK e a EAF utilizados possuem reatividade e composição química adequadas para a síntese geopolimérica, com a presença de cálcio na EAF contribuindo ativamente para a diminuição do tempo de pega e ganho de resistência das formulações. Teores mais altos de absorção de água demonstraram-se intrinsecamente relacionados a diminuição de resistência, com a análise da fratura revelando a presença de poros e microporos que favorecem a propagação de trincas. A análise estatística constatou que a interação entre os fatores influenciou de modo significativo nas propriedades dos materiais estudados, com 85,35% ($R^2 = 0,8535$) do modelo obtido sendo apto a explicar a variação de resistência à compressão dos geopolímeros em função dos fatores utilizados na regressão. A formulação G40M12 apresentou o maior valor de resistência à compressão (38,08 MPa), os parâmetros de síntese ideais definidos foram: a velocidade de rotação do misturador em 150 rpm, a substituição parcial em massa de MK por EAF de 40% e a concentração de NaOH em 12 M. Por fim, a partir da correlação das características avaliadas, verificou-se que os ligantes geopoliméricos desenvolvidos possuem potencial tecnológico como materiais alternativos e de caráter sustentável, com propriedades comparáveis as do cimento Portland.

*Endereço de e-mail: demoraesmario@gmail.com.

EXPERIMENTAL STUDY OF GEOPOLYMER BINDER PRODUCED WITH METAKAOLIN AND GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

Keywords: Geopolymer Cement, Compressive Strength, Metakaolin, Solid Wastes, Sustainability.

Abstract. The need for alternative materials to replace Portland cement is a contemporary discussion. Those new and alternative materials must have a sustainable character and good durability to supply the demand of the civil construction sector and mitigate the environmental crises caused by the industry, such as the high emission rate of CO₂. In this context, geopolymeric binders appear as materials produced by different solid precursors in contact with an alkaline activator, with zero CO₂ emission and mechanical properties and durability compatible or superior to that of Portland cement. Thus, this study aimed to evaluate the geopolymeric binder obtained from the combination of metakaolin (MK) and ground granulated blast furnace slag (GGBFS) with three different molar concentrations of sodium hydroxide (8, 10, and 12 M) for the alkaline activator. XRD, XRF, and SEM analyses were conducted for solid precursors. Geopolymer pastes properties were evaluated in the fresh state regarding setting time and in the hardened state based on physical tests, average compressive strength, and fracture morphology. Results showed that the MK and the GGBFS have adequate reactivity and chemical composition for the geopolymer synthesis, with the presence of calcium in the GGBFS actively contributing to the reduction of the setting time and gain of mechanical resistance of the dosages. As for the hardened state, higher levels of water absorption are intrinsically related to a decrease in mechanical strength, with fracture analysis revealing the presence of pores and micropores that favor the propagation of cracks. Statistical analysis found that the interaction between the analyzed factors significantly influenced the properties of the materials, with 85.35% ($R^2 = 0.8535$) of the model being able to explain the variation in compressive strength of geopolymers as a function of the factors used in the regression, limited to the chosen range of variables. The G40M12 formulation showed the highest compressive strength value (38.08 MPa) and the ideal synthesis parameters defined were the rotational frequency at 150 rpm, a partial replacement of MK by GGBFS of 40%, and the NaOH concentration of 12 mol/L. Finally, from the correlation of the evaluated characteristics, the developed geopolymeric binders showed technological potential as alternative and sustainable materials, with properties comparable to those of Portland cement.

1 INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira é alvo de críticas há décadas por ambientalistas e diversos membros da comunidade científica, que constantemente alertam sobre o dispêndio energético durante para a produção do cimento Portland, cujo processamento das matérias primas contribui ativamente para a emissão de CO₂ e o agravamento de crises ambientais como o efeito estufa e o aquecimento global [19].

Tais crises implicam no estudo de alternativas para o cimento Portland, com a imprescindibilidade de se obter novos produtos com propriedades tecnológicas adequadas no que tange o desenvolvimento de novos materiais utilizados em construção de civil, como é o caso dos cimentos álcali-ativados e geopolímeros [10].

Os geopolímeros são uma classe de materiais cunhada nos anos de 1980 e amplamente estudada pelo cientista francês Joseph Davidovits, cuja obtenção pode se dar a partir de um precursor sólido utilizado como fonte de aluminossilicatos que reage com um ativador alcalino para configurar uma reação de policondensação [9, 27]. Tal reação é denominada geopolimerização e gera um material com estrutura de predominância amorfa, com propriedades de resistência mecânica e térmica similares ou superiores ao do concreto convencional de cimento Portland [6].

Em relação às matérias primas que podem ser utilizadas para a obtenção dos geopolímeros, uma gama de compostos de origem natural e industrial podem ser utilizados como fonte de aluminossilicatos e cálcio: metacaulim [29, 39], cinzas volantes [24], escória de alto forno [6, 8, 38], lodo de estação de tratamento de água [18] etc. Dentre os precursores sólidos mencionados, o metacaulim pode ser obtido a partir da calcinação do argilomineral caulinita presente no caulim, cuja proeminência de jazidas na Região Amazônica propicia seu beneficiamento [34].

Em relação a escória granulada de alto forno, [37] elucidam em seus estudos que a escória é um resíduo gerado durante a fabricação do ferro gusa e extremamente nocivo a saúde humana e ambiental. A viabilidade de utilização da escória granulada de alto forno na síntese geopolimérica é oriunda no fato de sua ativação consistir na formação de um gel hidratado de cálcio e aluminossilicato (C-A-S-H), semelhante ao gel obtido para o cimento Portland tradicional, porém com menor proporção de CaO/SiO₂ [15].

Assim, a utilização do metacaulim em conjunto com a escória granulada de alto forno para síntese de geopolímeros justifica-se não somente pelos aspectos de sustentabilidade e mitigação dos impactos ambientais, mas também pelo desenvolvimento e exploração dos potenciais tecnológico e econômico de novos materiais e combinações de matérias-primas. Dessa forma, este estudo objetivou avaliar as propriedades do ligante geopolimérico desenvolvido a partir dos precursores sólidos mencionados, determinando os parâmetros de síntese ideais, tendo em vista a resistência média à compressão do material.

2 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Utilizou-se caulim comercial, em sacas de 25 kg com granulometria padronizada em 75 µm. Para obtenção do metacaulim, o caulim utilizado foi submetido a um processo de secagem por 24 horas a 105 °C em estufa para eliminação da água superficial. A temperatura de calcinação foi definida a 850 °C por um patamar de 2 horas e o material foi resfriado de forma natural.

O procedimento de calcinação foi realizado através de um cadinho refratário para acomodação do material no interior de um forno tipo mufla, com capacidade de 6,7 L e temperatura de trabalho de até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. A partir da calcinação do caulim, que sofre alteração de sua estrutura com a perda de água estrutural,

forma-se um material rico em alumínio e silício denominado metacaulim, cuja composição e granulometria são apropriadas para síntese dos geopolímeros, não havendo necessidade de mais etapas de beneficiamento.

A escória de alto forno foi utilizada como substituição parcial ao metacaulim, oriunda do município de Marabá-PA cedida pela empresa Siderúrgica Norte Brasil coletada de acordo com a norma ABNT NBR 10007.

O material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 105 °C e moagem em moinho de bolas com volume útil de 21 L, por um período de trinta minutos, utilizando 1 kg de EAF e esferas de aço inoxidável de 15, 20 e 30 mm de diâmetro. Em seguida, realizou-se o peneiramento manual do resíduo, através de uma peneira de 200 mesh da série Tyler (abertura de 75 µm) e não foram observadas variações no aspecto de coloração do pó de escória ou a presença de resíduos orgânicos no material.

A concentração da solução alcalina de hidróxido de sódio foi adotada como um dos parâmetros de dosagem durante as sínteses, definiu-se a concentração de NaOH entre 8, 10 e 12 mol/L, determinados experimentalmente com base em diferentes intervalos de molaridades indicados na literatura.

Para o preparo do ativador, silicato de sódio foi utilizado em conjunto ao hidróxido de sódio, ambos de origem comercial, para fornecer o ativador adequado para o geopolímero, já que o NaOH contribui para a dissolução das matérias-primas. A solução de silicato de sódio alcalino utilizada caracterizou-se por ser um líquido viscoso, inodoro e de coloração entre incolor a levemente amarelado.

2.2 Métodos

No que tange o desenvolvimento dos geopolímeros, a partir da realização de experimentos realizados de forma preliminar para verificar a efetividade de diferentes intervalos de concentrações, adotou-se como variáveis de dosagem a molaridade da solução de NaOH para 8, 10 e 12 mol/L, baseado em intervalos de concentração recomendados pela literatura.

Definiu-se, ainda, a substituição parcial em massa de escória granulada de alto forno (EAF) em relação a massa total de metacaulim (MK) para formulações de 0%, 20% e 40 % com a finalidade de investigar a influência de tal substituição nas propriedades dos materiais obtidos.

De forma a simplificar as nomenclaturas das formulações, adotou-se o termo “G” como código para geopolímeros, procedido dos números 0, 20 ou 40 para indicar o teor percentual de substituição e, em complemento, o termo “M” procedido dos valores 8, 10 ou 12 indica qual o valor da concentração molar de hidróxido de sódio utilizado.

Com tais preceitos esclarecidos, adotou-se um planejamento experimental com duas variáveis no que tange uma relação de sólido e de líquido. Dessa forma, os tratamentos seguiram o esquema fatorial com dois fatores variando em três níveis (3^2), sendo um fator (eixo das abcissas) a substituição parcial de MK (fonte de aluminossilicato) por EAF (fonte de cálcio), sendo o outro fator (eixo das ordenadas) a molaridade de NaOH no intervalo escolhido.

Assim, configurou-se um delineamento composto central com triplicatas para cada tratamento tal, no qual foi utilizado como variável resposta a propriedade de resistência à compressão dos corpos de prova. O tratamento estatístico adotado e a distribuição das formulações podem ser observados na Figura 1.

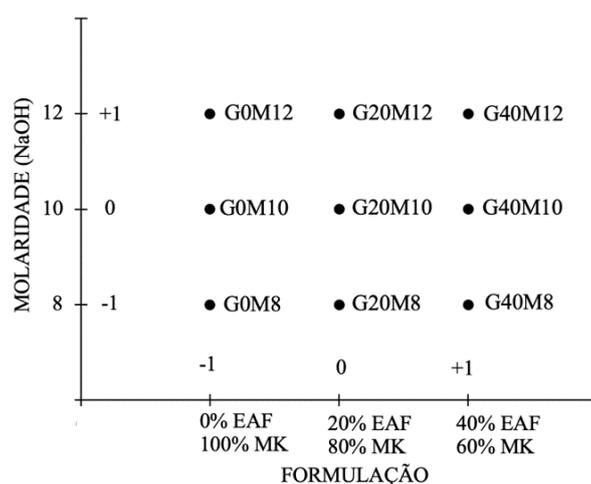


Figura 1: Formulações desenvolvidas e planejamento estatístico adotado

O processo de síntese da pasta geopolimérica para as respectivas variáveis adotadas iniciou-se com a dosagem e preparo dos precursores sólidos e da solução contendo o ativador alcalino, separadamente e como base para os experimentos e processo de mistura, foram utilizadas as recomendações da norma ABNT NBR 5738.

O MK e a EAF, em forma de pós, foram homogeneizados previamente em um recipiente de acordo com a proporção pré-estabelecida para cada formulação. Iniciou-se o processo de síntese com a adição do ativador alcalino composto por silicato de sódio de hidróxido de sódio em um béquer de plástico, este foi posicionado em um misturador de eixo vertical com hélice do tipo âncora para facilitar o processo de cisalhamento da mistura.

Em seguida, o pó homogeneizado de MK e EAF foi adicionado na solução alcalina, com uma rotação do eixo do equipamento estabelecida em 150 rpm por um período de cinco minutos para a obtenção da pasta geopolimérica.

Após o processo de homogeneização realizado pelo misturador, a pasta de geopolímero obtida foi transferida para moldes de PVC com dimensões 25 x 50 mm, em uma única camada e sem a necessidade de desmoldantes. Em sequência, os moldes foram submetidos a um processo de vibração através de um agitador eletromecânico de peneiras, configurado para frequência de 60 Hz a fim de favorecer o preenchimento de vazios eventualmente ocasionados por conta da técnica utilizada e do formato confeccionado.

As amostras foram retiradas do molde após cura inicial de 24 horas e armazenadas em temperatura e umidade ambientes no próprio laboratório. Os corpos de prova cilíndricos, após processo de cura de 7 dias, foram retificados utilizando-se uma politriz metalográfica e então direcionados para ensaios de resistência à compressão axial adaptado da norma ABNT NBR 7215.

Os precursores sólidos utilizados foram submetidos a análise mineralógica, química e morfológica. O ligante geopolimérico obtido foi avaliado no estado fresco quanto ao tempo de pega pela ABNT NBR 16606, e no estado endurecido em relação as propriedades físicas como absorção de água, índice de vazios e massa específica real seguindo diretrizes da ABNT NBR 9778 e resistência à compressão, a partir da ABNT NBR 7215, bem como análise morfológica da região da fratura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos precursores sólidos

A Figura 2 apresenta os resultados do ensaio de caracterização mineralógica através da técnica de Difração de Raios-X (DRX) para a fonte de aluminossilicato utilizada (caulim e metacaulim), cujo halo aproximado de 2θ caracteriza-se como um dos principais picos do caulim antes do processo de calcinação e não é mais observado para o difratograma do metacaulim obtido. A Figura 2 também contém o difratograma da escória granulada de alto forno, no qual se nota principalmente a presença de picos residuais de quartzo (Q) em $2\theta = 23,6^\circ$, $26,6^\circ$ e 55° .

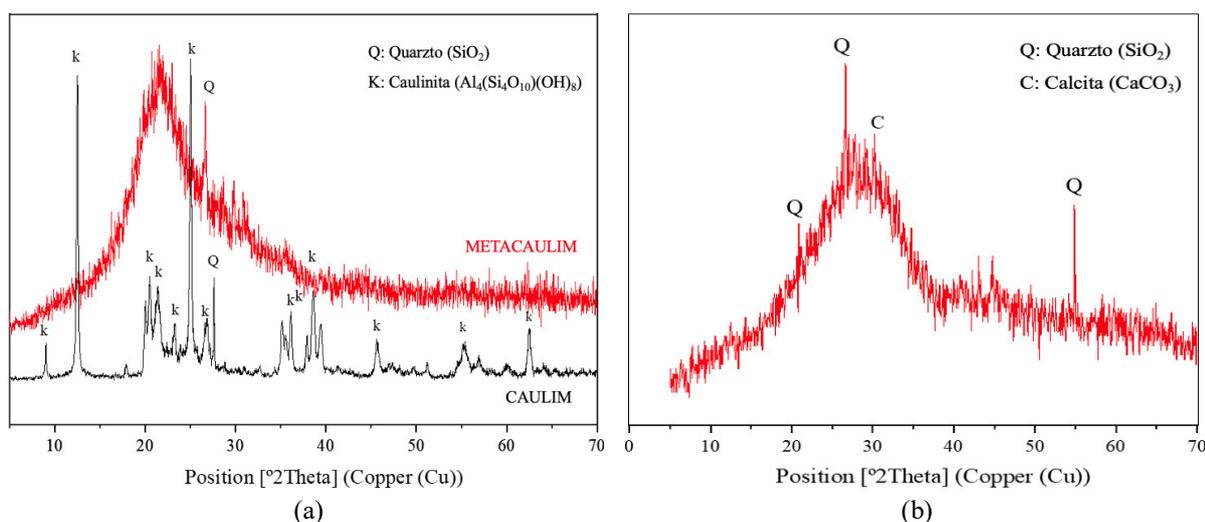


Figura 2: Difratogramas obtidos para os precursores sólidos utilizados (a) caulim e metacaulim (b) escória granulada de alto forno

Em relação ao metacaulim, que foi obtido pela calcinação a 850°C por 2 horas, é possível observar a característica reativa do material na diferença entre os difratogramas, especialmente devido à presença do halo amorfo. O processo de calcinação, sob o tempo e temperatura estipulados, foi eficiente por conta do elevado grau de amorfização da estrutura, onde não é possível notar os picos característicos da caulinita (K) anteriormente observáveis no difratograma do caulim, contendo apenas um pico residual de quartzo (Q) para $2\theta = 26,6^\circ$.

O metacaulim obtido está condizente com resultados encontrados na literatura [23, 27, 35] cujos autores realizaram estudos em temperatura igual ou próxima da utilizada neste estudo. A transformação do caulim em metacaulim é necessária para que o processo de desidroxilação de sua estrutura resulte justamente um material com característica amorfa, elevando dessa forma sua reatividade e potencializando a reação de geopolimerização [14].

A análise do difratograma indica uma característica amorfa do material que pode ser atribuída ao seu processo de resfriamento rápido por meio de jatos de água sob alta pressão, fator favorável para aumento de sua reatividade e utilização como precursor adequado para o desenvolvimento de geopolímeros [28].

Estruturas com alto grau de cristalinidade obtidas através de um resfriamento lento tendem a manter a estabilidade química e não seriam tão vantajosas para a obtenção dos geopolímeros [40]. O cálcio presente na calcita configura-se como elemento de importância para o processo de geopolimerização, sendo eficaz para o desenvolvimento de alta resistência à compressão do material [17].

Em relação a caracterização química, empregou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), tanto para o caulim comercial utilizado e o metacaulim obtido após calcinação a 850 °C por um patamar de 2 horas. Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição de óxidos e elementos obtida para o caulim comercial e metacaulim (850 °C) por meio da técnica de FRX

Composição	Quantidade (%) (Caulim)	Quantidade (%) (Metacaulim)	Composição	Quantidade (Caulim)	Quantidade (Metacaulim)
Al ₂ O ₃	35,90	37,28	CaO	0,47%	-
SiO ₂	56,35	55,66	Fe ₂ O ₃	1,35%	1,28%
P ₂ O ₅	0,84	0,78	Ag	998,6 ppm	0,10%
K ₂ O	4,76	4,70	Pb	315,2 ppm	326,5 ppm

Observa-se que tanto o caulim quanto o metacaulim possuem altos percentuais de óxidos de silício e óxido de alumínio, respectivamente com valores de 55,66% e 37,28%. Dessa forma, corrobora-se que a matéria-prima é de fato fonte de Al e Si sendo favorável para a reação geopolimérica. Tais dados, confirmam ainda as composições das fases minerais observadas anteriormente nos difratogramas, adequando-o como o principal precursor sólido utilizado na síntese de geopolímeros. Os resultados da análise de composição química do metacaulim estão congruentes com as composições encontradas na literatura [5].

No que tange a morfologia das partículas, obtida a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é possível observar o aspecto dos pós de MK e EAF na Figura 3.

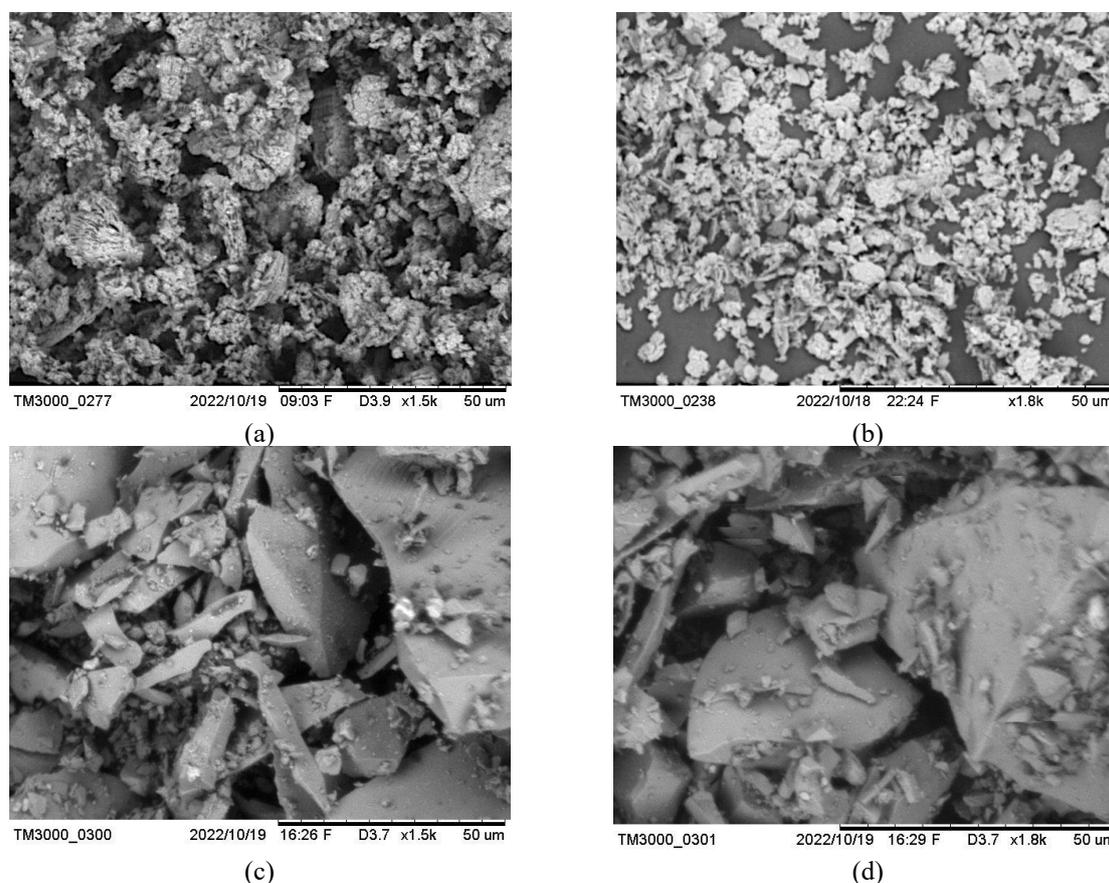


Figura 3: Morfologia das partículas de (a) caulim e (b) metacaulim, com ampliações respectivas de 1500x e 1800x. Morfologia das partículas de escória granulada de alto forno com ampliações respectivas de (c) 1500x e (d) 1800x

Por meio da amostra de caulim analisado Figura 3(a), observa-se que as partículas apresentaram superfície rugosa e tamanhos irregulares, com partículas menores que 50 μm . Em alguns casos é possível observar uma morfologia bem definida a partir de ampliações maiores, com geometrias pseudo-hexagonal para a caulinita, bem como a característica de empilhamento do tipo *booklets* [39].

Para o metacaulim, Figura 3(b), observa-se que apesar de também apresentar aglomerados de partículas irregulares semelhantes ao do caulim, é possível notar uma diminuição das folhas empacotadas, confirmando que o processo de calcinação acarreta alteração da estrutura. A junção entre as fases mineralógicas das amostras via DRX, a composição química via FRX e o aspecto morfológico via MEV corroboram que o precursor utilizado é essencialmente caulínico, com elevado teor de aluminossilicato e reativo, todos fatores favoráveis a reação de geopolimerização.

Em relação a EAF, sabe-se é composta principalmente por fases vítreas, que estão em uma estrutura de rede contínua não havendo concentrações de tensão na área interfacial. Entretanto, a literatura indica que a partir do processo de beneficiamento através do moinho de bolas, o impacto e fricção entre as esferas de aço podem promover desconexões das ligações entre moléculas e átomos [42]. Assim, quando as partículas de escória são cominuídas, a forma da superfície quebrada não apresenta característica fixa, sendo predominantemente de geometria anômala com bordas e ângulos distintos, observados nitidamente nas micrografias da Figura 3(c) e 3(d).

3.2 Propriedades no estado fresco

Na Figura 4 tem-se o gráfico dos tempos de pegas dos geopolímeros desenvolvidos, no qual se observa que tanto a substituição parcial de MK por EAF quanto a molaridade do ativador alcalino influenciam nos tempos de pega das pastas, cuja formulação G40M12 apresentou menor tempo de início (26 m) e fim de pega (37 m), podendo ser classificado como um material de pega rápida em relação as demais composições que obtiveram característica de pega semi-rápida.

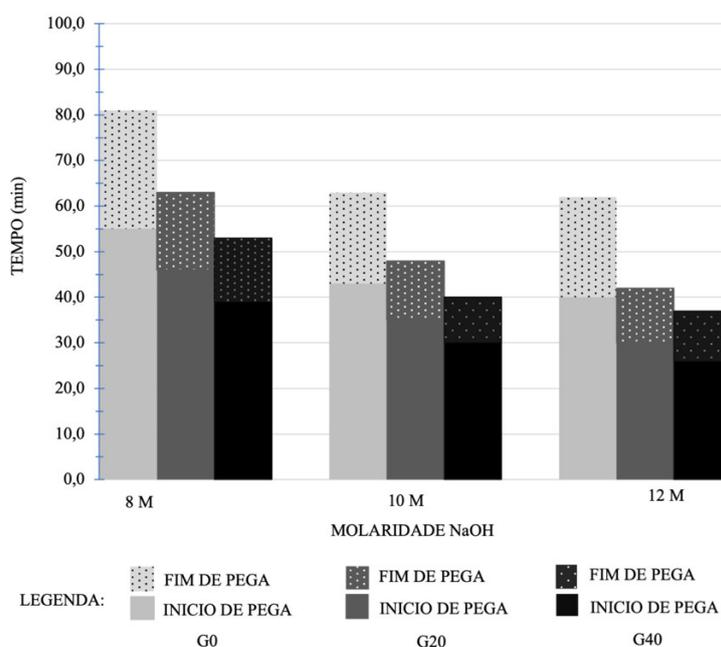


Figura 4: Resultados de início e fim de pega para os ligantes geopoliméricos desenvolvidos

Quanto a substituição parcial, nota-se que o teor de cálcio afeta o tempo de pega das pastas geopoliméricas, visto que à medida que se aumentou a substituição parcial da MK por EAF os tempos de início e fim de pega foram gradualmente reduzindo. O cálcio fornece sítios de nucleação extras durante a geopolimerização, o que acarreta a precipitação de espécies dissolvidas e, conseqüentemente, promove o endurecimento mais rápido quando comparado com geopolímeros que possuem menor quantidade de cálcio [26].

Além disso, [16] verificaram que a diminuição do teor de cálcio fornecido pela escória granulada de alto forno e o aumento da proporção de metacaulim impactava no aumento do tempo de pega para argamassas geopoliméricas, estabelecendo que de fato a presença do metacaulim em condições ambientes desacelera o tempo de pega, sendo eficaz caso tal característica seja desejada.

Quanto a molaridade do ativador alcalino, verificou-se que os tempos de pegas diminuíram a partir do aumento das concentrações. Isso decorre, segundo [41] porque o aumento da concentração de NaOH acelera a dissolução dos íons de Si^{4+} e Al^{3+} que, no que lhe concerne, otimiza a geopolimerização e, assim, reduz o tempo de pega quando comparado com as composições obtidas a partir de ativadores alcalinos com menores concentrações molares de NaOH. Sendo assim, os produtos de hidratação suplementares, juntamente com os produtos de reação geopoliméricos advindos do contato com o ativador alcalino, acarretam a diminuição dos tempos de pega observados.

Em relação ao valor de molaridade de NaOH, [20] demonstraram que para regimes de cura em temperatura ambiente ou até 65 °C, não é indicado ultrapassar a concentração de 12 mol/L, pois evidenciam que seja necessário um aumento da temperatura de cura para promover uma geopolimerização mais efetiva em concentrações maiores, o que conseqüentemente influenciaria também nos tempos de início e fim de pega dos materiais desenvolvidos.

A composição de maior massa específica obtida foi de 1,899 g/cm³ na formulação G40M12, enquanto a menor foi de 1,738 g/cm³ na formulação G0M8. A massa específica das pastas geopoliméricas para todos os códigos das formulações são demonstrados na Tabela 2, bem como o valor obtido para os pós dos precursores sólidos, estes utilizando o frasco volumétrico de Le Chatelier.

Tabela 2: Resultados para a massa específica das pastas geopoliméricas

PRECURSOR	Massa Específica (g/cm ³)	CÓDIGO	Massa Específica (g/cm ³)	CÓDIGO	Massa Específica (g/cm ³)	CÓDIGO	Massa Específica (g/cm ³)
CAULIM	2,65	G0M8	1,738	G20M8	1,842	G40M8	1,882
MK (850 °C)	2,61	G0M10	1,744	G20M10	1,853	G40M10	1,886
EAF	2,98	G0M12	1,749	G20M12	1,859	G40M12	1,899

A partir de uma média indicada para a massa específica da pasta de cimento Portland de cerca de 3,15 g/cm³, observa-se os geopolímeros possuem menor massa específica, tal que a ordem de grandeza nas para as formulações G0M8 e G40M12 correspondem, respectivamente, a 60% e 55% da média da pasta de cimento Portland.

As pastas geopoliméricas permaneceram sem grandes variações quando comparadas entre si, embora notou-se um aumento gradual à medida que a substituição parcial por EAF ocorreu, bem como a partir do aumento da concentração molar. Tal observação tem provável explicação tanto no que tange a maior massa específica de EAF (2,98 g/cm³) em relação a MK (2,61 g/cm³), quanto o maior teor em massa de hidróxido de sódio no ativador alcalino a partir de molaridades mais altas, ocasionando o aumento de densidade da pasta geopolimérica.

Em relação a reologia de pastas geopoliméricas, formulações obtidas a partir de metacaulim

podem ser vistas como uma suspensão semidiluída de partículas não-brownianas, não coloidais e não deformáveis, em um fluido newtoniano altamente viscoso [13]. Contudo, alerta-se que a presença de cálcio contido na EAF pode alterar drasticamente o modelo reológico, que pode acarretar uma alteração na configuração das forças entre as partículas e introdução de alguns comportamentos coloidais [13].

3.3 Propriedades no estado endurecido

Para os geopolímeros no estado endurecido, os resultados de ensaios físicos de absorção de água (AA), índice de vazios (I_v) e massa específica real (ρ_r) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados para os ensaios físicos no estado endurecido

CÓDIGO	AA (%)	I_v (%)	ρ_r	CÓDIGO	AA (%)	I_v (%)	ρ_r	CÓDIGO	AA (%)	I_v (%)	ρ_r
G0M8	27,79	35,28	1,83	G20M8	31,10	40,43	2,23	G40M8	27,67	39,95	2,40
G0M10	26,24	34,99	1,60	G20M10	28,45	38,84	2,18	G40M10	27,61	39,67	2,38
G0M12	24,61	28,23	1,50	G20M12	28,16	38,17	2,19	G40M12	25,10	33,63	2,17

Observa-se que a substituição parcial de metacaulim por escória granulada de alto forno, bem como o aumento do intervalo de concentração molar, ambos contribuíram para o aumento gradativo da chamada massa específica real. Tal fenômeno pode ser explicado primariamente pelo aumento de densidade da formulação à medida que se substituiu MK por EAF, tendo em vista que as massas específicas aferidas para cada precursor foram, respectivamente, $2,61 \text{ g/cm}^3$ e $2,98 \text{ g/cm}^3$.

Houve também uma tendência de aumento gradativo do índice de vazios, o que pode explicar o elevado percentual de absorção de água dos corpos de prova, dado uma significativa porosidade das amostras. Em relação a substituição parcial de MK por EAF, bem como a partir do aumento da concentração molar, observou-se uma tendência de diminuição da absorção de água.

Para uma dada composição e temperatura de cura, materiais geopoliméricos que são produzidos com ativadores a base de sódio (NaOH) são mais porosos e apresentam diâmetros médios de poros maiores, quando comparado com aqueles obtidos a partir de ativadores a base de potássio (KOH) [21]. Sobre a presença do metacaulim no sistema, o MK possui propriedades comparáveis a da argila, que se expande e se contrai uma vez exposto ao contato com a água. Por conta disso, os espécimes contendo maior percentual em massa de metacaulim apresentaram poros mais abertos e com menor densidade de massa específica real [1].

Constata-se que a adição de EAF também exerce uma influência na porosidade. Em seu estudo, [30] verificaram que o uso de escória de alto forno em vez de, por exemplo, cinzas volantes em geopolímeros promove uma diminuição da porosidade, possivelmente devido à natureza química dos precursores. Já [31] propuseram que a formação simultânea do gel geopolimérico e do gel hidrato de silicato de cálcio e alumínio formado na presença de cálcio pode ajudar a preencher as lacunas entre as diferentes fases hidratadas e as partículas não reagidas, resultando em uma matriz mais homogênea. No entanto, não há conclusões completas sobre a contribuição dos diferentes géis, portanto, outros parâmetros provavelmente devem ser levados em consideração.

A questão da porosidade do geopolímero é amplamente afetada, ainda, pela ativação térmica durante a cura. Em geral, os geopolímeros curados a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam tamanhos médios de poros menores e volumes totais de poros maiores do que aqueles curados à temperatura ambiente, que geralmente podem ser dominados por poros no intervalo de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ a $1 \text{ }\mu\text{m}$. Uma das possibilidades para tal fenômeno é a chamada sinérese, que provoca a expulsão da água

aprisionada durante a contração do gel geopolimérico e acarreta a posterior geração de poros [21].

3.4 Análise da resistência à compressão

A Figura 5 demonstra o gráfico para os resultados de testes de resistência à compressão aos sete dias, realizado para composições de 0%, 20% e 40% de substituição parcial em massa de MK por EAF em três diferentes molaridades de 8, 10 e 12 mol/L, conforme os parâmetros de síntese definidos experimentalmente.

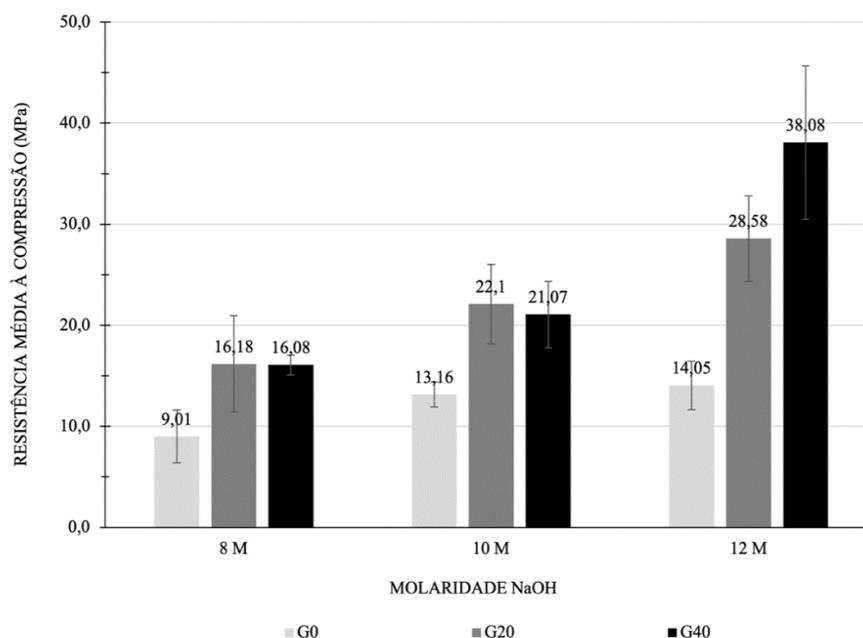


Figura 5: Resultados de resistência média a compressão para os geopolímeros desenvolvidos

Observa-se que as maiores resistências à compressão ocorreram nas formulações obtidas com ativador alcalino a 12 molar, tal que se obteve 38,08 MPa para a formulação G40M12 dentre as composições envolvendo a escória, e 14,05 MPa para a formulação GM0M8 entre as composições sem a adição de escória.

Além disso, nota-se o aumento da resistência ao realizar qualquer percentual de substituição de MK por EAF, tal que substituir MK por 20% de EAF (G20) aumentou a resistência à compressão dos geopolímeros em mais de 30% e ao substituir MK por 40% de EAF (G40) aumentou a resistência à compressão em mais de 50%. Os resultados estão de acordo com as evidências presentes na literatura de que escória participa ativamente durante a reação de geopolimerização e do aumento de resistência mecânica do material [3, 17].

Tal fenômeno pode ser explicado pelo teor de cálcio presente na composição do resíduo, cuja fase mineral calcita pôde ser observada no difratograma apresentado anteriormente durante a etapa de caracterização mineralógica. A presença de calcita tende a levar a uma reação geopolimérica mais efetiva devido a um simples efeito microagregado, que sugere que ainda que haja pouca quantidade de dissolução de minerais carbonáticos, já é suficiente para liberar Ca^{2+} ou Mg^{2+} para ter-se um resultado notável na estrutura do gel geopolimérico [36].

Ao correlacionar a propriedade física de absorção de água com a resistência à compressão dos geopolímeros, constata-se que a concentração molar do ativador alcalino influencia em ambas as propriedades, tal que para uma mesma formulação em termos de substituição parcial de MK por EAF, independente da molaridade do ativador alcalino, pelo menos 54,10%

($R^2 = 54,10$) da variação de resistência à compressão é explicada pela absorção de água, conforme visto na Figura 6.

Portanto, o desempenho mecânico dos geopolímeros de resistência à compressão pode ser associado à absorção de água e a molaridade do ativador alcalino a base de NaOH, sendo inevitável que propriedades de resistência mecânica sofram alterações.

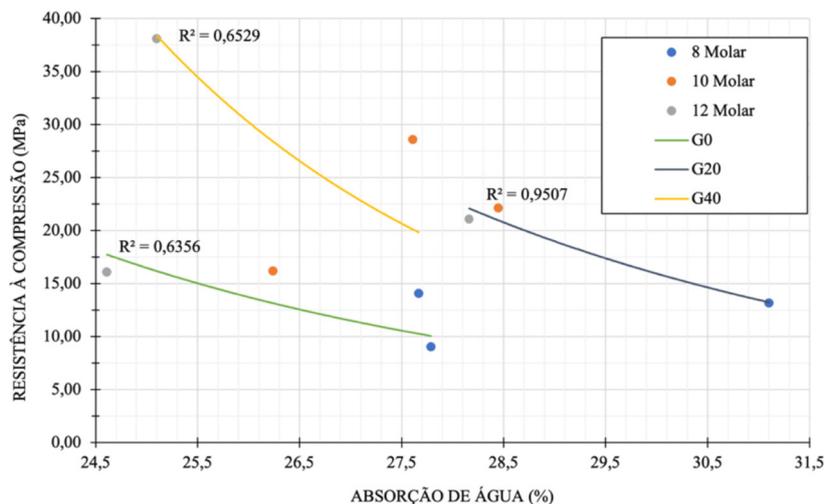


Figura 6: Correlação entre a absorção de água e a resistência média à compressão dos geopolímeros em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH

A resistência à compressão dos geopolímeros altera-se a partir de qualquer variação no produto da reação, partículas residuais e na estrutura dos poros do material, com a estrutura dos poros significativamente relacionada com as propriedades mecânicas, especialmente em idades de cura precoces [32].

Neste sentido, a molaridade do ativador alcalino influencia em ambas as propriedades analisadas, tal que quanto menor a sua molaridade, maior a tendência de se forma poros nos geopolímeros e, conseqüentemente, isso influencia na maior absorção de água pelos geopolímeros e menor resistência à compressão.

É relatado, também, por [25] que a relação sólido-líquido afeta significativamente a porosidade dos geopolímeros nas zonas de transição interfacial, pois o aumento da água cria pontos de vulnerabilidade na matriz cimentícia do geopolímero, o que promove a redução da resistência à compressão. Neste caso, tal conceito pode justificar os resultados observados para as composições com menor concentração molar e maior percentual em massa de MK, já que apresentaram também maior percentual de absorção de água.

Quando se correlaciona os resultados de resistência à compressão com os respectivos tempos de início de pega das formulações desenvolvidas, observa-se que as formulações com maior substituição parcial de MK por EAF e maior concentração molar apresentam menores tempos de início, bem como maior resistência à compressão, conforme mostra a Figura 7.

Logo, independente da molaridade do ativador alcalino e da substituição parcial de MK por EAF, estima-se que 91,32% ($R^2 = 0,9132$) da variação de resistência à compressão dos geopolímeros é explicado pelo tempo de início de pega.

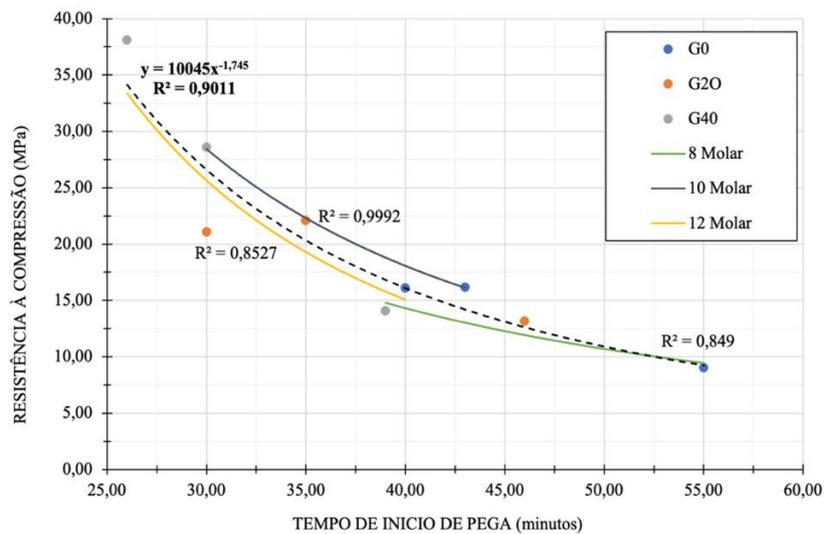


Figura 7: Correlação entre o tempo de início de pega e a resistência média à compressão em função da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH

Outro aspecto observado é quanto a maior substituição parcial de MK por EAF menor é o tempo de pega e maior a resistência à compressão dos geopolímeros. Isso se deve devido a aumento da quantidade de cálcio nas formulações, que promove um enrijecimento mais rápido nos geopolímeros e conseqüentemente maior resistência, estando em conforme com o relatado pela literatura [7, 17]. Tal fenômeno pode ser atribuído aos sítios de nucleação extras durante a geopolimerização que ocorrem a partir da presença do cálcio, o que promove a precipitação de espécies dissolvidas e, conseqüentemente, favorece o endurecimento das pastas geopoliméricas [26].

As micrografias da Figura 8 demonstram a região da fratura para a formulação G0M8 de menor resistência mecânica obtida durante o ensaio de compressão axial (9,01 MPa), onde é possível observar a propagação de trincas (setas vermelhas), bem como poros, vazios e descontinuidades (setas amarelas), além de prováveis partículas não reagidas (setas brancas).

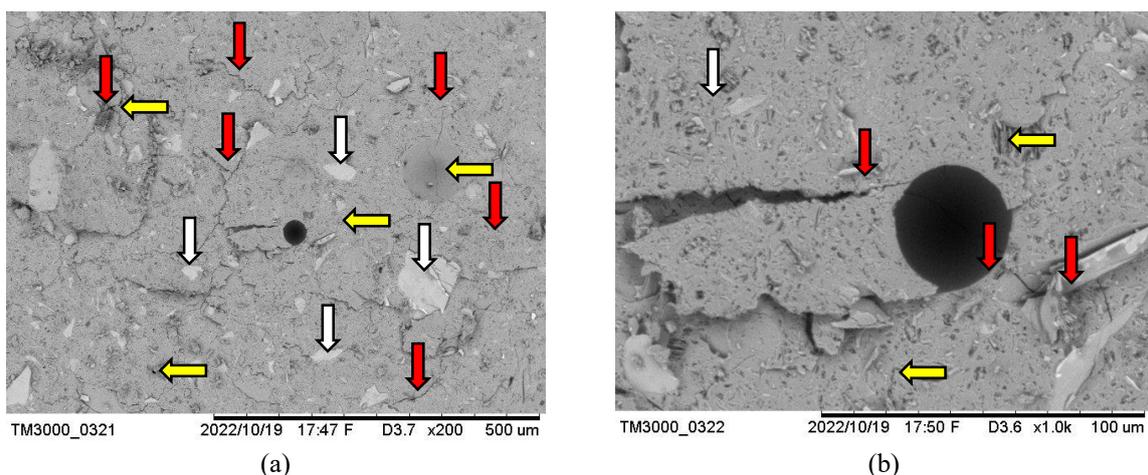


Figura 8: Morfologia da região da fratura da formulação G0M8 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x

É possível observar na micrografia da Figura 8(a) uma propagação bem definida de trincas, bem como a presença de poros. É relatado que os ligantes geopoliméricos são suscetíveis a rachaduras causadas pela presença de microporos atribuídos a presença de quartzo na matriz, que dificulta o processo geopolimerização por causar separação interfacial e formação de

microfissuras após o processo de cura [2]. Além disso, geopolímeros que apresentam menor resistência mecânica à temperatura ambiente pode conter mais partículas não reagidas de precursores sólidos [12].

Em relação a micrografia da Figura 8(b), a região circular de coloração mais escurecida pode ser atribuída a um poro, [33] ressaltam que o crescimento e a propagação de trincas dependem das localizações relativas dos poros. Devido à natureza de fratura frágil de tais materiais, uma sollicitação mecânica externa gera várias trincas com características descontínuas ao longo de direções preferenciais em relação ao eixo de carga e a partir da coalescência de trincas e microfissuras, pode levar-se aos planos de clivagem que, por fim, resultam no colapso do material.

As micrografias da Figura 9 demonstram a região da fratura para a formulação G40M12 de maior resistência mecânica obtida durante o ensaio de compressão axial (38,08 MPa), onde é possível observar a característica da propagação de trincas (setas vermelhas), poros e vazios (setas amarelas) e partículas de metacaulim provavelmente não reagidas (setas brancas).

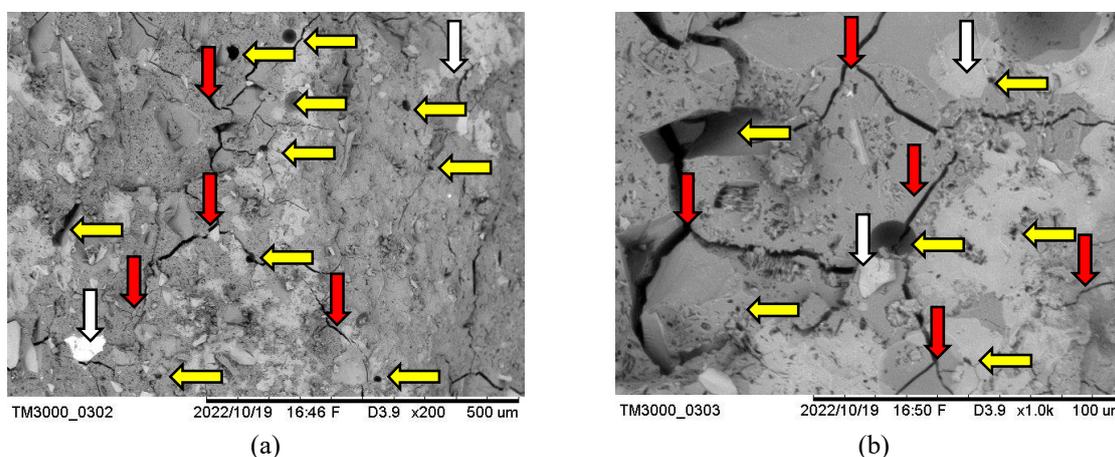


Figura 9: Morfologia da região da fratura da formulação G40M12 (a) ampliação 200x (b) ampliação 1000x

As explicações apresentadas para a região da fratura envolvendo a EAF seguem os mesmos princípios da composição utilizando apenas MK, entretanto, as microfissuras observadas podem ser o resultado de um acúmulo de tensões ocorrido entre as partículas dos precursores sólidos no que tange o desenvolvimento microestrutural do processo de geopolimerização, conceito demonstrado também por estudos de [4].

Do ponto de vista microestrutural, o aumento da resistência mecânica se baseia nos produtos das reações com o hidróxido de sódio, sendo predominantemente géis de silicato de cálcio hidratados, semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento Portland [22].

No entanto, tais géis apresentam quantidades menores de Ca e mais quantidades de Al nas localizações tetraédricas o que resulta em maior grau de polimerização e reticulação entre as cadeias de gel C-A-S-H obtidas [22]. Prevê-se que vazios e poros dentro de ligantes geopoliméricos sejam preenchidos com o gel, o que colabora com o preenchimento das lacunas entre as diferentes fases hidratadas e partículas não reagidas.

A formação do gel C-S-H dentro de um ligante geopolimérico a base de MK e EAF pode funcionar como um “microagregado” e, assim, a resistência à compressão dos ligantes poderá aumentar. Contudo, os autores ressaltam que à medida que a concentração de cálcio aumenta, a formação do gel geopolimérico e do gel C-S-H podem interferir entre si [43].

Tendo em vista tal fenômeno, há a possibilidade de em vez de ter-se apenas uma fase atuando como um “microagregado” no preenchimento de vazios e poros da matriz geopolimérica, e as duas reações acabarem por disputar pelos silicatos solúveis e pelo espaço disponível para o

crescimento das cadeias [43]. Conseqüentemente, o geopolímero obtido poderá ser desordenado apresentando duas fases de tamanho semelhante e mais poros residuais poderão ser produzidos, culminando em uma redução de resistência mecânica.

Quando comparadas as micrografias obtidas para as ambas as formulações, pode-se notar uma presença maior de partículas esbranquiçadas na matriz geopolimérica da amostra de G40M12 em relação a G0M8, o que talvez seja um indicativo da formação de duas fases de tamanhos semelhantes e da referida disputa entre os géis geopoliméricos e géis de C-S-H acarretados pela presença do cálcio na composição da EAF.

Porém, a correlação entre os resultados dos ensaios físicos e de resistência à compressão aferidos anteriormente podem indicar que, apesar do fenômeno descrito da possibilidade de interferência entre os géis, o processo de ativação alcalina e a suplementação de cálcio foram satisfatórios para o aumento da resistência mecânica dos ligantes desenvolvidos.

Tal afirmação é baseada no aumento de cerca de 322% da resistência à compressão da formulação G40M12 comparada a formulação G0M8, bem como os menores percentuais de AA (25,10%) e I_v (33,63%) para G40M12 em relação aos valores de AA (25,10%) e I_v (33,63%) obtidos para a formulação G0M8.

Para além das características químicas e microestruturais, o processo de moldagem do corpo de prova também tem papel fundamental durante a solitação mecânica, com eventuais desníveis ocasionados pelos moldes utilizados e pelo processo manual de retifica podendo ter influenciado na distribuição das cargas e nas variações dos dados de resistência coletados durante o ensaio de compressão axial.

A Tabela 4 apresenta o resultado da ANOVA do modelo de regressão linear múltipla dos dados analisados de resistência à compressão dos geopolímeros desenvolvidos neste estudo, no qual se nota que todos os coeficientes do modelo foram significativos, pois os p -valores são menores que 5% (0,05).

Tabela 4: Resultados da análise estatística

Fonte da variação	gl	SQ	QM	f -valor	p -valor
Substituição parcial	2	851,17	425,58	27,6992	$6,360 \cdot 10^{-6}$
Molaridade de NaOH	2	889,47	444,74	28,9458	$4,833 \cdot 10^{-6}$
Interação	4	380,78	95,10	6,958	0,003289
Dentro	16	245,83	15,36		

Constata-se que ambos os fatores substituição parcial de MK por EAF e molaridade do ativador alcalino, bem como a interação entre eles, influenciam de modo significativo na propriedade de resistência à compressão dos geopolímeros.

A Figura 10 exibe um gráfico representativo do modelo obtido, no qual se observa que molaridade do ativador alcalino à base de NaOH e a substituição parcial de MK por EAF influenciam na resistência à compressão das pastas geopoliméricas estudadas.

O coeficiente de determinação deste modelo foi próximo de 1 ($R^2 = 0,8535$). Logo, 85,35% do modelo obtido consegue explicar a variação de resistência à compressão dos geopolímeros em função dos fatores utilizados na regressão. Ressalta-se que essa solução se limita a faixa utilizada de cada fator, isto é, substituição parcial de MK por EAF de 0%, 20% e 40% e molaridade do ativador alcalino à base de NaOH de 8, 10 e 12 mol/L.

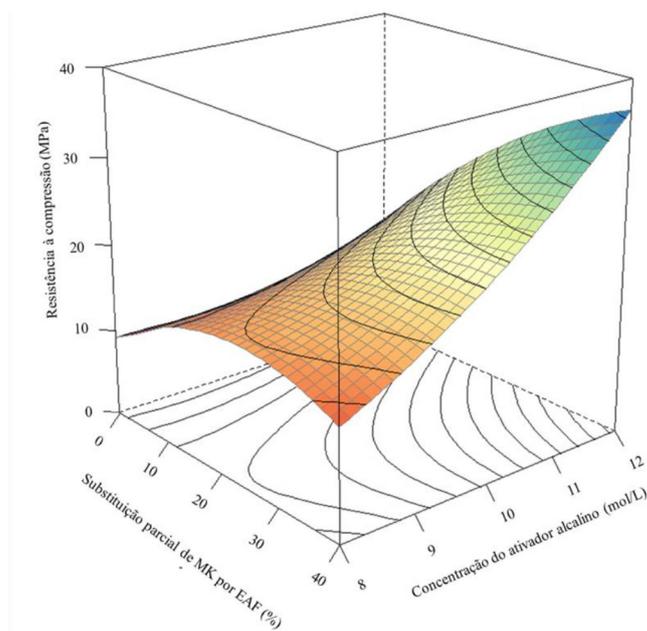


Figura 10: Influência da substituição parcial de MK por EAF e da molaridade do ativador alcalino a base de NaOH na resistência à compressão dos geopolímeros aos 7 dias de cura em temperatura ambiente

4 CONCLUSÕES

Neste estudo foi avaliado o ligante geopolimérico obtido a partir da combinação de metacaulim e escória granulada de alto forno. Para tanto, foram realizadas caracterizações tanto dos precursores quanto dos geopolímeros desenvolvidos. A partir das análises e correlações feitas, é possível concluir que:

- a Difractometria de Raios-X evidenciou que o metacaulim e a escória de alto forno possuem alo amorfo e fases minerais de quartzo, caulinita e calcita, o que torna esses materiais adequados para síntese de geopolímeros, tendo em vista que são reativos;
- a Fluorescência de Raios-X evidenciou que a composição rica em óxidos de silício e alumínio do metacaulim é apropriada para desenvolvimento de geopolímeros. A ausência de óxido de cálcio no metacaulim permite utilizar a EAF como fonte de cálcio suplementar, favorecendo seu uso como um dos precursores;
- os parâmetros de síntese do geopolímeros, como a velocidade de mistura, a concentração molar do ativador alcalino a base de NaOH e a proporção da substituição parcial de MK por EAF influenciam diretamente nas propriedades do produto;
- o tempo de pega dos geopolímeros é influenciado inversamente pela molaridade do ativador alcalino a base de NaOH e pela substituição parcial de MK por EAF, visto que à medida que se aumentam esses parâmetros de síntese, ocorre uma redução do tempo de pega dos geopolímeros;
- a massa específica dos geopolímeros é influenciado diretamente pela molaridade do ativador alcalino a base de NaOH e pela substituição parcial de MK por EAF, uma vez que, mesmo que sensível, à medida que se aumentam esses parâmetros de síntese, ocorre aumento da massa específica dos geopolímeros;
- os índices físicos dos geopolímeros desenvolvidos, como absorção de água, índice de vazios e massa específica real, são influenciados pela variação da molaridade do ativador alcalino e da substituição parcial de MK por EAF, tal que, por exemplo, o aumento da molaridade do ativador alcalino causa redução nos valores desses índices físicos;

- a propriedade de resistência à compressão dos materiais estudados foi diretamente influenciada, principalmente, pela molaridade do ativador alcalino, com a formulação G40M12 apresentando maior resistência aos sete dias (38,08 MPa). Tal observação pode ser justificada pela presença de cálcio na estrutura geopolimérica, com 85,35% do modelo estatístico obtido sendo apto a explicar a variação de resistência à compressão em função dos fatores utilizados na regressão;
- constatou-se, ainda, que as propriedades de tempo de pega e absorção de água dos geopolímeros estão intrinsecamente correlacionadas no que tange as alterações de resistência mecânica;
- a análise da região da fratura demonstrou que os geopolímeros possuem característica de fratura frágil, com rachaduras e propagação de trincas associadas a presença de poros e microporos, estes com origem tanto da natureza mineralógica do material como provavelmente do processo de síntese e fabricação dos corpos de prova; e
- os parâmetros de síntese ideais definidos foram os utilizados na formulação G40M12, com rotação do misturador a 150 rpm, a proporção de substituição parcial de MK por EAF em 40% e, por fim, a concentração de NaOH utilizada no ativador alcalino de 12 molar.

Para além das propriedades tecnológicas adequadas, o potencial dos materiais geopoliméricos são de extrema valia quando observado os aspectos de sustentabilidade, pois aceitam tanto materiais de origem natural quanto uma gama de resíduos industriais em sua composição. Em paralelo, a não emissão de CO₂ durante sua síntese contribui diretamente para a mitigação dos diversos impactos ambientais comumente associados a produção do cimento Portland e fornece alternativas para o abastecimento da cadeia produtiva do setor de construção civil.

5 Agradecimentos

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/ITEC/ UFPA), a Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT/UFPA) e aos laboratórios: Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC/UFAM), Laboratório Multiusuários de Microanálises em Materiais (LMMM/IGE/UNIFESSPA), Laboratório de Materiais Porosos e Sintetizados (LAMPS/UFPA), Laboratório de Práticas Tecnológicas (LAPTEC/UFPA) e Laboratório de Engenharia Química (LEQ/PRODERNA/UFPA).

6 REFERÊNCIAS

- [1] F. N. Al-Husseinawi, W. Atherton, Z. Al-Khafaji, M. Sadique, Z. M. Yaseen. The impact of molar proportion of sodium hydroxide and water amount on the compressive strength of slag/metakaolin (waste materials) geopolymer mortar. *Advances In Civil Engineering*, 2022:1–14, 2022. <http://dx.doi.org/10.1155/2022/5910701>.
- [2] L. Al-Jaber1, A. K. W. Al-Saraj, A. J. S. Al-Serai. Scanning electron microscopy of metakaolin based geopolymer concrete. *Journal Of Physics: Conference Series*, 2114(1): 012061, 2021. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012061>.
- [3] I. H. Aziz, M. M. A. B. Abdullah, M. A. A. M. Salleh, A. V. Sandu. The incorporation of sodium hydroxide (NaOH) concentration and CaO-Si components on ground granulated blast furnace slag geopolymers. *Materials Science and Engineering*, 864:012005, 2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/864/1/012005>.
- [4] A. Bouaissi, L. Li, M. M. A. B. Abdullah, Q. Bui. Mechanical properties and microstructure analysis of FA-GGBS-HMNS based geopolymer concrete. *Construction and Building*

- Materials*, 210:198–209, 2019.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.03.202>.
- [5] W. S. Brito, S. M. Brum, A. L. M. F. Silva, A. M. P. F. Felipe, J. A. da S. Souza. Avaliação do comportamento reológico e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. *Revista Matéria*, 23(3), 2018.
<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0508>.
- [6] V. S. Cândido, A. C. R. da Silva, N. T. Simonassi, E. S. Lima, F. S. da Luz, S. N. Monteiro. Mechanical and microstructural characterization of geopolymeric concrete subjected to fatigue. *Journal Of Materials Research and Technology*, 7(4):566–570, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.011>.
- [7] H. Castillo, H. Collado, T. Droguett, S. Sánchez, M. Vesely, P. Garrido, S. H. Palma. Factors affecting the compressive strength of geopolymers: a review. *Minerals*, 11(12):1317, 2021.
<http://dx.doi.org/10.3390/min11121317>.
- [8] S. K. Das, S. Shrivastava. Siliceous fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete under ambient temperature curing condition. *Structural Concrete*, 22(S1):E341–E351, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/suco.201900201>.
- [9] J. Davidovits. Geopolymer cement, a review. *Geopolymer Science and Technics, Technical Paper #21, Geopolymer Institute Library*, 2013.
- [10] S. Dawczyński, R. Krzywon, M. Górski, W. Dubińska. Geopolymer concrete - applications in civil engineering, In: *XXXI Salon Tecnológico de la Construcción*, Valencia, Spain, 2017.
- [11] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh. Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay. *Applied Clay Science*, 139:40–44, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.018>.
- [12] M. Dudek, M. Sitarz. Analysis of changes in the microstructure of geopolymer mortar after exposure to high temperatures. *Materials (Basel)*, 13(19):4263, 2020.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma13194263>.
- [13] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, J-B. d'E de Lacaillerie. Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. *Soft Matter*, 10(8):1134, 2014. <http://dx.doi.org/doi:10.1039/c3sm51889b>.
- [14] U. Ghani, S. Hussain, N. U. Amin, M. Imtiaz, S. A. Khan. Role of calcination on geopolymerization of lateritic clay by alkali treatment. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(3):101198, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101198>.
- [15] A. M. Humad, A. Kothari, J. L. Provis, A. Cwirzen. The effect of blast furnace slag/fly ash ratio on setting, strength, and shrinkage of alkali-activated pastes and concretes. *Frontiers In Materials*, 6(9):01–10, 2019. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00009>.
- [16] G. F. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S. K. Ghoshal, M. A. M. Ariffin. Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4):1557–1566, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2016.11.011>.
- [17] N. H. Jamil, M. M. A. B. Abdullah, F. C. Pa, M. Hasmaliza, W. M. A. W. Ibrahim, I. H. A. Aziz, B. Jez, M. Nabialek. Phase transformation of kaolin-ground granulated blast furnace slag from geopolymerization to sintering process. *Magnetochemistry*, 7(3):32–26, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry7030032>.

- [18] A. M. de Jesus, R. K. Vieira, A. K. Vieira. Use of sludge from water treatment station to produce geopolymer cement. *Brazilian Applied Science Review*, 4(6):3367–3378, 2020. <https://doi.org/10.34115/basrv4n6-006>.
- [19] R. M. Kalombe, V. T. Ojumu, C. P. Eze, S. M. Nyale, J. Kevern, Leslie F. Petrik. Fly ash based geopolymer building materials for green and development. *Materials*, 13(24):5699, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13245699>.
- [20] C. N. Livi, W. L. Repette. Effect of NaOH concentration and curing regime on geopolymer. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 10(6):1174–1181, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952017000600003>.
- [21] Y. Luna-Galiano, C. F. Pereira, M. Izquierdo. Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength. *Materiales de Construcción*, 66(324):e098, 2016. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.10215>.
- [22] M. T. Marvila, A. R. G. de Azevedo, C. M. F. Vieira. Reaction mechanisms of álcali activated materials, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 14(3):e14309, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952021000300009>.
- [23] L. G. de A. Melo, R. A. Pereira, E. F. C. Pires, F. A. I. Darwish, F. J. da Silva. Physicochemical characterization of pulverized phyllite rock for geopolymer resin synthesis. *Materials Research*. 20:236–243, 2017. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0968>.
- [24] H. T. Nguyen, P. T. Dang. Fly Ash-Based Geopolymer: green material in carbon-constrained society. *Solid State Phenomena*, 321(1):65–71, 2021. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.321.65>.
- [25] N. Nikoloutsopoulos, A. Sotiropoulou, G. Kakali, S. Tsvilis. The effect of solid/liquid ratio on setting time, workability and compressive strength of fly ash based geopolymers. *Materials Today: Proceedings*, 5(14): 27441–27445, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.062>.
- [26] S. Pangdaeng, V. Sata, J. B. Aguiar, F. Pacheco-Torgal, P. Chindaprasirt. Apatite formation on calcined kaolin–white Portland cement geopolymer. *Materials Science and Engineering: C*, 51(1):1–6, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.039>.
- [27] D. S. de T. Pereira, F. J. da Silva, A. B. R. Porto, V. S. Candido, A. C. R. da Silva, F. da C. G. Filho, S. N. Monteiro. Comparative analysis between properties and microstructures of geopolymeric concrete and portland concrete. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(4):606–611, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.008>.
- [28] M. G. Pimentel, A. L. R. Vasconcelos, M. de S. Picanço, J. V. B. de Souza, A. N. Macêdo. Caracterização da escória de alto forno proveniente de resíduos industriais visando seu uso na construção civil. *Brazilian Applied Science Review*, 3(2):895–907, 2019. <https://doi.org/10.34115/basr.v3i2.927>.
- [29] A. Porto. *Estudo do concreto geopolimérico a partir de metacaulim da região norte com adição de escória de alto forno*. Monografia de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua – PA, Brasil, 2019.
- [30] J. L. Provis, R. J. Myers, C. E. White, V. Rose, J. S. J. van Deventer. X-Ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement*

- and Concrete Research*, 42(6):855–864, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.004>.
- [31] S. Puligilla, P. Mondal. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 43:70–80, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.004>.
- [32] P. R. J. Quiatchon, I. J. R. Dollente, A. B. Abulencia, R. G. de G. Libre Jr., Ma. B. D. Villoria, E. J. Guades, M. A. B. Promentilla, J. M. C. Ongpeng. Investigation on the compressive strength and time of setting of low-calcium fly ash geopolymer paste using response surface methodology. *Polymers*, 13(20):3461, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13203461>.
- [33] M. Rezanezhad, S. A. Lajevardi, S. Karimpouli. Effects of pore(s)-crack locations and arrangements on crack growth modeling in porous media. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 107:102529, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102529>.
- [34] R. A. S. Ribeiro, M. G. S. Ribeiro, G. P. Kutyla, W. M. Kriven. Amazonian metakaolin reactivity for geopolymer synthesis. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019: 8950764, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/8950764>.
- [35] T. da S. Rocha, D. P. Dias, F. C. C. França, S. N. Monteiro, A. R. G. de Azevedo, R. R. de S. Guerra. Influência da calcinação completa do metacaulim na resistência mecânica de argamassas geopoliméricas, In: Anais do Congresso Anual da ABM, 72(72):1773–1780, 2017. <http://dx.doi.org/10.5151/1516-392X-30542>.
- [36] A. S. Sauffi, W. M. W. Ibrahim, M. M. A. B. Abdulla, R. Ahmad, F. A. Zaidi, A. V. Sandu e Subaer. A review of carbonate minerals as an additive to geopolymer materials. IOP Conference Series. *Materials Science and Engineering*, 551(1):012084, 2019. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/551/1/012084>.
- [37] A. C. R. da Silva, D. S. de T. Pereira, F. J. da Silva, V. S. Candido e C. Thaumaturgo. Estudo da dosagem experimental de concreto geopolimérico. *Revista SODEBRAS*, 11(132):237–241, 2016.
- [38] M. Sitarz, M. Urban e I. Hager. Rheology and mechanical properties of fly ash-based geopolymer mortars with ground granulated blast furnace slag addition. *Energies*, 13(10):2639, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/en13102639>.
- [39] B. B. Sousa, J. A. R. Rego, D. S. B. Brasil e M. C. Martelli. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, 66(380):404–412, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663802758>.
- [40] G. Sun, J. Zhang e N. Yan. Microstructural evolution and characterization of ground granulated blast furnace slag in variant pH. *Construction and Building Materials*, 251, 118978, 2020. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118978>.
- [41] P. Topark-Ngarm, P. Chindaprasirt e V. Sata. Setting time, strength, and bond of high-calcium fly ash geopolymer concrete. *Journal of materials in civil engineering*, 27(7):04014198, 2015. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001157](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001157).
- [42] H. Wan, Z. Shui e Z. Lin. Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 133–137, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(03\)00252-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(03)00252-7).
- [43] C. K. Yip, G. C. Lukey e J. S. J. van Deventer. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement And Concrete Research*, 35(9):1688–1697, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>.