CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SÂMARA FRANÇA

MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS PRODUZIDOS UTILIZANDO CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO PRECURSOR ÚNICO

BELO HORIZONTE

2023

SÂMARA FRANÇA

MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS PRODUZIDOS UTILIZANDO CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO PRECURSOR ÚNICO

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Augusto Cesar da Silva Bezerra

BELO HORIZONTE

2023

França, Sâmara
F815m Materiais álcali-ativados produzidos utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar precursor único / Sâmara França. – 2023.
147 f. : il., gráfs, tabs., fotos.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.
Orientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra.
Bibliografia: f. 110-147.
Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil.

1. Materiais de construção – Teses. 2. Cana de açúcar – Derivados – Teses. 3. Desenvolvimento sustentável – Teses. I. Bezerra, Augusto Cesar da Silva. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil. III. Título.

CDD 620.118

Elaboração da ficha catalográfica pela bibliotecária Jane Marangon Duarte, CRB 6º 1592 / Cefet/MG

SÂMARA FRANÇA

MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS PRODUZIDOS UTILIZANDO CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO PRECURSOR ÚNICO

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Documento assinado digitalmente
gov.br
AUGUSTO CESAR DA SILVA BEZERRA
Data: 02/06/2023 13:34:27-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Augusto Cesar da Silva Bezerra
Orientador
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Documento assinado digitalmente
gov.br
PAULO HENRIQUE RIBEIRO BORGES
Data: 14/06/2023 10:40:01-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Paulo Henrique Ribeiro Borges
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Maria Teresa Paulino Aguilar:29733723649
Assinado digitalmente por Maria Teresa Paulino Aguilar:29733723649
DN: CN=Maria Teresa Paulino Aguilar:29733723649, OU=UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais, O=ICPEdu, C=BR
Razão: Eu sou o autor deste documento
Localização: sua localização de assinatura aqui
Data: 2023.05.25 19:07:51-03'00'
Foxit Reader Versão: 10.1.1

Profa. Maria Teresa Paulino Aguilar
Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil, UFMG

Documento assinado digitalmente
gov.br
JOSE MARIA FRANCO DE CARVALHO
Data: 25/05/2023 17:11:02-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. José Maria Franco de Carvalho
Departamento de Engenharia Civil, UFV

BELO HORIZONTE
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe e ao meu pai, dona Márcia Aparecida Lima e seu Sinval França Filho, que me criaram para o sonho. Agradeço à minha irmã, Sara França, que sempre foi e sempre será minha melhor amiga. Agradeço a todas e todas que direta ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível não apenas este trabalho, mas também esta pesquisadora.

Agradeço também ao CEFET-MG e a CEMIG por todo apoio e infraestrutura necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

Muito obrigada!

RESUMO

A produção de cimento Portland apresenta significativa importância para o desenvolvimento social e econômico de um país, entretanto gera impactos ambientais desde a extração das matérias primas até produção do clínquer. Apesar dos impactos, a demanda de cimento Portland ainda é crescente em países em desenvolvimento como Índia, China e Brasil. Diante deste impasse, pesquisas para o desenvolvimento de materiais alternativos ao cimento Portland estão crescendo ao redor do mundo. Entre estas pesquisas destacam-se aquelas relacionadas aos materiais álcali-ativados (MAAs). Os MAAs são considerados mais ecoeficientes que o cimento Portland por emitirem menos CO_2 durante seu processo de produção. Além disso, as matérias primas utilizadas no seu desenvolvimento são, geralmente, resíduos ou rejeitos de outros processos industriais. A cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) é um exemplo de resíduo gerado em grande escala no Brasil e com grande potencial de utilização para produção de MAAs. Diante disso, o presente trabalho desenvolveu MAAs utilizando a CBCA como precursor único. Para isto, a reatividade das cinzas foi avaliada por meio de testes químicos. Posteriormente, a viabilidade do material foi verificada por meio de ensaios físicos, mecânicos e de durabilidade. Como resultado verificou-se que as pastas álcali-ativadas produzidas a partir de CBCA como precursor exclusivo apresentam constituição estrutural semelhante a pastas produzidas a partir de precursores tradicionais. Além disso, concluiu-se que a CBCA é um precursor exclusivo viável uma vez que as pastas atingiram resistência mecânica significativa (21,39 MPa), baixa densidade aparente (1,74 g/cm³) e baixa porosidade (3,54%) aos 28 dias de cura. Em relação à durabilidade, concluiu-se que as matrizes produzidas a partir de CBCA como precursor exclusivo apresentam excelente resistência ao ataque ácido uma vez que apresentam aumento de resistência à compressão após 7 dias de imersão em ácido sulfúrico. Entretanto, em relação à reação álcali-sílica, conclui-se que as metodologias das normas brasileiras e estadunidenses não são adequadas para os MAAs produzidos exclusivamente a partir de CBCA, pois a imersão dos corpos de prova nos tanques ocorre antes da consolidação da matriz o que resulta em uma expansão excessiva do material. Além disso, conclui-se que o refinamento do tamanho dos raios dos poros das pastas produzidas é diretamente proporcional a susceptibilidade a agentes agressivos das argamassas testadas.

Palavras-chave: Materiais álcali ativados; cinza de bagaço de cana-de-açúcar; sustentabilidade.

ABSTRACT

The production of Portland cement shows significant importance for social and economic development of a country; however, it also generates environmental impacts from the extraction of raw materials to the production of clinker. Despite the effects, the demand for Portland cement is still growing in developing countries such as India, China, and Brazil. Faced with this impasse, research for developing alternative materials to Portland cement is growing worldwide. Among these researches, those related to alkali-activated materials (AAMs) stand out. AAMs are considered more eco-efficient than Portland cement because they emit less CO_2 during production. In addition, the raw materials used in its development are generally residues or rejects from other industrial processes. Sugarcane bagasse ash (SCBA) is an example of residue generated on a large scale in Brazil and with great potential for use in producing AAMs. Therefore, the present work sought to develop AAMs using SCBA as an exclusive precursor. For this, the reactivity of the ash was evaluated through chemical tests. Subsequently, the material's viability was verified through physical, mechanical, and durability tests. As a result, it was found that alkali-activated pastes produced from SCBA as an exclusive precursor have a structural constitution similar to pastes made from traditional precursors. In addition, it was concluded that SCBA is a viable exclusive precursor since the pastes achieved significant mechanical strength (21.39 MPa), low bulk density (1.74 g/cm³), and low porosity (3.54%) at 28 days of cure. Regarding durability, it was concluded that the matrices produced from SCBA as an exclusive precursor have excellent resistance to acid attack since they present an increase in resistance to compression after seven days of immersion in sulfuric acid. However, regarding the alkali-silica reaction, it is concluded that the methodologies of the Brazilian and US standards are not adequate for AAMs produced exclusively from SCBA, since the immersion of the test specimens in the tanks occurs before the consolidation of the matrix or which results in excessive expansion of the material. Furthermore, it is concluded that the refinement of the pore radii size of the produced pastes is directly proportional to the susceptibility to aggressive agents of the tested mortars.

Keywords: Alkali activated materials, sugarcane bagasse ash, and sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da tese 18
Figura 2 - Composição química das argamassas 29
Figura 3 - Mecanismo de atuação das fibras 33
Figura 4 – Difração de raios X (a) CBCAMC, (b) MC, (c) SA, (d) CBCA e (e) EAF .. 56
Figura 5 - Micrografias (a) EAF, (b) SF, (c) MC, (d) CBCAM e (e) CBCAMC 58
Figura 6 - Teste de reatividade do basalto 59
Figura 7 - DRX (a) CBCAMC, (b) MC, (c) SA, (d) CBCA e (e) EAF 65
Figura 8 - Análise termogravimétrica de (a) SA, (b) CBCA, (c) CBCAMC, (d) MC e (e) EAF 67
Figura 9 - FTIR da SA e suas pastas álcali-ativadas 68
Figura 10 - FTIR do MC e suas pastas álcali-ativadas 69
Figura 11 - FTIR da CBCAMC e suas pastas álcali-ativadas 70
Figura 12 - FTIR da EAF e suas pastas álcali-ativadas 71
Figura 13 - FTIR da CBCA e suas pastas álcali-ativadas 71
Figura 14 - Curvas de fluxo de calor (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M 80
Figura 15 - Calor acumulado (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M 82
Figura 16 - Grau de reatividade (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M 83
Figura 17 - Mecanismo do início da reação (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M 84
Figura 18 - Mecanismo do final da reação (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M 85
Figura 19 - Resistência à compressão das pastas de CBCA 87
Figura 20 – Micrografia das pastas com as proporções de SiO_2/Na_2O igual a (a) 0,31, (b) 0,43, (c) 0,64 e (d) 0,72 88
Figura 21 – Micrografia das pastas com as proporções SiO_2/Na_2O igual a (a) 0,84, (b) 1,11, (c) 1,22 e (d) 1,34 89
Figura 22 - Micrografia da pasta com proporção SiO_2/Na_2O igual a 1,65 90
Figura 23 (a) Absorção de água e porosidade e (b) Densidade aparente seca das pastas 91
Figura 24 - Fases da preparação da imagem para análise da porosidade 97
Figura 25 - Resistência à compressão residual e mudança de massa após ataque ácido 98
Figura 26 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 0,43 (a) antes e (b) depois do ataque ácido 99
Figura 27 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 0,84 (a) antes e (b) depois do ataque ácido 99
Figura 28 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 1,22 (a) antes e (b) depois do ataque ácido 99
Figura 29 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 1,34 (a) antes e (b) depois do ataque ácido 100
Figura 30 - Diagrama esquemático do mecanismo de ataque do ácido sulfúrico adaptado de Aiken et al. (2018) 101
Figura 31 - Reação álcali-sílica (a) tanque H_2O e (b) tanque NaOH 101
Figura 32 - Proporção dos raios dos poros das pastas 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos precursores 21
Tabela 2 - Comparação entre hidróxidos..... 24
Tabela 3 - Proporção SiO_2/Na_2O para precursores..... 25
Tabela 4 - Comparação entre os tipos de cura..... 27
Tabela 5 - Resistência à compressão dos MAAs - *%K_2O..... 32
Tabela 6 - Resistência à tração dos MAAs –* Resistência à tração aos 7 dias; [w/b] = água/aglomerante..... 36
Tabela 7 - Resumo das propriedades de durabilidade – a: considerando as normas para argamassas; b: utilizando as normas para cimento Portland; c:considerando as normas para concretos; d: ensaio de carbonatação utilizando normas de materiais cimentícios. 48
Tabela 8 - Composição química..... 53
Tabela 9 - Composição das pastas..... 63
Tabela 10 - Resumo dos comprimentos de onda presentes nos FTIRs. 72
Tabela 11 - Composição das pastas..... 77
Tabela 12 - Dados das curvas de fluxo de calor..... 81
Tabela 13 - Valores da inclinação (N)..... 86
Tabela 14 - Dosagem das argamassas 95
Tabela 15 - Tamanho médio dos raios dos poros..... 104

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MCS – materiais cimentícios suplementares

MAA – materiais álcali ativados

CBCA – cinza de bagaço de cana-de-açúcar

CBCAM – cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída

CBCAMC – cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída e tratada termicamente

EAF – escória de alto forno

SA – sílica ativa

MC – metacaulim

pH – potencial hidrogeniônico

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FRX – espectrometria de fluorescência de raios X em energia dispersiva

DRX – difração de raios X

MEV – microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1 Introdução 11
1.1 Objetivos 15
1.1.1 Objetivo geral 15
1.1.2 Objetivos específicos 15
1.2 Justificativa e Relevância 16
1.3 Restrições e limitações da pesquisa 16
1.4 Estrutura da tese 16
2 Revisão da literatura 19
2.1 Introdução 19
2.2 Dosagem 20
2.2.1 Precursor 20
2.2.2 Ativador 23
2.2.3 Cura 25
2.3 Propriedades no estado fresco 27
2.4 Propriedades mecânicas 29
2.5 Durabilidade 36
2.5.1 Resistência térmica 36
2.5.2 Resistência ao ataque ácido 38
2.5.3 Resistência aos sulfatos 39
2.5.4 Expansão álcali-sílica 41
2.5.5 Retração por secagem 43
2.5.6 Carbonatação 45
2.6 Possíveis aplicações 48
2.7 Conclusão 50
3 Materiais e sua caracterização 51
3.1 Materiais 51
3.2 Caracterização 52
4 Influência das propriedades químicas e físicas dos precursores em sua reatividade 60
4.1 Introdução 60
4.2 Materiais e métodos 62
4.2.1 Materiais 62
4.2.2 Métodos 63
4.3 Resultados 64

4.3.1 Ataque ácido – resultados 64
4.3.2 Análise estrutural – resultados 67
4.4 Discussão 72
4.5 Conclusão 73
5 Influência dos parâmetros de dosagem na cinética de reatividade, propriedades físicas e mecânicas dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar 75
5.1 Introdução 75
5.2 Materiais e métodos 76
5.2.1 Materiais 76
5.2.2 Métodos 76
5.3 Resultados 78
5.3.1 Estudo das reações de geopolimerização: análise das curvas de calor 78
5.3.2 Resistência à compressão 86
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura 88
5.3.4 Absorção de água 90
5.4 Conclusão 91
6 Influência dos parâmetros de dosagem na durabilidade dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar 93
6.1 Introdução 93
6.2 Materiais e métodos 94
6.2.1 Materiais 94
6.2.2 Métodos 95
6.3 Resultados 97
6.3.1 Ataque ácido 97
6.3.2 Reação álcali-sílica 101
6.3.3 Distribuição do tamanho de poros 103
6.4 Discussão 105
6.4.1 Resistência ao ataque ácido e distribuição do tamanho de poros 105
6.4.2 Reação álcali-sílica e distribuição do tamanho de poros 106
6.4.3 Distribuição do tamanho de poros e a susceptibilidade ao ataque ácido e reação álcali-sílica 107
6.5 Conclusão 107
7 Conclusões 109
8 Referências 111

1 Introdução

O colapso ambiental é o principal desafio a ser enfrentado pela humanidade em um futuro próximo. Diante do crescimento da população mundial, mas especialmente devido ao modelo econômico adotado na maior parte do globo em que a maioria das atividades produtivas existentes é de caráter extrativista e exploratório, já vivenciamos os efeitos das ações antrópicas. As mudanças climáticas, por exemplo, são resultados do consumo exagerado dos combustíveis fósseis associado ao desmatamento das florestas provocando a liberação de gases do efeito estufa em excesso. Como consequência disso, tem-se a redução da disponibilidade hídrica e degradação dos solos que ocasiona o colapso da biodiversidade terrestre e aquática. Além disso, a geração cada vez em maior volume de lixo e esgoto, a presença do plástico nos oceanos e a utilização de pesticidas em larga escala ameaçam o equilíbrio ambiental no planeta Terra (MARQUES, 2018).

A produção de cimento é um exemplo de atividade industrial com caráter extrativista e grande impacto ambiental. Os impactos relacionados à produção de cimento podem ser divididos em três grupos (i) extração das matérias primas, (ii) consumo de energia e (iii) liberação de CO_2 para atmosfera. Estima-se que sejam necessárias 2,8 toneladas de recursos não renováveis (argila, carbonato de cálcio, entre outros) para produção de uma tonelada de clínquer (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016). Além disso, cerca de 2900 a 3300 MJ/t são demandadas para cada tonelada de clínquer produzida considerando-se forno de alta eficiência e a produção por via seca (SCHNEIDER *et al.*, 2011). Em relação à quantidade de CO_2 liberada para a atmosfera, estima-se que a cada tonelada de clínquer produzida cerca de 840 kg de CO_2 sejam emitidos para a atmosfera considerando-se todas as etapas de produção (SANJUÁN *et al.*, 2020). Este fato contribui para que a indústria do cimento esteja entre os 90 setores industriais que mais emitem CO_2 para a atmosfera (HEEDE, 2014). Apesar de seu grande impacto ambiental, a tendência é que o consumo de cimento continue aumentando devido ao desenvolvimento de países emergentes como China e Índia (WBCSD, 2014). Diante disso, pesquisas sobre aglomerantes alternativos que possam mitigar os impactos ambientais gerados pela produção do cimento Portland estão crescendo ao redor do mundo. Estas pesquisas se dividem em dois grandes grupos: (i) materiais cimentícios suplementares e (ii) materiais álcali ativados.

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) substituem parcialmente o clínquer para produção de cimentos sustentáveis (SCRIVENER, Karen L; JOHN; GARTNER, 2018). Estes materiais devem apresentar propriedades pozolânicas, ou seja, devem possuir a capacidade de reagir com hidróxido de cálcio presente na hidratação do cimento para formar silicato de cálcio hidratado que é o principal responsável pela resistência mecânica nos materiais cimentícios. Além disso, geralmente são subprodutos ou resíduos de atividades industriais (BERRIEL *et al.*, 2016). Vários tipos de MCS são estudados amplamente, como as cinzas volantes (DIAZ-LOYA *et al.*, 2019), argilas calcinadas (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018), rejeito de mineração (MAGALHÃES *et al.*, 2020), cinza de casca de arroz (RODRIGUES; GHAVAMI; STROEVEN, 2010) e cinza de bagaço de cana de açúcar (CORDEIRO, G.C. C.; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; CORDEIRO, Guilherme C.; KURTIS, 2017). Neste grupo de MCS também está a escória de alto forno, que possui atividade cimentante (WANG, Ying; SURANENI, 2019).

Entre estes resíduos a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) se destaca, visto que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (AKBAR *et al.*, 2021). O processamento da cana-de-açúcar gera um grande volume de bagaço (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017). Este, por sua vez, é utilizado como biomassa nas usinas de bioenergia. Estima-se que a cada tonelada de bagaço queimada sejam geradas 25-40 kg de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Esta cinza muitas vezes é disposta em aterros, o que reduz a área de solo disponível e pode ser fonte de poluição para o meio ambiente (AKBAR *et al.*, 2021). Este material é usualmente estocado em pilhas nas usinas de açúcar e utilizado como fertilizante nas plantações, prática que além de ser ineficaz, uma vez que tal material não apresenta em sua composição os minerais adequados para isso, é ambientalmente questionável, pois pode causar a impermeabilização do solo, a contaminação de lençóis freáticos e o assoreamento de rios (SALES; LIMA, 2010). Entretanto, a porcentagem de substituição do clínquer pela CBCA sem o comprometimento das propriedades do compósito formado é cerca de 10-35% (CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; MORAES, J C B *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2015).

Diante desta limitação, estudos mais recentes investigam a utilização da CBCA como precursor parcial para produção de materiais álcali ativados (MORAES, J C B *et al.*, 2015, 2016; YADAV *et al.*, 2020). Materiais álcali ativados são aglomerantes

obtidos a partir de matérias primas ricas em sílico, alumínio e cálcio em soluções altamente alcalinas. Estes aglomerantes são considerados mais sustentáveis que o clínquer por apresentarem um nível de emissão de dióxido de carbono inferior àquele emitido na produção do clínquer e reutilizarem resíduos de outras atividades industriais que são usualmente descartadas de forma inadequada causando diversos impactos ambientais (AKBAR *et al.*, 2021; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020; ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020).

Uma análise sistêmica sobre os estudos recentes que investigam a utilização da CBCA como percursor parcial para produção de materiais álcali ativados aponta assuntos a serem discutidos: (i) matérias primas utilizadas; (ii) tratamento térmico da cinza; (iii) métodos de caracterização utilizados e (iv) variação da relação Na_2O ou K_2O/SiO_2 nas dosagens estudadas (AKBAR *et al.*, 2021; CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016; CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; MORAES, J C B *et al.*, 2015, 2016, 2018; PEREIRA *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2022; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017; YADAV *et al.*, 2020). Em relação às matérias primas utilizadas, a discussão pode ser dividida em precursores e ativadores. Os ativadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e silicato de sódio. O hidróxido de potássio é utilizado em apenas dois estudos (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017). O silicato de potássio é estudado em apenas um trabalho (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016). Em relação aos precursores, a utilização da cinza de bagaço de cana de açúcar como precursor exclusivo é questionada nos trabalhos iniciais devido a menor trabalhabilidade e menor resistência à compressão obtida por este tipo de material (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016; CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; TIPPAYASAM *et al.*, 2010). Sendo assim, o único trabalho que utiliza a cinza como precursor exclusivo utiliza um superplastificante para a produção da argamassa (AKBAR *et al.*, 2021). Entretanto, a eficiência do uso de superplastificantes desenvolvidos para os materiais cimentícios em materiais álcali ativados é um ponto de discussão dentro da comunidade acadêmica (HARDJITO *et al.*, 2004; KONG; SANJAYAN, 2010; PUERTAS *et al.*, 2003; TONG; YUQI; QIANG, 2021). Portanto, surge uma oportunidade de pesquisa para mais estudos que investiguem a utilização da cinza de bagaço de cana de açúcar como precursor exclusivo, levando-se em conta a variação dos demais parâmetros de dosagem para o ajuste da trabalhabilidade e resistência mecânica.

Em relação ao tratamento térmico, sabe-se que a eficiência da calcinação é essencial para as propriedades das cinzas resultantes (KOLAWOLE *et al.*, 2021). Diante disso, todos os trabalhos analisados, com exceção de Castaldelli et al. (2013) e Sousa et al. (2022), realizam a requeima da cinza ou calcinação do bagaço/palha da cana de açúcar em ambiente controlado. As cinzas utilizadas sem nenhum beneficiamento térmico posterior foram aquelas que apresentaram maiores perdas ao fogo (32,20 e 11,50%), o que impacta diretamente no desempenho do material álcali ativado produzido. Diante disso, a eficiência da queima do bagaço/palha realizada nas termoelétricas e seus impactos na utilização deste material são assuntos relevantes sobre este tema. Em relação à eficiência da queima do bagaço, trabalhos anteriores afirmam que a temperatura e o tempo de calcinação do material influenciam sua reatividade (CORDEIRO, G.C. C.; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; RIBEIRO; MORELLI, 2014). Entretanto, este beneficiamento térmico pode impactar na redução da utilização da cinza uma vez que o acréscimo de mais uma etapa no processo produtivo gera custos financeiros e ambientais para o produto. Portanto, o desenvolvimento de estudos que utilizem a cinza da maneira como é gerada nas termoelétricas podem potencializar sua valorização e consumo pela indústria.

Ao que se refere aos métodos de caracterização dos materiais álcali ativados no estado endurecido, as propriedades mecânicas e de durabilidade são as mais investigadas porque estão diretamente relacionadas à capacidade de carga e vida útil do material. Por este motivo, pelo menos uma propriedade mecânica (resistência à compressão) é investigada em todos os trabalhos pesquisados. Entretanto, quanto à durabilidade apenas uma pesquisa investigou alguma propriedade de durabilidade dos materiais álcali ativados (PEREIRA *et al.*, 2015). Portanto, surge mais uma oportunidade de pesquisa para estudos relativos à durabilidade de materiais álcali ativados produzidos a partir de cinza de bagaço cana-de-açúcar.

Em relação à composição química da matéria prima dos materiais álcali ativados, sabe-se que esta influencia diretamente as propriedades do material no estado fresco e endurecido. Sendo assim, a variação das proporções dos óxidos constituintes destes materiais é fundamental para compreensão de seu comportamento. Nos artigos analisados, a variação dos óxidos Na_2O ou K_2O/SiO_2 presentes nos ativadores se deu de maneira limitada ou até mesmo sem variação, o que restringe o entendimento sobre as

características do material. Diante disso, a ampliação da variação das proporções entre os óxidos surge como um importante assunto de pesquisa a ser abordado.

Diante do exposto, a motivação desta pesquisa foi promover a valorização da CBCA, utilizando-a como matéria prima para produção de materiais álcali-ativados. A proposta foi desenvolver matrizes alternativas utilizando cinza de bagaço de cana-de-açúcar como precursor único e sem nenhum processo de beneficiamento posterior a coleta na termoelétrica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver matrizes alternativas utilizando cinza de bagaço de cana-de-açúcar como precursor único.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos delimitados para atingir o objetivo principal do projeto de pesquisa estão relacionados abaixo:

- Realizar uma revisão bibliográfica para investigar os principais assuntos relacionados à dosagem dos materiais álcali-ativados com alto e baixo teor de cálcio e suas consequências para as propriedades destes materiais;

- Avaliar a influência das características mineralógicas, químicas e físicas dos precursores na reatividade dos mesmos, bem como comparar a reatividade da cinza de bagaço de cana de açúcar em relação aos precursores mais utilizados na ativação alcalina;

- Avaliar a influência dos parâmetros de dosagem nos mecanismos das reações de geopolimerização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, bem como as propriedades físicas e mecânicas do aglomerante produzido;

- Avaliar a influência dos parâmetros de dosagem nas propriedades de durabilidade (resistência ao ataque ácido e resistência à expansão álcali-sílica) das matrizes produzidas.

1.2 Justificativa e Relevância

Diante da necessidade de se produzir tecnologias que contribuam para uma maior igualdade social, econômica e ambiental, este trabalho se mostra relevante por apresentar uma alternativa para a destinação de resíduos industriais que, geralmente, são descartados e impactam no meio ambiente. Estima-se que no Brasil sejam geradas cerca de 9 milhões de toneladas de cinzas de bagaço de cana de açúcar por ano. Estas cinzas, usualmente, são dispostas em formas que pilhas em contato com o solo, o que pode provocar danos ao meio ambiente devido impermeabilização do solo, a contaminação de lençóis freáticos e o assoreamento de rios.

1.3 Restrições e limitações da pesquisa

Devido à grande variabilidade dos processos produtivos e, consequentemente, à variabilidade dos resíduos gerados, esta pesquisa se mostra representativa diante dos materiais utilizados e previamente caracterizados. Sendo assim, é importante ressaltar que a pesquisa foi realizada com as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar fornecida pela empresa Bevap Bioenergia, localizada no município de João Pinheiro - MG.

1.4 Estrutura da tese

No capítulo 1, Introdução, foram desenvolvidas a contextualização, a justificativa e relevância do trabalho. Ainda neste item foram enunciados os objetivos geral e específicos, a pergunta de pesquisa que busca ser respondida pela tese, as restrições e limitação do trabalho e finalmente a estrutura do trabalho (Figura 1).

No capítulo 2, Revisão da literatura, está apresentado o primeiro artigo publicado desta tese. O artigo foi publicado pela revista Innovative Infrastructure Solutions em março de 2022 (https://doi.org/10.1007/s41062-022-00789-w) e discute alguns parâmetros de dosagem e como eles se refletem nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais álcali ativados com alto e baixo teor de cálcio. Este capítulo estabeleceu todos os conceitos e definições que foram utilizadas no restante do trabalho.

No capítulo 3, Materiais e sua caracterização, está apresentada a caracterização dos principais materiais utilizados na tese. O capítulo aborda a caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e outros precursores estudados por meio dos ensaios de granulometria, morfologia, composição química e mineralógica. Os resultados destes ensaios embasaram a definição das formulações dos materiais álcali-ativados produzidos posteriormente.

No capítulo 4, Influência das propriedades químicas e físicas dos precursores em sua reatividade, está apresentado o segundo artigo publicado desta tese. Este artigo foi publicado pela revista Buildings em março de 2023 (https://doi.org/10.3390/buildings13030693) e teve como objetivo a avaliação da reatividade da cinza e sua comparação com os precursores mais utilizados na ativação alcalina. A partir da constatação da reatividade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento térmico, este precursor foi escolhido para produção dos materiais álcali-ativados deste trabalho.

No capítulo 5, Influência dos parâmetros de dosagem nos mecanismos de reatividade, propriedades físicas e mecânicas dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar, está apresentado o terceiro artigo publicado desta tese. Este artigo foi publicado na revista Construction and Building Materials em março de 2023 (https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131124) e teve como objetivo avaliar a viabilidade da produção de pastas a partir de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como precursor exclusivo. Além disso, o artigo avaliou a cinética das reações de geopolimerização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, bem como as propriedades físicas e mecânicas do aglomerante produzido. As melhores formulações apresentadas neste estudo foram utilizadas para produção das argamassas álcali-ativadas na próxima etapa do trabalho.

No capítulo 6, Influência dos parâmetros de dosagem na durabilidade e aderência dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar, está apresentado o quarto artigo publicado desta tese. Este artigo foi publicado no Journal of Building Pathology and Rehabilitation em junho de 2023 (https://doi.org/10.1007/s41024-023-00319-w) e teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de dosagem nas propriedades de durabilidade (resistência ao ataque ácido e resistência à reação álcali sílica) de argamassas produzidas a partir de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como precursor único. No capítulo 7, Conclusões, estão apresentadas as principais conclusões de cada parte do trabalho e no capítulo 8, Referências, são apresentadas as referências utilizadas no texto.

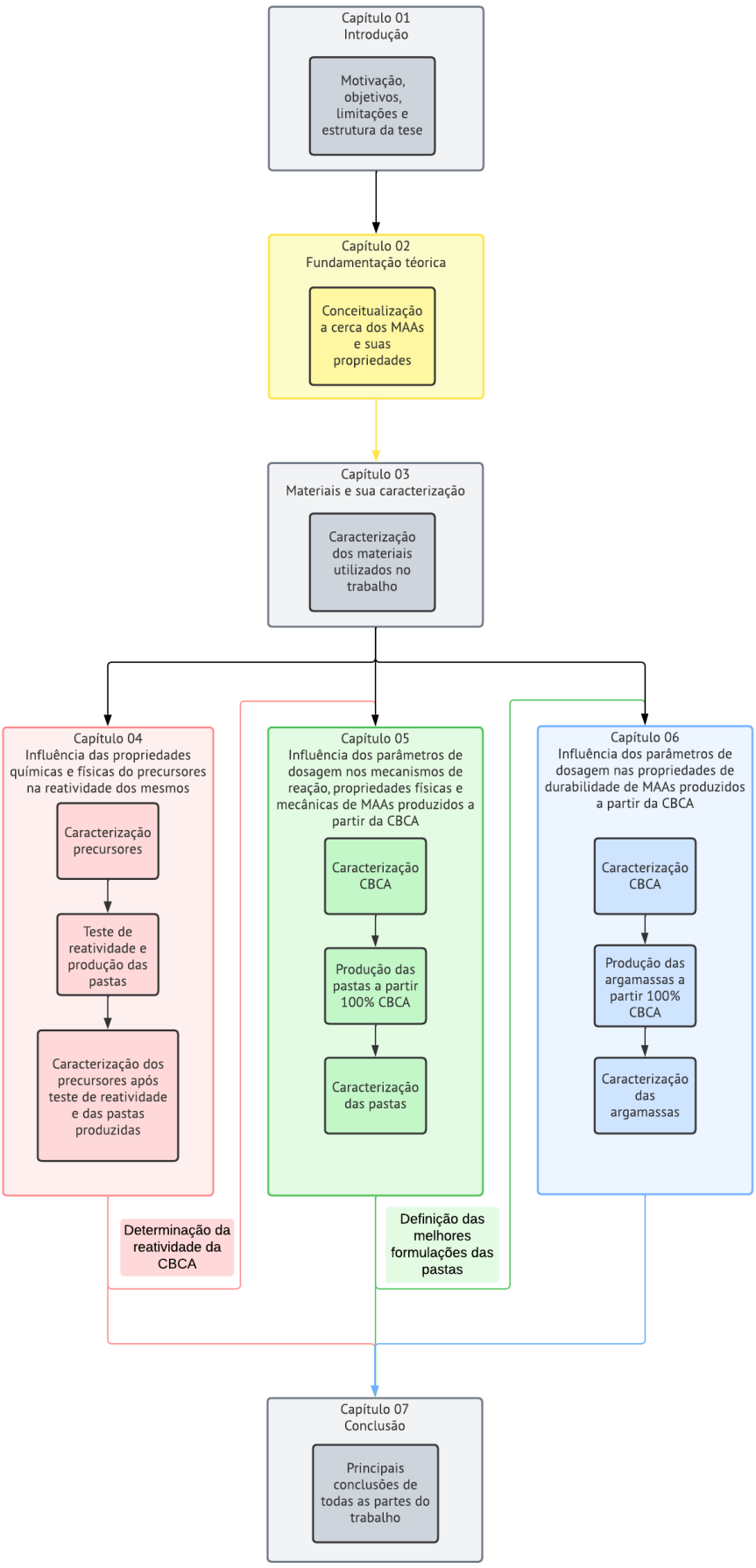


Figura 1 - Estrutura da tese

2 Revisão da literatura

2.1 Introdução

As emissões globais de CO_2 em 2021 retornaram aos níveis de 2019 após uma queda em 2020, de acordo com o Global Carbon Budget 2021 (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2021). A quantidade de CO_2 emitida para atmosfera é calculada com base em estatísticas energéticas e dados de produção de cimento e estimam a emissão de CO_2 em cerca de 10,0 GtC em 2021. Em relação à indústria cimenteira, estima-se que a produção de clínquer, um dos principais componentes do cimento, libera para a atmosfera cerca de 0,84kg de CO_2 por cada quilograma de clínquer produzido (SANJUÁN *et al.*, 2020). A indústria cimenteira é responsável por 6 a 7% das emissões de CO_2 no mundo devido a ações antrópicas (YADAV *et al.*, 2020) e contribui com 5 a 8% dos gases de efeito estufa (GUNASEKARA *et al.*, 2015). Apesar de seu impacto ambiental, a produção anual de cimento está projetada para aumentar em aproximadamente 50% de 2017 a 2050 (AMRAN, Mugahed; DEBBARMA; OZBAKKALOGLU, 2021).

Várias tentativas foram realizadas para reduzir a pegada ambiental associada ao cimento. Kühl (KÜHL, 1908; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014), pioneiro na área, estudou o desempenho de uma mistura de escória com uma solução alcalina e concluiu que o novo material possuía propriedades iguais às do cimento Portland. Purdon (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; PURDON, 1940) testou mais de 30 diferentes escórias de alto-forno ativadas por NaOH e notou baixa solubilidade das fases endurecidas do aglomerante e baixa liberação de calor de cimentos de escória alcalina. Mais recentemente, o químico francês Davidovits desenvolveu o termo geopolímero, que designa apenas materiais alcalinos ativados com baixo teor de cálcio (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS, 2018).

Os materiais alcalinos ativados (MAAs) são aglomerantes produzidos por precursores com alto teor de alumínio, sílica e cálcio em uma solução alcalina. Os geopolímeros são um subgrupo de MAAs em que o precursor contém grandes quantidades de sílica e alumínio, mas baixo ou nenhum teor de cálcio. Além da baixa emissão de CO_2, os MAAs costumam reaproveitar resíduos de outras atividades industriais, que muitas vezes são descartados de forma inadequada na natureza, causando impactos ambientais significativos, como precursores (AKBAR *et al.*, 2021; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020; ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020). A composição química

dos MAAs afeta suas propriedades e métodos de dosagem (ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020).

Esta revisão visa fornecer um conteúdo aprofundado sobre descobertas associadas a precursores de baixo e alto teor de cálcio, bem como características dos MAAs no estado fresco, propriedades mecânicas e durabilidade. Esse artigo, portanto, fornecerá um conjunto de dados necessários para subsidiar a escolha do tipo de precursor com base em suas características e na aplicação do material.

2.2 Dosagem

A definição da dosagem para se produzir MAAs é extremamente complexa. Essa complexidade se deve à possibilidade de variação de diferentes parâmetros que afetam a dosagem de MAAs: (i) composição química, mineralógica e física dos precursores e ativadores, (ii) mistura de diferentes ativadores e precursores, (iii) proporção entre diferentes tipos de ativadores e precursores, (iv) relação sólido/líquido, (v) tipo de cura e (vi) condições de cura (AMRAN, Mugahed; DEBBARMA; OZBAKKALOGLU, 2021).

2.2.1 Precursor

Os MAAs podem ser divididos em dois grupos principais: (i) aglomerantes com alto teor de cálcio e (ii) aglomerantes com baixo teor de cálcio. Aglomerantes com alto teor de cálcio são produzidos a partir de precursores com alto teor de cálcio, como a escória de alto-forno. Ao mesmo tempo, aglomerantes com baixo teor de cálcio são produzidos a partir de precursores com baixo teor de cálcio, como metacaulim e cinzas volantes. Os dois tipos de aglomerantes apresentam características, propriedades, métodos de dosagem e processos de formação distintos (NODEHI, 2021).

A utilização de cinza volante com baixo teor de cálcio, por exemplo, permite maior tempo de pega e melhor trabalhabilidade do que a utilização de cinza com alto teor de cálcio. Isso é explicado pela composição química das cinzas volantes e seu formato de partícula esférico. No entanto, o baixo teor de cálcio afeta diretamente sua reatividade, podendo ser necessária uma cura térmica ou o uso de uma mistura de precursores (NODEHI; TAGHVAEE, 2021). Metacaulim, sílica ativa e cinza de casca de arroz são exemplos de precursores utilizados para ajustar a composição química de MAAs. A sílica ativa e a cinza de casca arroz são fontes de sílica que apresentam um efeito positivo nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos MAAs. A sílica ativa

apresenta efeito fíler e contribui para reatividade do MAA, enquanto a cinza de casca de arroz contribui apenas para reatividade do material (NODEHI; TAGHVAEE, 2021). O metacaulim, ao mesmo tempo, ajusta a relação Si/Al do aglomerante e aumenta a taxa de policondensação, melhorando assim as propriedades mecânicas. A escória de alto forno (EAF), como precursor de alto teor de cálcio, é um dos precursores mais comumente usados em MAAs (BAŠČAREVĆ, 2015). MAAs produzidos a partir de EAF exibem alta resistência mecânica inicial e durabilidade na presença de sulfatos (BAŠČAREVĆ, 2015). No entanto, os MAAs produzidos a partir de EAF apresentam certas desvantagens, incluindo uma alta taxa de retração por secagem (MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018).

Estudos anteriores destacaram algumas características químicas e físicas fundamentais dos precursores para a produção de MAAs (Tabela 1) (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2003; LI, Chao; SUN; LI, 2010; PAL; MUKHERJEE; PATHAK, 2003). Essas características, apesar de serem amplamente reconhecidas como influentes na reatividade dos precursores, ainda não foram formalmente estabelecidas em normas.

Tabela 1 - Características dos precursores

	Precursor	
	Baixo cálcio	Alto cálcio
Perda ao fogo	<5%	-
Fe_2O_3	≤10%	-
CaO	≤10%	-
SiO_2 reativa	> 40%	-
Partículas <45 μm	80-90%	-
Teor de fase amorfa	> 50%	>85-95%
SiO_2 reativa/ Al_2O_3 reativa	>1.5	-
Área superficial	-	400-600 m²/kg
$CaO + MgO/SiO_2$	-	>1
Grau de depolimerização (DP)	-	1.3 to 1.5

Em relação aos precursores com alto teor de cálcio, os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 são considerados óxidos ácidos, enquanto CaO e MgO óxidos básicos. Os precursores básicos com alto teor de cálcio apresentam maior potencial hidráulico latente, o que significa que, quando finamente moídos e misturados com água, podem reagir e endurecer, produzindo produtos de hidratação semelhantes aos encontrados em pastas de cimento Portland, embora com tempos de reação bastante longos. Portanto, como a presença desses óxidos controla sua ativação, essa propriedade foi traduzida na fórmula da Tabela 1. No entanto, isso não significa que os precursores ácidos não possam ser

ativados (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, 2000). O grau de depolimerização (DP) dos precursores com alto teor de cálcio está relacionado à reatividade desse material. De acordo com a Equação (1), a fórmula para DP envolve molaridades (n) dos óxidos presentes em sua constituição (LI, Chao; SUN; LI, 2010; PAL; MUKHERJEE; PATHAK, 2003). Como pode ser visto na Equação (1), DP é adimensional e o denominador da equação deve ser diferente de 0.

$$\mathrm{DP} = \frac{\mathrm{n(CaO)} - 2\mathrm{n(MgO)} - \mathrm{n(Al_2\,O_3)} - \mathrm{n(SO_3)}}{\mathrm{n(SiO_2)} - 2\mathrm{n(MgO)} - 0{,}5\mathrm{n(Al_2\,O_3)}} \quad (1)$$

Além disso, um dos principais fatores a serem considerados para ativação de precursores de alto cálcio é a relação CaO/SiO_2. Essa taxa está ligada à relação CaO/SiO_2 apresentada pelo gel formado na ativação desse tipo de precursor. As proporções de gel C-A-S-H geralmente variam de 0,9 a 1,2 e, como as ligações químicas dos precursores são quebradas com baixo gasto de energia, acredita-se que todos os íons dissolvidos estejam disponíveis para a formação do produto (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana *et al.*, 2003; MYERS *et al.*, 2013; PUERTAS *et al.*, 2011a; WANG, Shao Dong *et al.*, 1995; WANG, Shao Dong; SCRIVENER, 1995). Portanto, o precursor com alto teor de cálcio deve apresentar uma relação Ca/Si entre 0,9 e 1,2 para uma ativação eficiente.

Em relação aos precursores com baixo teor de cálcio, um dos principais fatores a serem considerados é a relação SiO_2/Al_2O_3. A relação SiO_2/Al_2O_3 está relacionada ao grau de reatividade, composição e estrutura do gel N-A-S-H formado e, consequentemente, à resistência mecânica e durabilidade do aglomerante de baixo teor de cálcio. Inicialmente, o valor ótimo para a relação SiO_2/Al_2O_3 foi considerado igual a 2 devido à estabilidade termodinâmica (CRIADO *et al.*, 2007). Essa proporção foi reavaliada e determinada em estudos subsequentes como sendo entre 2 a 4 (CHINDAPRASIRT, Prinya *et al.*, 2012; CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010; GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014; KOVALCHUK; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2008; PIMRAKSA *et al.*, 2011). Essa nova faixa de variação da proporção SiO_2/Al_2O_3 se deve a consideração dos estudos mais recentes das várias variantes que influenciam a reatividade dos precursores (BARRETO; COSTA, 2021). No entanto, não há um consenso sobre essa relação porque a quantidade solúvel de Si e Al é diretamente controlada pela superfície específica dos precursores (BURUBERRI *et*

al., 2019). O ponto consolidado na literatura sobre o assunto é o papel da sílica nas reações de formação da matriz aglomerante. Segundo Palomo et al. (PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; CRIADO, 2004), a sílica solúvel presente no silicato contribui para as ligações cruzadas entre as cadeias formadas nas reações, o que favorece o ganho de resistência mecânica do material devido à estrutura mais compacta e menos porosa. No entanto, maiores concentrações de sílica solúvel tendem a retardar as reações devido à redução do pH e aumento da viscosidade da mistura (DUXSON, Peter *et al.*, 2005a). Mais recentemente, o mesmo foi observado para a ativação da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016; CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2015).

Além da composição química, a reatividade dos precursores é avaliada considerando-se o tamanho de grão, área superficial e a fase vítrea dos materiais (LI, Chao; SUN; LI, 2010). O tamanho do que está relacionado à área superficial induz a maior reatividade no material (BARBOSA; RAMALHO; PORTELLA, 2018; SCRIVENER, Karen *et al.*, 2019). Além disso, as fases vítreas são mais reativas do que as fases cristalinas porque requerem menos energia para reagir (CHANCEY *et al.*, 2010). Em relação à reatividade de precursores com baixo teor de cálcio, algumas técnicas estão sendo estudadas e desenvolvidas ao redor do mundo (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006; KUENZEL, C. *et al.*, 2013; LANCELLOTTI *et al.*, 2013; RUIZ-SANTAQUITERIA *et al.*, 2012). Esses métodos de avaliação de reatividade usam NaOH ou HF para ataques químicos para dissolver a fase vítrea do material. No entanto, como mencionado anteriormente, a fase vítrea é apenas um dos muitos fatores que garantem o caráter reativo dos precursores de MAAs.

2.2.2 Ativador

Os ativadores mais comumente usados são NaOH, KOH, Na_2SiO_3 ou uma mistura de NaOH e Na_2SiO_3, também conhecida como água de vidro. Entre os hidróxidos, o KOH apresenta as vantagens de maior resistência à compressão, maior dissolução de precursores e maior velocidade de reação (BONDAR *et al.*, 2011). Esta maior resistência à compressão é explicada pela formação de cadeias de oligômeros de silicato maiores devido ao tamanho maior do íon de potássio em comparação com o íon de sódio. Ao mesmo tempo, uma velocidade de reação mais alta significa que o tempo de pega do MAA e o tempo de trabalhabilidade do material é menor do que no caso de outros hidróxidos. Outra desvantagem do KOH é seu maior custo, e quando a cura

acelerada é realizada, a ativação por meio da solução de KOH deixa de ser vantajosa (XU; VAN DEVENTER, 2000). A Tabela 2 resume os tipos de hidróxidos discutidos nesta seção e compara seus efeitos nas propriedades dos MAAs e custos associados.

Tabela 2 - Comparação entre hidróxidos

	NaOH	KOH	Referências
Resistência à compressão	Menor	Maior	(BONDAR *et al.*, 2011)
Tempo de pega	Maior	Menor	(BONDAR *et al.*, 2011)
Custo	Menor	Maior	(XU; VAN DEVENTER, 2000)

A molaridade e o pH são características fundamentais dos hidróxidos. A presença de íons OH^- catalisa as reações hidrolíticas e eleva o pH a valores necessários para a dissolução inicial do precursor e as reações de condensação subsequentes. Em pH básico, a dissolução de precursores de baixo e alto teor de cálcio é favorecida (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, 2000). No entanto, concentrações muito altas de OH^- não são favoráveis para precursores com alto teor de cálcio porque o cálcio se torna menos solúvel à medida que o pH aumenta. Ao mesmo tempo, as ligações químicas da sílica e da alumina requerem alta energia para serem quebradas. Consequentemente, as concentrações das soluções alcalinas usadas para ativar os precursores com alto teor de cálcio são muito menores do que as necessárias para ativar os precursores com baixo teor de cálcio. Em relação à molaridade, existe um limite superior tanto para NaOH (12M) (ZUHUA *et al.*, 2009) quanto para KOH (7,5M) (BONDAR *et al.*, 2011), de modo a que quantidade de OH^- não prejudique a reatividade e as propriedades do aglomerante alcalino.

Em relação aos silicatos de sódio, sabe-se que a adição de sílica solúvel aumenta a taxa de reatividade e promove a formação de cadeias de oligômeros de silicato mais longas, o que melhora as propriedades dos aglomerantes alcalinos. No entanto, maiores concentrações de sílica solúvel tendem a retardar as reações devido à redução do pH e aumento da viscosidade da mistura (DUXSON, Peter *et al.*, 2005a). Associado a isso, foram determinadas as razões ótimas de SiO_2/Na_2O para precursores com alto e baixo teor de cálcio (Tabela 3). O aumento da relação SiO_2/Na_2O nas soluções ativadoras aumenta o grau de polimerização do geopolímero. No entanto, essa proporção varia de acordo com o tipo de precursor utilizado. Em precursores com alto teor de cálcio, a concentração ideal é de aproximadamente 3 a 5% de Na_2O para se evitar eflorescências

(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO; PUERTAS, 1999). Outros pesquisadores obtiveram a maior resistência à compressão em pastas ativadas com Na_2SiO_3 e NaOH com 8% de Na_2O (BAKHAREV, Tatiana; SANJAYAN; CHENG, 1999). Nos precursores de baixo teor de cálcio, a concentração dos metais alcalinos (Na ou K) é maior. Em alguns trabalhos anteriores, foram utilizadas concentrações de 5 a 15% de Na_2O, e a maior resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas foi obtida com 14% de Na_2O (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2005).

Tabela 3 - Proporção SiO_2/Na_2O para precursores

Precursor		**SiO_2/Na_2O**	**Referências**
Alto cálcio	Escória básica	1.0 - 1.5	(WANG, Shao Dong; SCRIVENER, 1995)
	Escória neutra	0.9 - 1.3	
	Escória ácida	0.75 - 1.25	
	Cinzas volantes	1.50 - 1.85	(BEZERRA *et al.*, 2019)
Baixo cálcio		1 - 1.5	(CRIADO *et al.*, 2007; DUXSON, P. *et al.*, 2007; DUXSON, Peter *et al.*, 2005a)
		1.85	(DAVIDOVITS, 1999)

Em relação ao estado do ativador, os ativadores líquidos foram inicialmente utilizados na produção de MAAs de duas partes. No entanto, como o uso do ativador alcalino no estado líquido está associado a problemas de transporte e manuseio, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de ativadores sólidos que poderiam ser usados simplesmente adicionando água ao meio (NODEHI; AGUAYO, 2021; ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020). Dentre os ativadores sólidos, o Na_2SiO_3 é o mais comumente utilizado (NODEHI; TAGHVAEE, 2021). Este ativador oferece um maior ganho de resistência final com uma porosidade menor do que o NaOH (BILIM *et al.*, 2015). Além disso, uma porcentagem maior de Na_2SiO_3 aumenta o calor de hidratação (ABDOLLAHNEJAD *et al.*, 2021) e resulta em uma maior resistência mecânica inicial (ABDEL-GAWWAD; RASHAD; HEIKAL, 2019).

2.2.3 Cura

As propriedades dos MAAs estão ligadas ao processo de cura. Os materiais cimentícios tradicionais são curados submersos em água à temperatura ambiente quando produzidos em laboratório. No entanto, para MAAs, percebeu-se que um aumento na temperatura para cerca de 50-80°C poderia resultar em propriedades favoráveis no

material (DE VARGAS *et al.*, 2014; ROVNANÍK, 2010). O aumento da temperatura promove a reação e dissolução de óxidos e acelera a cinética das reações de geopolimerização (GRANIZO; PALOMO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2014). No entanto, este aumento na temperatura e na duração da cura é limitado porque a cura ao longo de 24 horas em temperaturas elevadas (acima de 80°C) pode favorecer o aparecimento de microfissuras no material (İLKENTAPAR *et al.*, 2017). Os benefícios da cura térmica são maiores para materiais com baixo teor de cálcio do que para materiais com alto teor de cálcio. Isso porque precursores com baixo teor de cálcio apresentam baixa reatividade inicial, o que é compensado pela energia fornecida com o aumento da temperatura. Com o aumento da energia, um maior número de precursores é dissolvido e uma maior quantidade de gel é formada. Uma maior quantidade de gel formada está associada a uma maior densidade e maior quantidade de Na^+ aprisionado (LONGHI; ZHANG; *et al.*, 2019). Portanto, propriedades mecânicas, como resistência à compressão (CYR; IDIR; POINOT, 2012; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020) e durabilidade (NAJAFI KANI; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012; ZHANG, Zuhua *et al.*, 2014) podem ser melhoradas. A cura submersa em água (úmida), geralmente, não é aplicável aos MAAs porque leva à lixiviação prematura e perda inevitável de resistência mecânica devido à transferência de cátions da matriz para a água (KIRSCHNER; HARMUTH, 2004; SAJEDI; RAZAK, 2010).

Outros métodos de curas térmicas mais eficientes são a cura a vapor e a autoclave. Esses métodos alteram os mecanismos de reação dos MAAs, criando um geopolímero com melhor resistência ao sulfato, menor eflorescência, menor retração e fluência e menor teor de umidade após a cura (AMRAN, Y. H.Mugahed *et al.*, 2020). No entanto, esses métodos requerem mais energia. A cura a vapor é realizada após a desmontagem dos corpos de prova de seus moldes de aço (após 24 h) e imediatamente após são envolvidos em um filme plástico a vácuo para gerar vapor a 40-100°C (KUMARAVEL, 2014). A cura a vapor realizada em pressões diferentes da pressão ambiente é chamada de autoclave (ALDEA *et al.*, 2000). A Tabela 4 resume os tipos de curas discutidos nesta seção e compara seus efeitos nas propriedades do MAA e custos associados.

Tabela 4 - Comparação entre os tipos de cura

	Úmida	Térmica	Autoclave/vapor	Referências
Desempenho dos MAAs	Baixo	Médio	Alto	(AMRAN, Y. H.Mugahed *et al.*, 2020; KIRSCHNER; HARMUTH, 2004; SAJEDI; RAZAK, 2010)
Custo	Baixo	Médio	Alto	(KIRSCHNER; HARMUTH, 2004; KUMARAVEL, 2014; SAJEDI; RAZAK, 2010)

2.3 Propriedades no estado fresco

Uma medida da trabalhabilidade do concreto fresco é o teste de abatimento de cone (slump test). A trabalhabilidade de pastas e argamassas é geralmente medida segundo a mesa de espalhamento por queda (flow table test) utilizando-se um tronco cônico de 125x80x65mm em uma mesa circular com 250 mm de raio (ASTM, 2021b; LU, Jian Xin; POON, 2018) ou método de teste de mini abatimento de cone (mini-slump) (NEMATOLLAHI; SANJAYAN, 2014). Aglomerantes alcalinos apresentam menor trabalhabilidade quando comparados com o cimento Portland. Isso ocorre porque, além da reologia diferente desses materiais, os aglomerantes alcalinos contêm matérias-primas que contribuem para seu aspecto viscoso, como a água de vidro e o silicato de sódio, o que contribui para sua maior viscosidade (ZHANG, Peng *et al.*, 2020). Muitos estudos mostraram que o aglomerante alcalino com alto teor de cálcio apresenta menor trabalhabilidade do que o aglomerante alcalino com baixo teor de cálcio. A trabalhabilidade diminuída pode ser explicada pelas partículas de EAF de forma angular em comparação com as partículas esféricas de cinzas volantes e pela cinética de reação acelerada das altas quantidades de cálcio disponíveis na escória (HUNG; CHANG, 2013; LASKAR; TALUKDAR, 2017). Além dos precursores, o ativador também desempenha um papel importante na trabalhabilidade do material. O abatimento e o espalhamento diminuem com o aumento da relação Na_2SiO_3/NaOH devido à natureza altamente viscosa do silicato de sódio (NEMATOLLAHI; SANJAYAN, 2014).

A trabalhabilidade é influenciada pela relação água/aglomerante, relação superplastificante/aglomerante e tempo de mistura. Superplastificantes e/ou água adicional podem ser usados para melhorar a trabalhabilidade proporcionando o aumento das relações água/aglomerante e superplastificante/aglomerante (CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007). No entanto, ainda não foram desenvolvidos superplastificantes exclusivamente para geopolímeros, uma vez que os superplastificantes para materiais cimentícios não são totalmente eficazes para

geopolímeros (HARDJITO *et al.*, 2004; KONG; SANJAYAN, 2010; PUERTAS *et al.*, 2003; TONG; YUQI; QIANG, 2021).

Tempos de mistura mais longos prejudicam a tensão de escoamento dinâmica e estática e levam à coagulação significativa e irreversível das partículas (declínio na trabalhabilidade) em concretos álcali-ativados com hidróxido de sódio. Por outro lado, tempos de mistura mais longos são favoráveis em concretos álcali-ativados com água de vidro, uma vez que tempos mais longos seriam necessários para melhorar o comportamento reológico (PUERTAS *et al.*, 2018).

Os tempos de pega da pasta de cimento são geralmente determinados utilizando-se o método da agulha de Vicat especificado na ASTM C191-08 ou normas equivalentes (ASTM, 2008; CHINDAPRASIRT, P; CAO, 2015). Os materiais com alto teor de cálcio apresentam um tempo de pega mais curto em comparação com os materiais com baixo teor de cálcio. Isso ocorre porque o cálcio é rapidamente dissolvido em uma solução alcalina (SHI, Caijun; QU; PROVIS, 2019). Portanto, a incorporação de grandes quantidades de cinzas volantes e/ou metacaulim em aglomerantes alcalinos resulta em um período de pega prolongado (HADI; FARHAN; SHEIKH, 2017; NATH, Pradip; SARKER, 2014). Em relação aos ativadores, tempos de pega mais longos foram observados quando se utilizou o NaOH como ativador em comparação com o Na_2SiO_3 em materiais álcali-ativados com alto cálcio. Isso ocorre porque misturas sem silicato são menos viscosas, permitindo maior mobilidade das partículas e demandando maior tempo de reação (MUSADDIQ LASKAR; TALUKDAR, 2017). Com outras variáveis de mistura inalteradas, aumentar a relação Na_2SiO_3/NaOH pode reduzir o tempo de pega (NATH, Pradip; SARKER, 2015). Os tempos de pega inicial e final aumentam consideravelmente com o aumento da molaridade do ativador NaOH em aglomerantes de baixo cálcio (HANJITSUWAN *et al.*, 2014). Isso ocorre porque a dissolução de SiO_2 e Al_2O_3 é lenta em uma baixa concentração de NaOH. No entanto, a dissolução do Ca^{2+} é rápida e a quantidade de cálcio disponível é suficiente para precipitar e participar da reação de hidratação para formar o C-S-H, reduzindo o tempo de pega da mistura (ZHANG, Peng *et al.*, 2020). Em altas concentrações de NaOH, a dissolução de SiO_2 e Al_2O_3 é favorecida em detrimento da dissolução de cálcio. Diante disso, há menor quantidade de cálcio disponível para reação e o tempo de pega fica condicionado ao processo de geopolimerização tradicional e por isso aumenta.

2.4 Propriedades mecânicas

Os precursores e ativadores utilizados na ativação alcalina bem como as condições de moldagem e cura influenciam nas propriedades mecânicas do MAA produzido (Tabela 5). As diferenças podem ser explicadas pela diversidade física, química e mineralógica dos precursores.

Em relação à composição química do precursor, SiO_2, Al_2O_3 e CaO são essenciais para alta resistência à compressão. Portanto, um levantamento de vários estudos em argamassas (ADEWUMI *et al.*, 2021; AIKEN *et al.*, 2018; DEHGHANI; ASLANI; GHAEBI PANAH, 2021; GUO *et al.*, 2021; KAMATH; PRASHANT; KUMAR, 2021; KANTARCI; TÜRKMEN; EKINCI, 2021; KAUR; SINGH; KAUR, 2018; MEEK *et al.*, 2021; RAJAEI *et al.*, 2021; REVATHI; JEYALAKSHMI, 2021; TAHMASEBI YAMCHELOU *et al.*, 2021; YE, Jiayuan; ZHANG; SHI, 2017; ZHANG, Jiufu; PAN; YAN, 2021; ZHANG, Su Lei *et al.*, 2021) foi realizado para verificar os efeitos desses óxidos na resistência à compressão aos 28 dias. A análise estatística das misturas foi realizada utilizando-se o software Minitab 19 Statistical versão 2019. Quarenta e sete formulações de argamassa estão representadas em função dos principais óxidos, conforme mostrado na Figura 2.

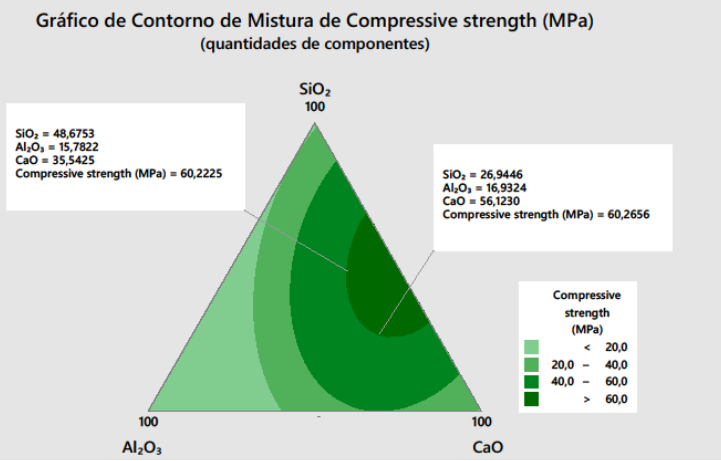


Figura 2 - Composição química das argamassas

Conforme mostrado na Figura 2, os óxidos mais significativos que afetam a resistência à compressão são SiO_2 e CaO. Na faixa de maior resistência (> 60MPa), a porcentagem de óxidos de SiO_2 e CaO varia entre 68 e 30%, enquanto a porcentagem de Al_2O_3 varia entre 20 e 0,60%. Além disso, os valores encontrados são próximos aos recomendados na literatura para as relações Si/Al e Ca/Si de 1,59–2,19 e 0,94–2,08, respectivamente.

A superfície especifica, por outro lado, é um fator físico crucial que influencia a reação do material e, consequentemente, a resistência à compressão. Wang et al. (1994) estabeleceram uma faixa ótima de superfície especifica para escória entre 400–550 m²/kg. No entanto, Shi e Li (1989) concluíram que o aumento da superfície especifica da escória acima de 400 m²/kg não afeta a resistência à compressão em idades superiores a 28 dias, embora as resistências aos 3 e 7 dias tenham aumentado até aproximadamente 600 m²/kg de superfície especifica. Outros estudos relataram que a resistência aumenta com o aumento da superfície especifica para escória apenas até 1000 m²/kg (WALTJE, 1989). Portanto, Wang et al. (1994) concluíram que as superfície especifica ideais dependem do tipo de escória, dos ativadores usados, das condições de cura e do custo da moagem da escória.

O metacaulim apresenta tamanho de partícula menor que o da escória. Estudos com metacaulim comercial mostraram que este precursor tem área superficial de 12.700 m²/kg e tamanho médio de partícula de 1,58 μm (DUXSON, Peter *et al.*, 2005a). Este tamanho de partícula contribui para maior resistência à compressão, uma vez que partículas de tamanho reduzido estão diretamente relacionadas a uma maior área superficial e, consequentemente, maior reatividade do material. Estudos sobre geopolímeros compostos por metacaulim sem o processo de moagem apresentaram que a resistência à compressão do material após 28 dias de cura foi de 15 MPa, já geopolímeros produzidos a partir do metacaulim moído apresentaram resistência a compressão aos 28 dias de 27 MPa (HOUNSI *et al.*, 2013).

A mesma tendência foi observada para as cinzas volantes. Segundo Nath e Kumar (2020), a redução no tamanho das partículas melhora as propriedades físicas e mecânicas devido à formação mais significativa de produtos a partir da geopolimerização. Estudos têm apontado que para se alcançar um melhor desempenho mecânico, as partículas de cinza volante devem ser menores que 45 μm (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2003; KOMLJENOVIĆ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010). Portanto, pode-se concluir que, em geral, tamanhos de partículas menores aumentam a reatividade e consequentemente melhoram a resistência dos MAAs. No entanto, em relação ao tamanho ideal de partícula, a mesma conclusão de Wang et al. (1994) pode ser reafirmada.

A água desempenha um papel essencial na síntese do aglomerante álcali-ativado. Ao contrário da hidratação do cimento Portland, a água não participa das reações

químicas de geopolimerização e funciona apenas como meio de dissolução dos precursores. Entretanto, sua importância é atribuída ao seu efeito na trabalhabilidade da pasta e consequentemente seu impacto nas propriedades mecânicas do material.

As maiores resistências da argamassa são geralmente alcançadas com a menor relação água/aglomerante (0,2–0,4). No entanto, a menor relação água/aglomerante pode reduzir a trabalhabilidade de materiais: de 247 a 100mm em 0,6 e 0,3 relações água/aglomerante, respectivamente. Além disso, a mesma relação água/aglomerante pode produzir um efeito diferente na trabalhabilidade do material, dependendo do tipo de precursor usado devido à forma da partícula e à área de superfície do precursor [115].

Tabela 5 - Resistência à compressão dos MAAs - *%K_2O

Precursor	Proporção de precursor	Ativador	Proporção água/sólido	Na_2O (%)	Condições de cura	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	Ref.
Cinzas volantes/Escória	100/0	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	0.37	7.5	7 dias a 70°C e posteriormente 50% de umidade e 20 °C	20	(AIKEN *et al.*, 2018)
	80/20		0.38	7.5	Umidade >90% e 20°C	±61	
	60/40		0.40	7.5		±80	
	30/70		0.42	7.5		94	
	100/0		0.37	11.5	7 dias a 70°C e posteriormente 50% de umidade e 20 °C	55	
Escória/(Escória+ Metacaulim)	1.0	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	0.23	10.6	90% de umidade e 27°C	±49	(BERNAL, 2015)
				9.9		±41	
				9.1		±30	
	0.9			12.5		±62	
				11.6		±58	
				10.5		±49	
	0.8			14.5		±50	
				13.0		±64	
				12.0		±60	
Pozolanas naturais	-	Hidróxido de sódio	0.31	7.75	Revestido e curado a 40°C	±31	(BONDAR *et al.*, 2011)
				15.5		±35	
				23.25		±26	
				31		±22	
		Hidróxido de potássio		11.75 *		±29	
				23.5 *		±37	
				32.25*		±35	
				47*		±24	
		Hidróxido de sódio		7.75	Revestido e curado a 60°C	±36	
				15.5		±26	
				23.25		±30	
				31		±36	
		Hidróxido de potássio		11.75 *		±31	
				23.5 *		±30	
				32.25*		±44	
				47*		±39	
		Silicato de sódio e hidróxido de sódio		12.33	Revestido e curado a 40°C	±20	
				10.83		±19	
				8.54		±18	
				12.33	Revestido e curado a 60°C	±54	
				10.83		±51	
				8.54		±46	
Cinzas volantes/Escória	70/30	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	0.5	4	80% de umidade e 25°C	32.3	(CHI; HUANG, 2013)
	50/50			4		88	
	30/70			4		70.50	
	0/100			4		64.10	
	70/30			6		72.30	
	50/50			6		110.60	
	30/70			6		105.80	
	0/100			6		95.10	

Outra propriedade mecânica que vem sendo estudada pelos engenheiros é a resistência à tração. A resistência à tração direta é determinada utilizando-se amostras em forma de "dog bone". As amostras são colocadas em um par de grampos que são fixados em ambos os lados da amostra para medir o deslocamento ao longo da seção transversal. Uma taxa de carregamento constante é utilizada para os testes, e as medições são registradas até que a amostra se rompa (AL-MAJIDI; LAMPROPOULOS; CUNDY, 2017b). Para melhorar a resistência à tração, fibras são adicionadas aos concretos e argamassas (Tabela 6). As fibras reduzem a concentração de tensões nas extremidades das fissuras em materiais cimentícios, dificultando assim a sua ruptura frágil e aumentando a capacidade de deformação destes materiais (Figura 3) (BRANDT, 2008; ZOLLO, 1997).

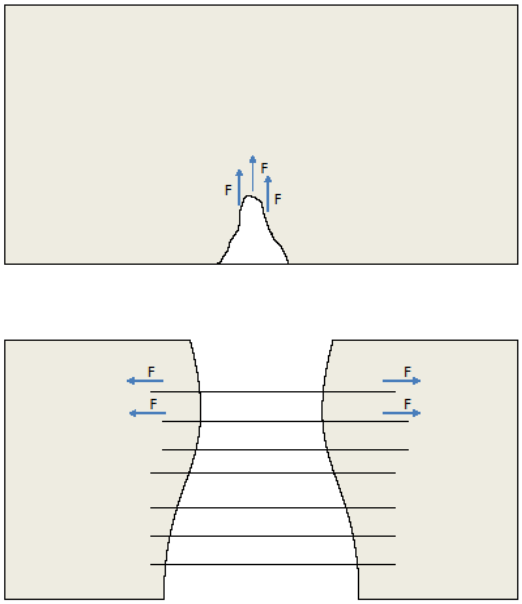


Figura 3 - Mecanismo de atuação das fibras

São utilizadas fibras de diferentes formatos, feitas de diferentes materiais e distribuídas de diversas formas. O reforço aleatório de fibras curtas (menores que 80 e 50 mm) em matrizes de geopolímeros desperta interesse especial para aplicações em larga escala, pois a produção destes materiais não requer técnicas avançadas de processamento e máquinas de mistura tradicionais podem ser utilizadas (SILVA *et al.*, 2020). Em geral, o aumento do teor de fibra resulta na formação de múltiplas microfissuras ao invés de macrofissuras; portanto, a ductilidade da matriz é aumentada. Fibras com extremidades em gancho ou entalhes contribuem para a ancoragem

mecânica entre a fibra e a matriz (RANJBAR; ZHANG, 2020). No entanto, não há dimensão específica para esses elementos porque o tamanho ideal depende de parâmetros como formato da fibra, resistência à tração da fibra, resistência do MAA e ângulo de inclinação da fibra (BREITENBÜCHER *et al.*, 2014).

A dispersão homogênea das fibras na matriz alcalina é fundamental para a uniformidade das propriedades dos compósitos alcalinos; portanto, o método de mistura das fibras é muito importante. As monofibras (por exemplo, aço e fibras de carbono) são frequentemente sugeridas para serem gradualmente misturadas com os precursores secos e depois submetidas a ativadores alcalinos (GANESAN; ABRAHAM; DEEPA RAJ, 2015; LI, Zongjin; ZHANG; ZHOU, 2005; VAIDYA; ALLOUCHE, 2011). Ao mesmo tempo, fibras multifilamento (por exemplo, fibras de polipropileno multifilamento) são misturadas com a solução do ativador alcalino porque não podem ser separadas e dispersas homogeneamente nos precursores (RANJBAR; TALEBIAN; *et al.*, 2016; ZHANG, Zu-hua *et al.*, 2009). Isso aumenta a umectação da fibra e, consequentemente, causa maior interação fibra-matriz (RANJBAR; ZHANG, 2020).

Além de melhorar a resistência à tração, a incorporação de fibras pode melhorar outras propriedades, como resistência à compressão, retração e resistência térmica. Em relação à resistência à compressão na presença de fibras, o início e a propagação de fissuras, bem como a magnitude da tensão de cisalhamento são reduzidos. Isso ocorre porque uma vez que uma fissura atinge uma fibra, uma maior energia de fratura é necessária para se romper a fibra e então propagar a fissura (RANJBAR *et al.*, 2015). O teor de fibra e a interação fibra-matriz são os fatores dominantes no controle da retração e da resistência térmica. A incorporação de fibras de polipropileno (PP) em pequena quantidade (0,5%v) reduz significativamente a retração por secagem dos corpos de prova. O aumento do teor de fibra para 4%v resulta em um efeito adverso (RANJBAR; TALEBIAN; *et al.*, 2016). Isso pode ser atribuído à baixa compactação na presença de um alto volume de fibras (RANJBAR; MEHRALI; *et al.*, 2016). Com relação à resistência térmica, compósitos álcali-ativados com as fibras de carbono incorporadas mantiveram aproximadamente 60% de sua resistência após exposição ao fogo a 800 °C (LYON *et al.*, 1997). Tais resultados são atribuídos a uma interação eficiente entre fibras de carbono e a matriz em temperaturas elevadas, o que dificulta a formação de fissuras e deformação da matriz (LIN *et al.*, 2009; SAMAL *et al.*, 2015; ZHANG, Hai-yan *et al.*, 2014).

Apesar de suas propriedades mecânicas e de durabilidade potencializadas pela incorporação das fibras, as fibras também reduzem a trabalhabilidade dos MAAs, o que resulta em formação excessiva de vazios e na baixa compactação do material. O aumento do teor de fibras reduz a fluidez dos compósitos álcali-ativados reforçados com fibras (RANJBAR; ZHANG, 2020). A trabalhabilidade reduzida pode ser explicada por um aumento na tensão de escoamento do compósito no estado fresco devido ao contato entre as fibras dentro da matriz com o aumento no teor de fibra e da geometria das fibras (MARTINIE; ROSSI; ROUSSEL, 2010; ZOLLO, 1997). Sugere-se então que a incorporação crítica de fibras esteja na faixa de 0,2% a 2% para o geopolímeros e compósitos cimentícios (MASI *et al.*, 2015; SWAMY; MANGAT, 1974).

As fibras de material polimérico têm superfície hidrofóbica o que resulta em uma baixa aderência entre a fibra e a matriz, devido ao aprisionamento de bolhas de ar entre a superfície das fibras e a matriz. Esta baixa aderência pode ocasionar o arrancamento da fibra, reduzindo a transferência de tensão entre a fibra e a matriz (RANJBAR; ZHANG, 2020). No entanto, as fibras poliméricas são as mais utilizadas devido ao seu baixo custo, baixa reatividade química em alto pH e fácil dispersão (LARENA; PINTO, 1993). As fibras de vidro podem ser utilizadas em ambientes em que haja necessidade de resistência térmica porque são termicamente estáveis (PUERTAS *et al.*, 2006). No entanto, vários tipos de fibras de vidro são propensas à degradação no ambiente altamente alcalino dos materiais geopolímeros (FUNKE; GELBRICH; KROLL, 2016; WEI, Bin; CAO; SONG, 2010). As fibras de aço oferecem muitas vantagens, como alto módulo de elasticidade, resistência e ductilidade. A adição de tais fibras pode aumentar a ductilidade dos materiais geopoliméricos (RANJBAR; ZHANG, 2020). Apesar destas várias vantagens, o principal problema com as fibras de aço é a corrosão no concreto (FRAZÃO *et al.*, 2015; GRANJU; BALOUCH, 2005). Para limitar a corrosão, as fibras de aço são frequentemente usadas em (1) ligas de aço inoxidável ou (2) compostos como aços revestidos de cobre/zinco (RANJBAR; ZHANG, 2020).

Tabela 6 - Resistência à tração dos MAAs –* Resistência à tração aos 7 dias; [w/b] = água/aglomerante

Precursor	Ativador	Fibra	Teor de fibra (%)	Resistência à tração aos 28 dias (MPa)	Cura	Ref.
Cinza de bagaço de cana-de-açúcar	Hidróxido de sódio e silicato de sódio	PP	0	1.284	Cura térmica por 24h a 60°C e posteriormente 50% de umidade relativa e 25°C	(AKBAR *et al.*, 2021)
			1	1.746		
			2	1.91		
			3	2.01		
Cinzas volantes	Hidróxido de sódio	Sorgo doce	0	2.50*	Cura térmica por 7 dias a 60°C	(CHEN, Rui; AHMARI; ZHANG, 2014)
			2	3.40*		
Cinzas volantes - escória – sílica ativa	Hidróxido de potássio e silicato de potássio	PVA	1	3.00	Revestidos e curados a temperatura ambiente	(AL-MAJIDI; LAMPROPOULOS; CUNDY, 2017b)
			2	3.80		
		Aço	1	2.40		
			2	3.01		
			3	3.55		
		Vidro	1	3.26		
Escória	Hidróxido de cálcio e sulfato de sódio	PE	1.75	13.06 [w/b = 0.26]	Revestidos e curados a 23°C por 2 dias e posteriormente curados submersos em água	(CHOI *et al.*, 2016)
				11.46 [w/b = 0.30]		
				7.64 [w/b = 0.34]		
				5.06 [w/b = 0.38]		

2.5 Durabilidade

A durabilidade dos materiais álcali-ativados está principalmente relacionada com sua estabilidade química na presença de um agente químico e com sua menor degradação quando submetido a esforços durante sua vida útil, como fluência, retração, ciclos de congelamento e degelo, trincas térmicas (AMRAN, Mugahed; DEBBARMA; OZBAKKALOGLU, 2021; CHEN, Keyu *et al.*, 2021; JOHN; NADIR; GIRIJA, 2021; MA, Chau Khun; AWANG; OMAR, 2018; RANJBAR; ZHANG, 2020).

2.5.1 Resistência térmica

Os geopolímeros são termicamente resistentes porque são considerados materiais inorgânicos e, portanto, incombustíveis (CHENG; CHIU, 2003). Além disso, os produtos resultantes da álcali-ativação são géis que possuem uma estrutura de rede tridimensional nanoporosa, permitindo que a umidade saia do material em temperaturas extremas sem causar nenhum dano à rede de aluminossilicato formada (AWOYERA; ADESINA, 2020). MAAs com alto teor de cálcio têm menor resistência ao fogo. Isso porque o CaO altera a estequiometria do sistema, formando compostos que aumentam o gradiente de temperatura, a pressão dos poros e facilitam as mudanças de fase no

interior do material, causando trincas que diminuem significativamente o comportamento térmico do material, a um nível ainda mais baixo do que em cimento Portland (LI, Ying Lei *et al.*, 2018; TÜRKER *et al.*, 2016).

Além da resistência térmica, os geopolímeros podem apresentar melhor desempenho mecânico após serem submetidos a altas temperaturas. Isso ocorre porque em temperaturas em torno de 600°C, a matriz do geopolímero sofre sinterização e densificação. Lahoti et al. (2018) observaram que as pastas de geopolímeros têm menos vazios e uma textura mais homogênea após exposição a altas temperaturas. Isso ocorre porque a sinterização da pasta em altas temperaturas leva à cura das trincas que se formam em temperaturas mais baixas (LAHOTI, Mukund; TAN; YANG, 2019). A formação dessas microfissuras em temperaturas mais baixas é atribuída à pressão de vapor no interior do material, e seu grau de intensidade depende do precursor utilizado (LAHOTI, Mukund; TAN; YANG, 2019).

Kong et al. (2007) descobriram que os geopolímeros à base de metacaulim apresentam danos microestruturais mais significativos do que os geopolímeros à base de cinzas volantes. Isso é atribuído a uma quantidade maior de água necessária para se homogeneizar geopolímeros à base de metacaulim uma vez que uma maior relação água/sólido pode refletir em alta porosidade na matriz geopolimérica. Por esta razão, a relação água/sólido é um fator essencial a ser considerado ao projetar geopolímeros com significativa resistência ao fogo. Kong et al. (2007) também observaram que a resistência residual da pasta de geopolímero à base de cinzas volantes aumentou em 6% após a exposição a 800°C. Em contraste, a resistência da pasta de geopolímero à base de metacaulim diminui em 34% após a exposição a 800°C. Portanto, os geopolímeros à base de cinzas volantes apresentam melhores características para aplicações em altas temperaturas do que aqueles à base de metacaulim.

Além do precursor, agregados e ativadores também afetam a resistência ao fogo. Em argamassas, a resistência à compressão diminui após a exposição a temperaturas elevadas devido da expansão térmica diferencial entre a matriz geopolímerica e os agregados (KONG; SANJAYAN, 2010; PAN; SANJAYAN; COLLINS, 2014).

Em relação aos ativadores, Shaikh et al. (2014) descobriram que os concretos geopoliméricos produzidos a partir de cinzas volantes e solução de NaOH de menor molaridade (10 M) apresentaram aumento de resistência mecânica, enquanto aqueles

produzidos com NaOH de maior molaridade (13 M e 16 M) exibiram perda de resistência à compressão quando expostos a 800 °C. Bakharev (2006) estudou o efeito do tipo de cátion do ativador no desempenho de geopolímeros à base de cinzas volantes e concluiu que os geopolímeros à base de potássio apresentam melhor desempenho do que os geopolímeros à base de sódio. Esta conclusão é explicada por um aumento na resistência à compressão após a exposição térmica quando os geopolímeros são ativados por cátions de potássio, enquanto os geopolímeros à base de sódio apresentam redução da resistência.

2.5.2 Resistência ao ataque ácido

O ataque ácido em um material aglomerante, tanto no cimento Portland quanto no aglomerante álcali-ativado, ocorre via degradação da matriz por reações de troca iônica. A pasta de cimento Portland hidratada é altamente alcalina devido à presença de íons OH^- e é facilmente atacada por soluções ácidas (BEDDOE; DORNER, 2005).

Com relação ao tipo de precursor, os aglomerantes álcali-ativados com alto teor de cálcio apresentam maior resistência ao ataque ácido em comparação ao cimento Portland. Isso ocorre devido ao menor teor de cálcio no aglomerante alcalino ativado, em comparação com o cimento Portland, e consequentemente uma menor relação Ca/Si. Além disso, os produtos da geopolimerização são diferentes dos produtos da hidratação do cimento Portland, tanto em termos de composição química quanto de porosidade da matriz (SHI, Caijun; STEGEMANN, 2000). Em relação aos diferentes tipos de ácidos, o ácido acético apresentou a maior agressividade em relação aos materiais, em comparação com os ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico (BERNAL; RODRÍGUEZ; *et al.*, 2012; SHI, C., 2003; SHI, Caijun; STEGEMANN, 2000). Apesar da maior agressividade do ácido acético, a escória álcali-ativada apresentou melhor desempenho do que o cimento Portland. A maior estabilidade matriz álcali-ativada a partir de escória sob o ataque do ácido acético é atribuída à menor permeabilidade inicial, maior alcalinidade da solução dos poros e baixa relação CaO/SiO_2 no sistema da escória álcali-ativada (BERNAL; RODRÍGUEZ; *et al.*, 2012).

Aglomerantes alcalinos de baixo teor de cálcio apresentam melhor desempenho ao ataque ácido quando comparado ao cimento Portland (ROSTAMI; BRENDLEY, 2003). Em relação ao tipo de ácido, o ácido sulfúrico é mais agressivo que o ácido acético em MAAs com baixo teor de cálcio. A exposição a soluções ácidas causa despolimerização

e desaluminação da estrutura do aglomerante de baixo teor de cálcio de (BAKHAREV, T., 2005b; FERNANDEZ-JIMENEZ; GARCÍA-LODEIRO; PALOMO, 2007). Após desaluminação e despolimerização, ocorre a condensação dos íons ricos em silício (FERNANDEZ-JIMENEZ; GARCÍA-LODEIRO; PALOMO, 2007). Apesar do desempenho superior da matriz geopolimérica de baixo cálcio em relação à matriz cimentícia quando submetidas ao ataque ácido, o concreto dos estudos apontam o inverso. O concreto de cimento Portland apresenta um melhor desempenho em relação aos concretos álcali-ativados ao se comparar as profundidades de penetração do ácido quando submetidos ao ácido sulfúrico. A ausência da zona de transição interfacial nas pastas as torna mais resistentes à corrosão ácida do que o concreto (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2012).

2.5.3 Resistência aos sulfatos

Utilizando-se as normas para cimento Portland ASTM C1012 (ASTM, 2012), um aglomerante alcalino apresenta melhor desempenho em relação ao cimento quando submetidos ao ataque de sulfatos devido de sua composição química diferente (BAŠČAREVĆ, 2015). Quando exposto a uma solução de 5% Na_2SO_4 por 12 meses, o concreto alcalino com alto teor de cálcio não apresentou nenhuma alteração estrutural, enquanto que exposto a solução de $MgSO_4$ levou à formação de gesso, houve o surgimento de rachaduras nos cantos das amostras do concreto a base de escória álcali-ativada e amolecimento do concreto alcalino. No entanto, o aglomerante álcali-ativado exibe um melhor desempenho em ambos os ambientes (Na_2SO_4 e $MgSO_4$) quando comparado ao cimento Portland porque o concreto de cimento Portland apresenta expansão significativa, fissuras e diminuição substancial da resistência à compressão após contato com os sulfatos (BAKHAREV, T.; SANJAYAN; CHENG, 2002). Em relação ao ativador nos aglomerantes álcali-ativados de alto teor de cálcio, as argamassas ativadas com silicato de sódio apresentam melhor desempenho após exposição à solução de sulfato de sódio do que aquelas ativadas com hidróxido de sódio. Traços de etringita e gesso foram detectados nas amostras ativadas com hidróxido de sódio (PUERTAS *et al.*, 2002). Utilizando-se ciclos de molhagem em solução de sulfato de sódio e secagem em estufa, a resistência à compressão do concreto alcalino com alto teor de cálcio foi aumentada (CHI, 2012). O mesmo foi observado em argamassas álcali-ativadas com alto teor de cálcio, nas quais houve aumento da resistência à compressão após serem submetidas a solução de 5% de sulfato de sódio. O

aumento de resistência em argamassas alcalinas com alto teor de cálcio em meio sulfatado foi associado à redução da porosidade causada pela formação de produtos da reação entre a matriz e a solução de sulfato e pelo prolongamento das reações de geopolimerização devido ao alto pH da solução de sulfato (KOMLJENOVIĆ *et al.*, 2013).

Em relação aos aglomerantes alcalinos com baixo teor de cálcio, a pasta álcali-ativada produzida a partir de metacaulim submetida a solução de 4,4% de Na_2SO_4 apresentou uma flutuação na resistência à flexão (4,0 a 7,5 MPa) durante os primeiros três meses de ensaio e um aumento na resistência à flexão após este período. As flutuações iniciais na resistência à flexão ocorrem devido a um fenômeno de dissolução-precipitação que ocorre durante o período inicial da reação. As amostras continuam reagindo com o tempo, e os produtos formados preenchem parte do espaço poroso da amostra e respondem pelo ganho de resistência após três meses de cura. Nenhuma alteração significativa na estrutura foi detectada pela espectroscopia de infravermelho do aglomerante álcali-ativado após o teste de resistência ao sulfato (PALOMO *et al.*, 1999). Os mesmos resultados foram observados para argamassas álcali-ativadas produzidas a partir de cinzas volantes, em que após flutuações nas fases iniciais da investigação da resistência, um aumento na resistência foi observado. Não foram observadas diferenças significativas na resistência ao sulfato das amostras álcali-ativadas produzidas a partir de cinzas volantes preparadas com soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores (FERNANDEZ-JIMENEZ; GARCÍA-LODEIRO; PALOMO, 2007). Pastas álcali-ativadas de cinzas volante também foram submetidas a soluções de 5% Na_2SO_4, 5% $MgSO_4$ e 5%Na_2SO_4+5% $MgSO_4$. As perdas de resistência foram mais pronunciadas na solução de 5% Na_2SO_4 do que nas outras soluções. Essa perda foi atribuída à migração de álcalis dos corpos de prova para a solução, provocando a formação de trincas verticais profundas nos corpos de prova preparados com ativadores NaOH e KOH.

Ao mesmo tempo, pastas submetidas à solução de $MgSO_4$, além da migração de álcalis da matriz geopolimérica para a solução, também apresentaram difusão de Mg e Ca na camada superficial dos geopolímeros, o que melhorou sua resistência (BAKHAREV, T., 2005a). A formação de etringita também foi observada no material preparado com silicato de sódio, o que contribuiu para a perda de resistência. Ao contrário do que foi encontrado para aglomerantes alcalinos com alto teor de cálcio, os

aglomerantes alcalinos com baixo teor de cálcio apresentaram aumento de 4 a 12% na resistência quando ativados com hidróxido de sódio. Essa melhoria no desempenho foi atribuída a uma estrutura de geopolimérica reticulada mais estável (BAKHAREV, T., 2005a).

2.5.4 Expansão álcali-sílica

A reação álcali-sílica (RAS) foi identificada pela primeira vez na década de 1940. Esta reação ocorre quando a sílica reativa (amorfa) presente nos agregados é atacada e dissolvida pelos álcalis presentes na solução dos poros do concreto (NODEHI; MOHAMAD TAGHVAEE, 2021). Esta reação leva a formação de um gel expansivo que ocasiona a fissuração do concreto (STANTON, 1942). RAS ocorre apenas quando todos os três fatores estiverem presentes ao mesmo tempo: (i) agregados reativos, (ii) quantidade suficiente de álcalis no concreto e (iii) um nível de umidade suficiente.

A RAS no concreto é iniciada pela dissolução das diferentes formas de silicatos reativos presentes no agregado (WANG, Wei; NOGUCHI, 2020). Bulteel et al. (2004) identificaram dois mecanismos que levam à dissolução da sílica no ambiente de concreto: as ligações de siloxano são quebradas pelo ataque do íon hidróxido, resultando em silanol e ácido silícico, como mostrado na Equação (2), seguido pela quebra das ligações de silanol por meio do ataque do íon hidróxido, resultando na geração de espécies de Si-O carregadas negativamente, conforme mostrado na Equação (3):

$$2SiO_2 + OH^- \rightarrow SiO_{5/2}^- + SiO_{5/2}H \quad (2)$$

$$SiO_{5/2}^- + OH^- + 1/2\,H_2O \rightarrow H_2SiO_4^{2-} \quad (3)$$

As espécies Si-O$^-$ carregadas negativamente atraem cátions como Na^+, K^+ e Ca^{2+}, que reagem para formar moléculas neutras (BULTEEL *et al.*, 2004), que possuem uma estrutura de gel e maior área superficial do que a molécula de sílica original. Este gel se expande e exerce uma pressão porque está confinado pela pasta de cimento, levando a uma alta pressão interna. Essa pressão interna é maior que a resistência à tração do concreto, o que leva à fissuração do material (CYR; POUHET, 2015).

MAAs com alto teor de cálcio são mais propensos a sofrer expansão por causa da RAS; às vezes, a expansão é ainda mais severa do que no sistema de cimento Portland, o que pode ser atribuído ao seu alto teor de cálcio e álcalis (WANG, Wei; NOGUCHI,

2020). Apesar disso, o desempenho do material ativado com alto teor de cálcio pode variar de acordo com o método de ensaio utilizado. Quando o ensaio é realizado em concretos, o concreto de escória ativado com água de vidro é mais vulnerável a RAS do que o concreto de cimento Portland. Os valores de expansão da escória ativada por água de vidro e concretos de cimento Portland são 0,1 e 0,03%, respectivamente, após 22 meses de exposição (BAKHAREV, Tanya; SANJAYAN; CHENG, 2001). Ao mesmo tempo, os resultados obtidos pelo ensaio em argamassas e diferentes condições de exposição não são conclusivos. Quando imersas em solução de NaOH 1 mol/L, a escória álcali-ativada teve melhor desempenho do que as argamassas de cimento Portland. No entanto, as mesmas argamassas em ambiente de vapor ou imersão em água apresentaram resultados opostos (SHI, Caijun *et al.*, 2015). Isso ocorre porque o ensaio em argamassas mais utilizado, ASTM C1260 (2021a), apresenta parâmetros que podem subestimar o potencial de expansão de um sistema álcali-ativado. Portanto, um estudo recente recomenda que os pesquisadores utilizem ASTM C227 (2003) para estudar o potencial da expansibilidade de argamassas álcali-ativadas em pesquisas subsequentes (WANG, Wei; NOGUCHI, 2020). Os ativadores à base de potássio apresentam melhor desempenho do que os ativadores à base de sódio na expansão álcali-silica (TÄNZER; JIN; STEPHAN, 2017). Entre água de vidro e hidróxido de sódio, a expansão álcali-sílica em água de vidro é maior do que em NaOH (CHEN, You Zhi *et al.*, 2002; SHI, Zhenguo; SHI; WAN; *et al.*, 2018).

Os MAAs com baixo teor de cálcio têm melhor desempenho em relação à RAS, e a maioria dos pesquisadores conclui que o risco de RAS no sistema com baixo teor de cálcio é baixo (WANG, Wei; NOGUCHI, 2020). Uma série de experimentos investigou a resistência RAS de argamassas produzidas a partir de cinzas volantes álcali-ativadas utilizando o método ASTM C227 (2003) e concluiu que a expansão álcali-sílica é pouco significativa mesmo no caso de cinzas volantes álcali-ativadas que possuam 10% de Na_2Oeq (DAVIDOVITS, 2005). As argamassas álcali-ativadas à base de metacaulim apresentam melhor resistência à RAS do que o cimento Portland. Posteriormente, a análise de microscopia provou que, embora haja a formação do gel em um sistema de baixo teor de cálcio à base de metacaulim, o gel não era expansivo (CYR; POUHET, 2015).

2.5.5 Retração por secagem

A retração é a diminuição do volume dos materiais cimentícios ao longo do tempo. Geralmente, existem poucos tipos de retração no concreto associados ao cimento Portland e relevantes para sistemas álcali-ativados. Os tipos de retração são (i) retração plástica, (ii) retração por secagem, (iii) retração autógena, (iv) retração por carbonatação, (v) retração química, (vi) retração térmica. A retração plástica ocorre no concreto fresco devido à perda de água causada pela evaporação. A retração por secagem ocorre durante a secagem quando o volume do material cimentício muda devido à remoção da umidade da superfície dos poros do gel. A retração autógena é uma inevitável redução de volume causada pela auto-dessecação do concreto. A retração por carbonatação ocorre quando o dióxido de carbono penetra a partir da superfície externa na amostra de cimento. A retração química é causada por várias reações químicas que ocorrem dentro da pasta de cimento. A retração térmica está relacionada à liberação do calor de hidratação quando o cimento Portland reage com a água. A alta taxa de retração resulta em trincas e, consequentemente, afeta a durabilidade e o desempenho em longo prazo dos MAAs (GILBERT, 2002; MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018).

Os aglomerantes álcali-ativados, geralmente, apresentam retração maior do que as argamassas à base de cimento. Isso ocorre porque há muito mais água livre nos materiais alcalinos uma vez que a água não é incorporada diretamente na estrutura do gel aluminossilicato. Como resultado, há mais evaporação e retração nos materiais alcalinos. Desta forma, como a retração está diretamente relacionada à água intersticial encontrada nos poros da estrutura do gel aluminossilicato, quanto mais compacta a estrutura, menor a retração. Muitos fatores como a relação água/aglomerante e as condições de cura podem afetar a porosidade da estrutura e, consequentemente, a retração (MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018).

Em materiais à base de aglomerantes alcalinos com alto teor de cálcio, a retração por secagem é aproximadamente três vezes maior do que no concreto de cimento Portland para as amostras curadas à temperatura ambiente (23°C) e 50% de umidade relativa (UR) (COLLINS; SANJAYAN, 2000). A alta retração é atribuída à distribuição do tamanho dos poros e às características do gel C-A-S-H. A temperatura de cura, a umidade relativa e a concentração do ativador estão diretamente relacionadas à retração. A cura térmica é eficaz para reduzir significativamente a retração por secagem de

argamassas álcali-ativadas (BAKHAREV, T.; SANJAYAN; CHENG, 1999). Essa melhora na retração ocorre devido à evaporação da água durante a cura. Portanto, a quantidade de água que permanece nos microporos do material endurecido é pequena.

A UR afeta os produtos da reação e a cinética de retração. Em altos teores de umidade (UR > 50%), as partículas de C-A-S-H são comprimidas por pressão capilar, o que causa uma redução no tamanho dos poros. Em teores de umidade menores (≈ 10%), o fenômeno que ocorre é a aproximação das partículas por causa da pressão capilar. Ao mesmo tempo, a densificação da matriz C-A-S-H ocorre por meio da energia livre superficial, o que causa a redução do espaço interlamelar (YE, Hailong; RADLIŃSKA, 2016). Com relação aos ativadores, aumentar a quantidade de SiO_2 e Na_2O aumenta a retração total (secagem e autógena). A retração por secagem é mais afetada por esses óxidos do que pela retração autógena. Isso ocorre porque, com o aumento do silicato de sódio, uma quantidade significativa de produto hidratado é formada, o que reduz a porosidade total e o volume dos mesoporos (MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008). Esses poros menores aumentam as tensões nos poros capilares, o que aumenta a taxa de retração por secagem (TAGHVAYI; BEHFARNIA; KHALILI, 2018; THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017).

Aditivos também são usados para mitigar a retração em aglomerantes alcalinos com alto teor de cálcio. Esses aditivos podem ser de diferentes tipos. Nano-TiO_2 (até 2% do precursor em massa) acelera o processo de hidratação, produzindo mais produtos de hidratação e uma microestrutura mais densa (YANG *et al.*, 2015). Isso ocorre devido à capacidade de nucleação das nanopartículas de TiO_2. O MgO reativo (até 8%) acelera a hidratação da escória álcali-ativada nas primeiras idades e preenche os poros (FANG; GU; KANG, 2011; JIN, Fei; GU; AL-TABBAA, 2015). Aditivos expansivos (AE) são usados para compensar a retração por secagem. Aumentar a quantidade de AE (até 8% do precursor em massa) aumenta a quantidade de cristais de $Ca(OH)_2$, indicando um possível aumento na quantidade de portlandita. A formação de portlandita é um mecanismo de compensação da retração para aglomerantes alcalinos com alto teor de cálcio (JIA *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2014).

Em relação aos aglomerantes alcalinos produzidos a partir de cinzas volantes, o aumento do teor de álcali nos ativadores favorece a diminuição da retração, pois resulta na formação de uma matriz geopolimérica mais densa e compacta (CHI, 2015; HANJITSUWAN *et al.*, 2014; KHERADMAND; ABDOLLAHNEJAD; PACHECO-

TORGAL, 2018). No entanto, o comportamento oposto foi observado por Ma e Ye (2015) utilizando-se outra metodologia para avaliar a retração. Ma e Ye (2015) utilizaram o teste do anel elíptico para avaliar a tendência à fissuração sob condições restritas nas primeiras idades. Ao contrário do que ocorre na ativação de precursores com alto teor de cálcio, essa matriz é formada por poros maiores, o que reduz a pressão nos poros e consequentemente garante uma retração de menor magnitude (CHINDAPRASIRT, P. *et al.*, 2011).

Partículas de nano-TiO_2 e cura térmica contribuem para a diminuição da retração em aglomerantes alcalinos à base de cinzas volantes (DUAN *et al.*, 2016; THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017). Dependendo do comprimento, forma, propriedades físicas e mecânicas e propriedades de ligação na interface fibra/matriz, as fibras podem reduzir a retração melhorando o índice de ductilidade (MASTALI; DALVAND; *et al.*, 2018; MASTALI; KINNUNEN; ISOMOISIO; *et al.*, 2018).

Para aglomerantes alcalinos à base de metacaulim, a retração está associada à alta demanda de água devido à grande área superficial e ao formato de partícula do metacaulim (MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018). Parâmetros de dosagem foram investigados para verificar seu efeito na retração. Os resultados mostraram que a substituição de íons Na^+ por íons K^+ nos ativadores diminui a demanda da água estrutural. Essa melhoria está associada aos íons K^+ pois como apresentam menor eletronegatividade formam ligações mais fracas em comparação com os íons Na^+. Os autores também observaram que o aumento do teor de Na e da razão Si/Al aumenta drasticamente a quantidade de água estrutural (KUENZEL, Carsten *et al.*, 2012). Para minimizar a retração do aglomerante à base de metacaulim, alguns aditivos foram investigados. A adição de calcita ($CaCO_3$) ou dolomita CaMg $(CO_3)_2$ em até 20% em massa de metacaulim melhora a retração devido à alta conectividade e grau de formação de gel geopolimérico (YIP *et al.*, 2008). Quantidades de molibdato de amônio de até 1,57% diminuem a taxa de retração e aumentam a temperatura de cristalização. Isso ocorre porque o uso de pequenas quantidades de molibdato de amônio leva à formação de uma rede específica e à geopolimerização (VIDAL *et al.*, 2015).

2.5.6 Carbonatação

A carbonatação de materiais à base de cimento Portland é uma reação química entre o $Ca(OH)_2$ do cimento hidratado e o CO_2 atmosférico, que penetra no interior do

concreto e resulta na produção de $CaCO_3$. Isso leva à descalcificação que provoca redução da resistência, queda do pH interno e eliminação da camada alcalina protetora ao redor das barras de aço. Esta redução do pH facilita a corrosão dos componentes de aço em materiais de concreto armado (ZHANG, Peng *et al.*, 2020).

Os mecanismos de carbonatação são diferentes em diferentes tipos de MAAs. Em MAAs com alto teor de cálcio, o CO_2 atmosférico reage com o gel C-A-S-H formado durante a geopolimerização, produzindo $CaCO_3$. Para MAAs de baixo teor de cálcio, como o produto primário é o gel N-A-S-H, o processo de carbonatação primária transforma o conteúdo dos poros de alta alcalinidade em solução de alta alcalinidade e alto Na_2CO_3, e a microestrutura da matriz muda ligeiramente (BERNAL *et al.*, 2013).

Em precursores de alto teor de cálcio, especialmente escórias, o teor de Mg é fundamental para a resistência à carbonatação, pois o aumento do teor de MgO na escória causa uma redução significativa no grau de carbonatação. Isso ocorre porque o produto da interação do CO_2 atmosférico com MgO da escória é a hidrotalcita dupla lamelar, que pode absorver o CO_2. Portanto, pode-se esperar que uma formação mais significativa dessa fase específica (hidrotalcita) possa melhorar o desempenho dos aglomerantes de escória álcali-ativada (BERNAL; SAN NICOLAS; MYERS; *et al.*, 2014).

Além do tipo de precursor, o ativador também influencia a resistência à carbonatação. A presença de silicato no ativador aumenta a profundidade de carbonatação em argamassas à base de escória. Isso ocorre porque a relação C/S do C-A-S-H formado com silicato de sódio é menor do que o ativado com hidróxido de sódio. Portanto, uma maior disponibilidade de cálcio no C-A-S-H ativado com hidróxido de sódio favorece a formação de produtos carbonatados para preencher os espaços porosos, o que afeta a difusividade do CO_2 dentro do material (PUERTAS; PALACIOS; VÁZQUEZ, 2006). A profundidade da carbonatação depende da concentração do ativador. Uma maior concentração de álcalis na solução dos poros provavelmente atrairá uma maior concentração de CO_2, favorecendo a formação de ácido carbônico e carbonatos, acelerando assim a reação de carbonatação (BERNAL; SAN NICOLAS; PROVIS; *et al.*, 2014).

Testes de carbonatação geralmente aplicados a materiais cimentícios não são precisos para materiais ativados alcalinamente (BERNAL; PROVIS; *et al.*, 2012). Isso é

explicado pelas condições de teste. Os MAAs com alto teor de cálcio apresentam baixo desempenho quando testados em condições de carbonatação acelerada em comparação com produtos à base de cimento Portland. No entanto, em taxas de carbonatação natural, profundidades de 1 mm/ano foram identificadas em estruturas envelhecidas baseadas em aglomerantes álcali-ativados (BERNAL; PROVIS; *et al.*, 2012). Isso ocorre porque, nas condições tradicionais de testes de carbonatação, as concentrações de CO_2 são maiores do que nas condições atmosféricas naturais. Portanto, a carbonatação acelerada induz uma maior redução no pH da solução nos poros do que a carbonatação natural, o que indica que os métodos de ensaio para carbonatação acelerada aplicados aos MAAs são imprecisos (PASUPATHY *et al.*, 2016). Concentrações mais altas de CO_2 prejudicam a resistência à carbonatação de MAAs com baixo teor de cálcio. Isso ocorre porque concentrações mais altas de CO_2 resultam na formação de produtos de bicarbonato de sódio (nacolita). O volume molar da nacolita é cinco vezes menor que o do natrão, que é o carbonato de sódio formado em condições naturais. Assim, a nacolita não fornece o mesmo grau de bloqueio dos poros para evitar a difusão de CO_2 como o natrão na carbonatação natural (SUFIAN BADAR *et al.*, 2014).

A umidade é um fator que afeta diretamente os resultados dos testes de carbonatação, pois, em umidade relativa elevada, os poros ficam completamente saturados com água, dificultando a difusão do gás CO_2 pela rede de poros. O mesmo ocorre em níveis de umidade muito baixos porque a rede de poros não é suficientemente úmida para promover a dissolução e hidratação do dióxido de carbono para formação do ácido carbônico. Portanto, a carbonatação é geralmente mais rápida em umidade relativa intermediária (50-70%) (BERNAL; PROVIS; *et al.*, 2014). A condição da superfície da amostra submetida ao teste de carbonatação pode influenciar os resultados. As microfissuras superficiais podem facilitar a entrada de CO_2, o que acelera a carbonatação.

O método da fenolftaleína, amplamente utilizado para determinar a frente de carbonatação em materiais cimentícios, também não é aplicável aos MAAs. Isto ocorre porque as mudanças no pH provocadas pela solução nos poros dos MAAs podem ser facilmente registradas usando este método, mas a decomposição real das fases via descalcificação devido à carbonatação não é (LAW *et al.*, 2014). O indicador universal é uma solução mais adequada para determinar a profundidade de carbonatação de MAAs à base de cinzas volantes (PASUPATHY; SANJAYAN; RAJEEV, 2021).

A Tabela 7 apresenta uma comparação entre os aglomerantes álcali-ativados e o cimento Portand em relação às propriedades de durabilidade analisadas neste trabalho. Conforme mostra a Tabela 7, o aglomerante com baixo teor de cálcio apresenta melhor desempenho de durabilidade quando comparado com cimento Portland e o aglomerante com alto teor de cálcio. Isso pode ser atribuído à sua composição química, que difere das demais. No entanto, os ensaios realizados foram desenvolvimentos para os materiais cimentícios e podem não ser totalmente aplicados aos MAAs. Assim, o conhecimento aprofundado e testes de durabilidade específicos para MAAs ainda são necessários.

Tabela 7 - Resumo das propriedades de durabilidade – a: considerando as normas para argamassas; b: utilizando as normas para cimento Portland; c:considerando as normas para concretos; d: ensaio de carbonatação utilizando normas de materiais cimentícios.

	Cimento Portland	**Aglomerante com alto teor de cálcio**	**Aglomerante com baixo teor de cálcio**	Referências
Resistência térmica	Média	Baixa	Alta	(LI, Ying Lei *et al.*, 2018; TÜRKER *et al.*, 2016)
Resistência ao ataque ácido[a]	Baixa	Média	Alta	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2009)
Resistência aos sulfatos[b]	Baixa	Alta	Alta	(BAŠČAREVĆ, 2015)
Reação álcali-sílica[c]	Média	Baixa	Alta	(WANG, Wei; NOGUCHI, 2020)
Retração	Baixa	Alta	Alta	(MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018)
Carbonatação[d]	Baixa	Alta	Alta	(BERNAL; PROVIS; *et al.*, 2012; SUFIAN BADAR *et al.*, 2014)

Além disso, conforme visto no item 2.4 (Propriedades mecânicas), o teor de cálcio é essencial para resistências mecânicas elevadas. Portanto, a presença de cálcio na composição da mistura é essencial para determinadas aplicações. Diante disso, um desafio para a aplicação em larga escala de MAAs é a dosagem adequada dos três principais óxidos (CaO, SiO_2 e Al_2O_3) para atingir um equilíbrio entre propriedades mecânicas e durabilidade.

2.6 Possíveis aplicações

Wu et. al (2019) classificaram aplicações dos MAAs em diversas áreas que podem ser resumidas em quatro grandes grupos: (i) materiais de reparo; (ii) imobilização de

metais tóxicos e gestão de resíduos nucleares; (iii) isolamento térmico, e (iv) outras aplicações (WU *et al.*, 2019).

MAAs com alto teor de cálcio têm sido utilizados como material de reparo (PHOO-NGERNKHAM *et al.*, 2015). Além disso, a adição de íons de metais pesados pode afetar a resistência à compressão dos MAAs desenvolvidos. Íons como Zn^{2+} em MAAs à base de cinza volante podem prejudicar as propriedades mecânicas, enquanto Cr^{6+} e Pb^{2+} podem melhorar as propriedades mecânicas (ZHANG, Jianguo *et al.*, 2008). Portanto, matrizes de geopolímeros apresentam potencial para incorporar metais pesados de outras atividades industriais e, esses metais podem aumentar a resistência dessas matrizes.

Os revestimentos de isolamento térmico preparados com MAAs apresentam boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, alta durabilidade e boa resistência térmica. Possuem refletividade acima de 90% e isolamento térmico chegando a diferença de temperatura de 24°C, indicando o uso potencial de MAAs na conservação de energia de edificações (LIU, Zhitian *et al.*, 2016; ZHANG, Zhetao *et al.*, 2015). Aerogéis álcali-ativados apresentam densidade aparente de 306,5 kg/m^3, condutividade térmica de 0,0480 W/(m.K) e resistência à compressão de 0,79 MPa, e exibem grande potencial de aplicação no campo de isolamento térmico (HUANG *et al.*, 2018).

Outras perspectivas de aplicação incluem (i) revestimentos de proteção, (ii) auto adensável, (iii) compósito funcional, (iv) biomédico e (v) impressão tridimensional. MAAs para revestimentos de proteção à base de metacaulim contra corrosão e ataques químicos já apresentam melhores resultados do que a superfície sem revestimento (AGUIRRE-GUERRERO; ROBAYO-SALAZAR; DE GUTIÉRREZ, 2017). Rahman e Al-Ameri (2021) desenvolveram um aglomerante baseado em cinzas volantes e escória que exibe uma faixa de abatimento de cone entre 650 e 825 mm. Este abatimento, de acordo com algumas normas internacionais, o classifica como um concreto auto adensável (EFNARC, 2002). Autolimpeza: os MAAs são ativados pela radiação UV, o que gera uma reação fotocatalítica, levando à decomposição de partículas orgânicas para realizar a limpeza de uma superfície (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015; CAMPOS TEIXEIRA *et al.*, 2020). Os MAAs de detecção automática operam devido à sua alta condutividade obtida por meio da incorporação de nanotubos de carbono ou óxido de grafeno para medir a deformação e as propriedades mecânicas do concreto (SAAFI, M. *et al.*, 2018; SAAFI, Mohamed *et al.*, 2014). Para aplicações biomédicas,

os compósitos álcali-ativados podem ser utilizados como transportadores orais de fármacos. Há relatos de utilização de materiais álcali-ativados à base de metacaulim e Na para o transporte do sedativo sintético zolpidem e do analgésico opioide fentanil (JÄMSTORP; STRØMME; BREDENBERG, 2012; WU *et al.*, 2019). Além disso, os aglomerantes álcali-ativados apresentam propriedades ideais para substituírem os materiais disponíveis comercialmente utilizados em impressões 3D (XIA; SANJAYAN, 2016).

2.7 Conclusão

Os MAAs com baixo e alto teor de cálcio apresentam diferenças significativas com relação às propriedades frescas, comportamento mecânico e durabilidade. MAAs com alto teor de cálcio apresentam menor trabalhabilidade quando comparados a um aglomerante alcalino com baixo teor de cálcio. Isso ocorre devido às características morfológicas das partículas de cálcio e sua fácil dissolução em solução alcalina.

Em relação às propriedades mecânicas, os MAAs com alto teor de cálcio apresentam melhor desempenho do que os MAAs com baixo teor de cálcio. A presença de cálcio é um dos parâmetros mais significativos que afetam as resistências à compressão e à tração. Ao mesmo tempo, quando se trata de propriedades de durabilidade, os MAAs com baixo teor de cálcio apresentam um desempenho superior aos MAAs com alto teor de cálcio precisamente devido à sua composição química. Entretanto, deve-se salientar que os MAAs são submetidos a testes de durabilidade padronizados para materiais à base de cimento Portland. Portanto, conclui-se que a escolha do tipo de precursor deve ser feita considerando as condições a que o material será submetido.

3 Materiais e sua caracterização

3.1 Materiais

A escória de alto forno, a sílica ativa e o metacaulim utilizados neste trabalho foram fornecidos pelas empresas Supermix, Tecnosil e Metacaulim do Brasil, Jundiaí – SP, respectivamente. O hidróxido de sódio (97% pureza) da marca Êxodo Científica Fina Indústria e Comércio LTDA e o silicato de sódio (14,98% Na_2O, 32,85% SiO_2 e 52,17% H_2O) fornecido pela Sulfal Química Limitada foram utilizados como ativados. O ácido fluorídrico (47-51% concentração) foi utilizado como reagente para o ataque químico.

A cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) foi coletada na empresa Bevap Bioenergia, localizada no município de João Pinheiro – MG e passou por um processo de beneficiamento para verificar seu efeito na reatividade. As amostras das cinzas foram separadas em duas categorias (i) cinza de bagaço de cana-de-açúcar moídas (CBCA) e cinza de bagaço de cana-de-açúcar moídas e tratadas termicamente (CBCAMC). As cinzas foram moídas por 2 horas em moinho de bolas a uma velocidade de 90rpm e 90 esferas de aço de 30 cm de diâmetro. Posteriormente as cinzas foram calcinadas em forno a gás por 700°C durante 3horas.

O cimento Portland utilizado é composto por cerca de 95% de clínquer e 5% de sulfato de cálcio, visando representar um cimento Portland sem adições, semelhante ao CEM I da norma europeia EN 197-1 (INSTITUTION, 2011), que permite no máximo de 5% de adições.

A areia padrão brasileira utilizada para a produção das argamassas para o ensaio de ataque ácido foi fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP), de acordo com as especificações da norma brasileira NBR 7214 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2015). Foram utilizadas quatro frações padrão (retidas na peneira): grossa (1,2 mm a 2,4 mm), média grossa (0,6 mm a 1,2 mm), média fina (0,3 mm a 0,6 mm) e fina (0,15 mm a 0,3 mm), com teor de sílica (em massa) acima de 95%.

O basalto utilizado para produção de argamassas no ensaio de reação álcali agregado foi fornecido pela Pedreira Beira Rio localizada em Uberaba – MG.

3.2 Caracterização

Ensaios de espectrometria de fluorescência de raios X em energia dispersiva (FRX) foram realizados por meio do espectrômetro da marca Philips/Panalytical, modelo PW 2400, com tubo de anodo de ródio e potência máxima de 4 KW nos precursores escória de alto forno (EAF), sílica ativa (SA), metacaulim (MC), cinza de bagaço de cana-de-açúcar moídas (CBCA), cinza de bagaço de cana-de-açúcar moídas e calcinadas (CBCAMC), cimento Portland e basalto para sua caracterização química. Além disso, a granulometria realizada no granulômetro Cilas 1090 Laser Particle Size Analyzer foi utilizada para verificar o tamanho de partícula de cada precursor. Em relação ao basalto, a distribuição granulométrica foi determinada por meio de um sistema de peneiras, no qual duas amostras de 300g do agregado foram submetidas a uma sequência de peneiras com aberturas variando de 0,15 a 4,75mm. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química

Composição química FRX (wt%)	EAF	SA	MC	CBCA	CBCAMC	Cimento Portland	Basalto
SiO_2	32.05	95.94	62.00	32.89	73.53	15.10	39.31
Al_2O_3	14.33	0.21	30.55	11.72	10.65	10.00	10.80
Fe_2O_3	1.27	0.12	2.51	18.26	6.14	4.90	27.94
CaO	39.46	0.35	0.04	2.90	2.39	63.70	11.53
MgO	8.77	0.41	0.25	2.82	1.39	-	2.08
TiO_2	0.53	0.01	1.45	5.90	0.95	0.30	4.64
K_2O	0.17	0.4	0.49	2.84	2.22	0.90	1.42
MnO	0.63	0.02	0.01	0.25	0.13	-	-
P_2O_5	<0.01	<0.01	<0.01	0.93	1.14	-	0.65
ZrO_2	-	<0.01	0.06	0.04	0.04	-	-
SO_3	1.43	<0.01	-	<0.01	0.02	1.20	-
Na_2O	0.96	<0.1	<0.1	<0.1	<0.10	0.10	-
Cr_2O_3	0.11	<0.01	0.02	0.27	0.20	-	-
Somatório dos óxidos pozolânicos	47.65	96.27	95.06	62.87	90.32	30.00	-
SiO_2/Al_2O_3	3.80	776.66	3.45	4.77	11.74	-	-
Perda ao fogo	0.18	2.15	2.44	20.68	0.98	3.80	-
Distribuição de tamanho de partículas							
D_M (µm)	22.92	21.91	22.79	17.27	17.77	18.88	-
D_{10} (µm)	1.75	5.12	3.08	2.56	2.20	3.04	230
D_{50} (µm)	15.78	20.52	19.64	13.34	12.73	15.94	1200
D_{90} (µm)	55.10	40.86	46.84	38.26	41.68	39.21	3100

A EAF apresenta o óxido de cálcio (CaO) como principal componente. Isto ocorre devido ao processo de produção da escória (MANCINI *et al.*, 2021). A SA é um subproduto da produção de silício e ligas de ferrosilício e apresenta teor de sílica na faixa de 85 a 95% (MEHTA; ASHISH, 2020). MC exibe SiO_2 e Al_2O_3 como seus principais componentes (RAHEEM; ABDULWAHAB; KAREEM, 2021). Em relação às cinzas, a CBCA é composta basicamente pelos óxidos de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, entretanto apresenta elevada perda ao fogo devido a presença de matéria orgânica na sua constituição, o que reduz o valor do somatório dos óxidos. Após o tratamento térmico,

a perda ao fogo é reduzida e há um aumento da porcentagem de SiO_2 e redução do teor de Fe_2O_3. Este comportamento já foi reportado anteriormente e as pesquisas indicam que é usual o aumento do teor de SiO_2 e redução da quantidade de Fe_2O_3 após o tratamento térmico (CORDEIRO, G. C.; BARROSO; TOLEDO FILHO, 2018; YADAV *et al.*, 2020).

SiO_2 e Al_2O_3 são óxidos essenciais para a ativação alcalina de precursores de baixo teor de cálcio. Ao mesmo tempo, CaO e SiO_2 são os principais óxidos para ativação alcalina de precursores de alto teor de cálcio. De acordo com estudos anteriores, a proporção de SiO_2/Al_2O_3 é fundamental para a eficácia da reação, composição e estrutura do gel N-A-S-H formado e, consequentemente, resistência mecânica e durabilidade do aglomerante de baixo teor de cálcio (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2003; LI, Chao; SUN; LI, 2010; PAL; MUKHERJEE; PATHAK, 2003). Estudos recentes têm utilizado essa proporção entre 2 e 4 para avaliar a reatividade dos precursores (BARRETO; COSTA, 2021; CHINDAPRASIRT, Prinya *et al.*, 2012; CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010; GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014; KOVALCHUK; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2008; PIMRAKSA *et al.*, 2011). Além disso, os precursores com alto teor de cálcio devem apresentar a relação CaO/SiO_2 entre 0,9 e 1,2 para uma ativação eficiente (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana *et al.*, 2003; MYERS *et al.*, 2013; PUERTAS *et al.*, 2011b; WANG, Shao Dong *et al.*, 1995; WANG, Shao Dong; SCRIVENER, 1995). Considerando estes parâmetros, apenas EAF e MC seriam considerados precursores apropriados para ativação alcalina.

Em relação ao tamanho das partículas, todos os precursores apresentam D_{50} próximo a 8µm, o que está associado ao bom desempenho dos materiais álcali-ativados devido a maior reatividade das partículas (POMMER *et al.*, 2021). Entre os precursores, as cinzas apresentam os menores tamanhos de partículas. Este tamanho reduzido pode indicar que as cinzas são altamente reativas uma vez que pequenos tamanhos de partículas estão relacionados com maiores áreas superficiais (NATH, S.K.; KUMAR, 2020). Vale ressaltar que o tamanho de partícula do metacaulim pode ter sido majorado devido ao método de dispersão utilizado no ensaio de granulometria, uma vez que as partículas de metacaulim tendem a se aglomerar em via úmida.

A análise mineralógica dos precursores foi realizada no difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, com tubo de raios X de cobre com tensão de

40 kV e corrente elétrica de 30,0 mA, ângulo de varredura de 2θ de 5 a 90° e passo de 2º/min. e pode ser observada na Figura 4. Os difratograma da EAF (Figura 4 - e) e SA (Figura 4 - c) apresentaram uma ampla área sem picos em torno de 30° e 23° [69], respectivamente, o que está relacionado à presença de fases amorfas. Na EAF (Figura 4 - e), o halo amorfo também é atribuído ao silicato de cálcio; e à razão SiO_2/Al_2O_3 do material (YAO *et al.*, 2020). Essa característica amorfa presente na EAF e SA está relacionada à reatividade desses materiais. Por outro lado, o difratograma do MC (Figura 4 - b) apresenta picos intensos de quartzo (COD 96-101-1160) que indicam a presença de sílica no formato cristalino na amostra (RAHEEM; ABDULWAHAB; KAREEM, 2021). Além disso, a caulinita (COD 96-900-9235) e a muscovita (COD 96-900-6330) também foram observadas na difração do MC. Este alto teor de fases cristalinas pode indicar uma redução da reatividade deste precursor.

A difração da CBCA (Figura 4 - d) apresenta uma extensa região (entre 5° e 35°) que está relacionada à sílica em três formas: (i) quartzo cristalino, (ii) cristobalita, e (iii) sílica amorfa (BAHURUDEEN; SANTHANAM, 2015; CORDEIRO, Guilherme C.; KURTIS, 2017; RÍOS-PARADA *et al.*, 2017; SETAYESH GAR; SURESH; BINDIGANAVILE, 2017). O halo amorfo também presente na cinza pode estar relacionado com a presença de carbono advindo da matéria orgânica residual da CBCA. A sílica no formato de cristobalita na CBCA está associada a mudança de fase da sílica amorfa durante a queima descontrolada, enquanto a fase de quartzo está associada à areia aderida ao CBCA durante a colheita (CORDEIRO, G. C. *et al.*, 2008; CORDEIRO, G.C. C.; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016). Além disso, o tratamento térmico provoca a redução do halo amorfo e aumento da intensidade dos picos de quartzo no difratograma da CBCAMC (Figura 4 – a) (CORDEIRO, G. C.; BARROSO; TOLEDO FILHO, 2018).

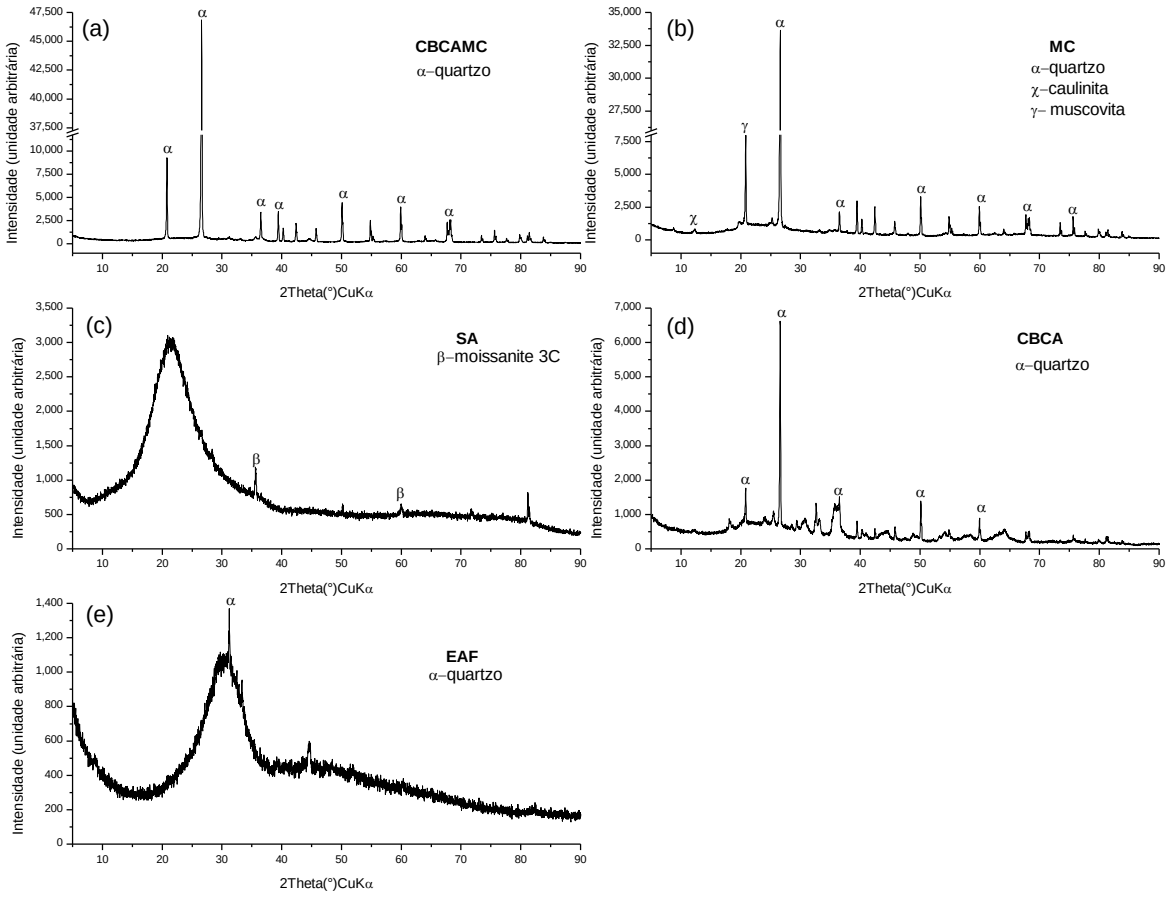
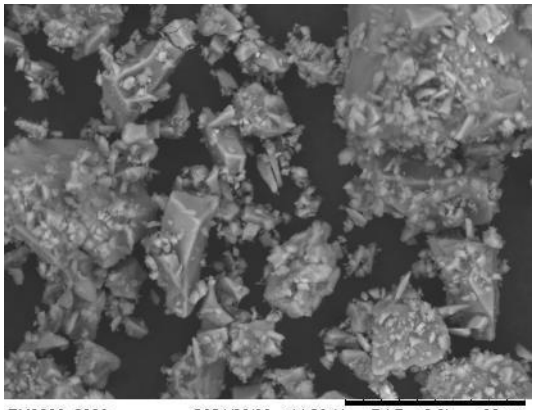


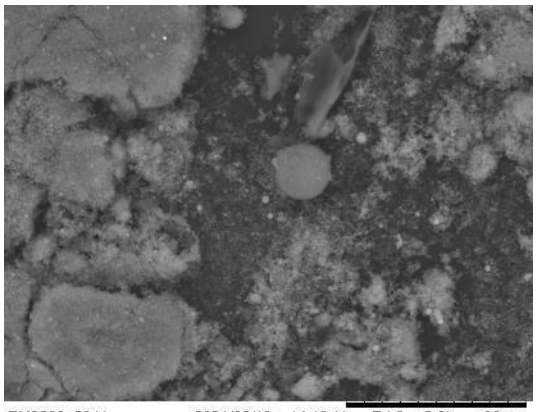
Figura 4 – Difração de raios X (a) CBCAMC, (b) MC, (c) SA, (d) CBCA e (e) EAF

As análises morfológicas das partículas dos precursores foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000 com magnitude de aumento de 2000 vezes. A micrografia da EAF (Figura 5 – a) mostra que as partículas da escória apresentam baixa esfericidade e extremidades agudas. Existe uma diversidade de tamanhos e formatos das partículas, e partículas menores encobrem a superfície das partículas maiores. Além disso, a escória apresenta aspecto compacto (YILDIRIM; PREZZI, 2011). Por outro lado, a micrografia da SA (Figura 5 – b) mostra que as partículas da sílica apresentam formato esférico e possuem a capacidade de se aglomerar (RAHEEM; ABDULWAHAB; KAREEM, 2021). Na micrografia do MC (Figura 5 – c) pode ser visto que as partículas do MC apresentam estrutura granular. Além disso, as partículas menores se aglomeram na superfície das partículas maiores. Em relação à micrografia da CBCA (Figura 5 – d) a presença de elementos fibrosos fica evidente. As fibras representam o material não queimado completamente que consiste basicamente em carbono, o qual não contribui para as reações de geopolimerização e também foram identificados no ensaio de DRX pelo halo

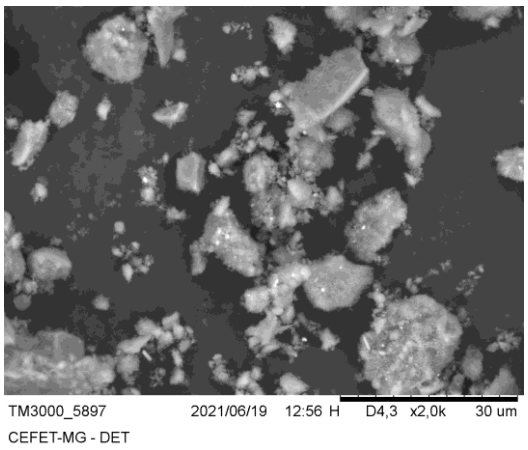
amorfo e no ensaio de FRX pela perda ao fogo. Além das fibras, a presença de partículas de diferentes formatos pode ser notada. A presença de partículas esféricas observadas é geralmente associada com os elementos Si e O e em menor escala com os elementos MgO e Al_2O_3. Por outo lado, partículas compactas e prismáticas que são observadas também são associadas com Si e O (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017). Partículas mais finas sobre a superfície de partículas maiores também são observadas. Em relação à micrografia da CBCAMC (Figura 5 – e) é possível notar que as fibras não estão mais presentes. Isto indica que o tratamento térmico foi capaz de eliminar os resíduos não queimados completamente e esta eliminação pode indicar o aumento da reatividade das cinzas, uma vez que as fibras não contribuem para as reações de geopolimerização. Além disso, pode ser visto na micrografia que a moagem das cinzas resultou na diminuição do tamanho de partículas do material. Isto pode indicar um aumento da área superficial do material e consequentemente contribuir para a reatividade. Em relação ao formato, pode-se notar que as partículas são compactadas e cobertas com um material mais fino em sua superfície.



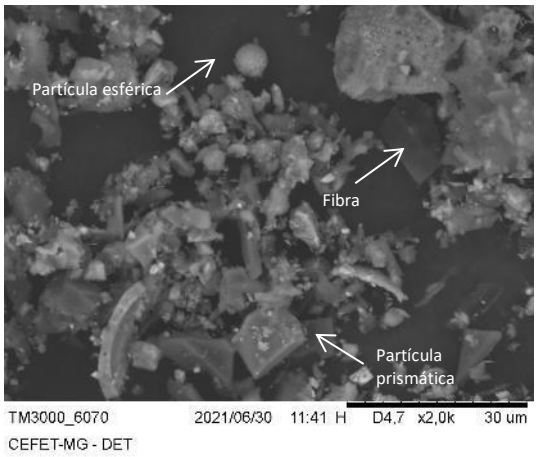
(a)



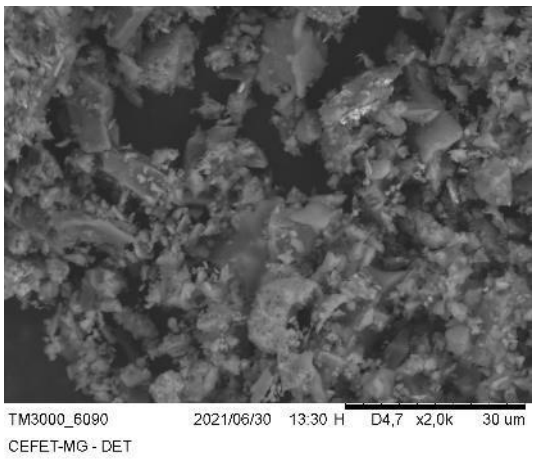
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5 - Micrografias (a) EAF, (b) SF, (c) MC, (d) CBCAM e (e) CBCAMC

Além disso, a reatividade do basalto foi verificada de acordo com a NBR15577-4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2018). A Figura 6 mostra o resultado do teste de reatividade do basalto. Como pode ser visto na Figura 6,

o basalto ultrapassa o limite crítico de expansão aos 30 dias (0,2%) e é classificado como um agregado reativo.

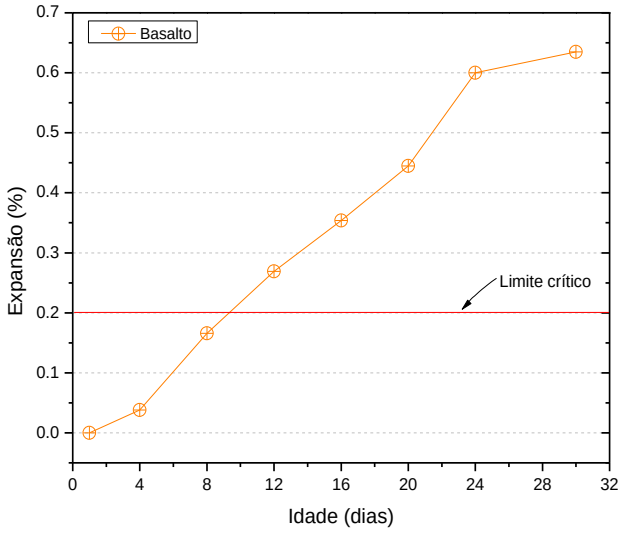


Figura 6 - Teste de reatividade do basalto

4 Influência das propriedades químicas e físicas dos precursores em sua reatividade

4.1 Introdução

A indústria da construção civil está diretamente relacionada com o crescimento econômico e social de um país. Em países em desenvolvimento, em que há uma maior demanda por obras de infraestrutura, o consumo de materiais de construção civil é mais significativo. Estima-se que o consumo mundial per capita de cimento é cerca de 450kg, sendo portanto o material de construção mais demandado do mundo (WBCSD, 2014). Este consumo tende a aumentar ainda mais, uma vez que a população mundial estimada para 2050 é de cerca de 9,8 bilhões de habitantes e que 68% deste total viva em áreas urbanas, valor que em 2020 era cerca de 7,8 bilhões de pessoas e deste total 55% habitava em áreas urbanas (NATIONS, 2019).

Por outro lado, a indústria cimentícia apresenta impactos ambientais significativos para a sociedade. Estima-se que a produção de clínquer, principal componente do cimento, libera cerca de 0,84 kg de CO_2 para atmosfera para cada quilograma de clínquer produzido (SANJUÁN *et al.*, 2020). A indústria cimentícia é responsável por 6-7% do CO_2 emitido ao redor do mundo devido a ações antrópicas (YADAV *et al.*, 2020) e contribui para 5-8% das emissões responsáveis pelo efeito estufa (GUNASEKARA *et al.*, 2015). Diante disso, pesquisas em relação a cimentos alternativos estão crescendo ao redor do mundo. Estas pesquisas podem ser divididas em dois principais grupos (i) materiais cimentícios suplementares e (ii) materiais álcali ativados

Materiais cimentícios suplementares (MCS) substituem parcialmente o clínquer para produção de cimentos sustentáveis. (SCRIVENER, Karen L; JOHN; GARTNER, 2018). Estes materiais devem apresentar propriedades pozolânicas, ou seja, reagirem com hidróxido de cálcio presente nas reações de hidratação do clínquer para produção do silicato de cálcio hidratado. O silicato de cálcio hidratado é o principal produto da reação de hidratação do cimento responsável pelas propriedades mecânicas e de durabilidade do material. Existem diferentes métodos para classificação dos materiais como pozolânicos: (i) análises químicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2014a; ASTM, 2019), (ii) índices indiretos de atividade pozolânica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2014b; ASTM, 2018) e (iii) índices diretos de atividade pozolânica como o ensaio

Chapelle (AFNOR, 2012; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2010) e teste Luxán (LUXÁN; MADRUGA; SAAVEDRA, 1989).

Os materiais álcalis ativados (MAAs), por outro lado, resultam do processo de dissolução e policondensação de materiais ricos em óxido de silício, alumínio e cálcio em uma solução com alto pH (YASASWINI; RAO, 2020). Estes materiais são considerados sustentáveis porque sua produção emite menor quantidade de CO_2 comparada com a de cimento (CAI *et al.*, 2020). Além disso, os materiais utilizados como matérias primas para a produção de MAAs são geralmente resíduos de outras atividades industriais que são frequentemente descartados de maneira inadequada, causando significativos impactos ao meio ambiente. (AKBAR *et al.*, 2021; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020; ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020). Entretanto, não existem metodologias formais para caracterização dos precursores em termos de sua reatividade. Isto ocorre devido à complexidade dos fatores envolvidos na produção dos MAAs, tais como a variedade de composição química dos precursores, os tipos e combinações possíveis dos ativadores, a molaridade dos ativadores e as condições de cura dos materiais (LONGHI *et al.*, 2020; LONGHI; WALKLEY; *et al.*, 2019; ZHANG, Zuhua *et al.*, 2018, 2014).

Por outro lado, alguns pontos já são consenso entre a comunidade acadêmica como a molaridade ideal para produção de MAAs com hidróxido de sódio (NaOH) como ativador (NMIRI *et al.*, 2019). Sabe-se que a alta molaridade de NaOH contribui para dissolução mais rápida dos precursores. Entretanto, se a concentração de OH^- é muito alta (12M), isto pode retardar a fase de policondensação nas reações de geopolimerização (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007; ZUHUA *et al.*, 2009). Outro ponto consolidado é o papel do silicato de sódio nas reações. De acordo com (PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; CRIADO, 2004), a sílica solúvel presente no silicato contribui para formação de ligações cruzadas entre as cadeias formadas nas reações, o que favorece o ganho de resistência do material devido a maior compactação e redução de poros da estrutura. Entretanto, a presença de sílica solúvel em altas concentrações tende a atrasar as reações devido a redução do pH e o aumento da viscosidade da mistura (DUXSON, Peter *et al.*, 2005a).

Em relação à reatividade dos precursores, sabe-se que três principais fatores devem ser observados: (i) composição química, (ii) área superficial e (iii) cristalinidade (LI,

Chao; SUN; LI, 2010). A proporção ideal de silício e alumínio, uma alta área superficial e o grande teor de fase amorfa favorecem a reatividade dos precursores.

Estudos anteriores já avaliaram a reatividade de alguns precursores utilizados para a produção de MAAs (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006; KUENZEL, C. *et al.*, 2013; LANCELLOTTI *et al.*, 2013; RUIZ-SANTAQUITERIA *et al.*, 2012).

Entretanto, estes estudos investigam um precursor isoladamente e abordam apenas os precursores mais utilizados usualmente na ativação alcalina (escória de alto forno, metacaulim e cinzas volantes). Além disso, a avaliação de reatividade é realizada por meio do ataque químico utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido fluorídrico (HF) para dissolução das fases vítreas dos materiais. Entretanto, como mencionando anteriormente, a cristalinidade é apenas um dos fatores que influenciam a reatividade dos precursores. Portanto, este trabalho pretende a analisar a reatividade utilizando além do ataque químico, a composição estrutural de pastas produzidas e ao mesmo tempo comparar estes resultados para diversos tipos de precursores. Para isto, serão produzidas pastas com hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores e, após o tempo de cura, as pastas serão submetidas ao ensaio de FTIR para verificar a constituição estrutural das matrizes geopoliméricas. Como precursores, além dos materiais tradicionais, a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) será avaliada quanto à reatividade. A CBCA é extensivamente estudada como material pozolânico devido a sua composição química, seu alto potencial de substituição do clínquer e disponibilidade no Brasil. Entretanto, como precursor para produção de geopolímeros, o estudo da CBCA é recente e bastante incipiente.

Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia que possa caracterizar a reatividade de diversos tipos de precursores utilizados na produção dos materiais álcali ativados. Além disso, este estudo pretende comparar a reatividade da CBCA com os demais precursores (escória de alto forno, metacaulim e sílica ativa) utilizados tradicionalmente na ativação alcalina.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste capítulo estão descritos no capítulo 3, Materiais e sua caracterização, assim como as técnicas de caracterização destes precursores.

4.2.2 Métodos

Para analisar a reatividade dos precursores dois métodos complementares foram adotados: (i) ataque químico por meio do ácido fluorídrico (HF) para dissolução das fases vítreas dos materiais e comparação destas fases antes e depois do ataque e (ii) a produção de pastas para verificação a constituição estrutural das matrizes geopoliméricas por meio do ensaio de FTIR e comparação da reatividade dos precursores.

4.2.2.1 Ataque ácido

Após as caracterizações preliminares, 1 grama de cada material foi misturado com 100 ml de HF com a concentração de 1% em massa. A mistura foi agitada por 6h em um béquer plástico à temperatura ambiente. Após este tempo a mistura foi filtrada e o resíduo foi lavado com água destilada até que o filtrado atingir o pH 7. Posteriormente, o material retido foi seco em estufa por 1 hora à 100°C e a sua massa foi registrada. Após a medição da massa, parte do material foi reservada para realização de ensaios de DRX para determinação das mudanças das fases cristalinas dos precursores. A outra parte do material foi submetida à calcinação por meio do ensaio de termogravimetria pelo equipamento STA7000 series da marca Hitachi com cadinho de alumina e fluxo do gás nitrogênio de 60 ml / min para verificar a constituição química do resíduo. A amostra foi submetida de 25°C a 600°C com uma taxa de aquecimento de 40°C/min.

4.2.2.2 Análise estrutural

Pastas foram produzidas com os precursores já mencionados (EAF, SA, MC, CBCA e CBCAMC) e com os ativadores silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). A pasta 01 foi produzida exclusivamente com uma solução de NaOH e relação precursor/ativador = 0.7. A pasta 02 foi produzida com Na_2SiO_3 e NaOH na proporção de Na_2SiO_3/NaOH = 2,5 em massa e a mesma relação precursor/ativador da pasta 01. A concentração da solução do hidróxido de sódio utilizada nas duas pastas foi de 8mol/L e as relações molares dos óxidos constituintes dos ativadores estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição das pastas

Precursor (g)	Pasta 01	Pasta 02	
	H_2O/Na_2O	H_2O/Na_2O	SiO_2/Na_2O
30	10,44	11,38	1,36

4.3 Resultados

4.3.1 Ataque ácido – resultados

As análises da composição mineralógica dos materiais antes e após o ataque ácido (Figura 7) foram realizadas pelo software Match! 3 com o Crystallography Open Database (COD) revisão no. 211633. De acordo com a Figura 7, as fases vítreas dos precursores diminuem após o banho ácido. Isso ocorre porque o ácido ataca e dissolve essas fases. As cinzas da cana-de-açúcar apresentam maiores decréscimos de fases vítreas, o que pode indicar que as cinzas da cana-de-açúcar possuem alto teor de fases vítreas. Além das cinzas, o MC apresenta uma diminuição significativa das fases cristalinas. A cristalinidade de SA e EAF não mudou significativamente. Isso sugere que em materiais que apresentam fase vítrea mais elevada, o ataque ácido reduz a intensidade dos halos amorfos e mantém o baixo grau de cristalinidade do material, conforme pode ser observado na Figura 7-d e e.

Em relação à intensidade dos picos, como pode ser visto também na Figura 7, geralmente, a intensidade de todos os picos diminui após o ataque ácido. No entanto, o CBCA exibe picos mais intensos após a solução de 1% HF. Isso pode estar associado a uma redução das fases vítreas, o que ocasiona um aumento da intensidade dos picos. Os outros precursores apresentaram redução da intensidade tanto das fases cristalinas quanto das fases vítreas.

Com relação à composição mineralógica dos precursores, não foi observada variação significativa após o banho ácido, com exceção de EAF e SA. Os picos dos difratogramas foram identificados por meio do software Match! 3 com o Crystallography Open Database (COD) revisão no. 211633 ou de acordo com a literatura. O difratograma de EAF após banho ácido exibe um pico em torno de 45° que foi atribuído ao fluoreto de cálcio (COD 96-100-0301) (GARCÍA-DELGADO; CALA; EYMAR, 2012). A SA apresenta um pico em torno de 60° atribuído ao fluoreto de silício após o ataque ácido (ZHOU, Feng-shan *et al.*, 2014). Os difratograma das CBCA e CBCAMC exibem quartzo (COD 96-901-3322) como a principal fase cristalina antes e após o ataque ácido. MC também exibe a mesma fase cristalina, muscovita (COD 96-900-6330) e quartzo, antes e após o banho ácido.

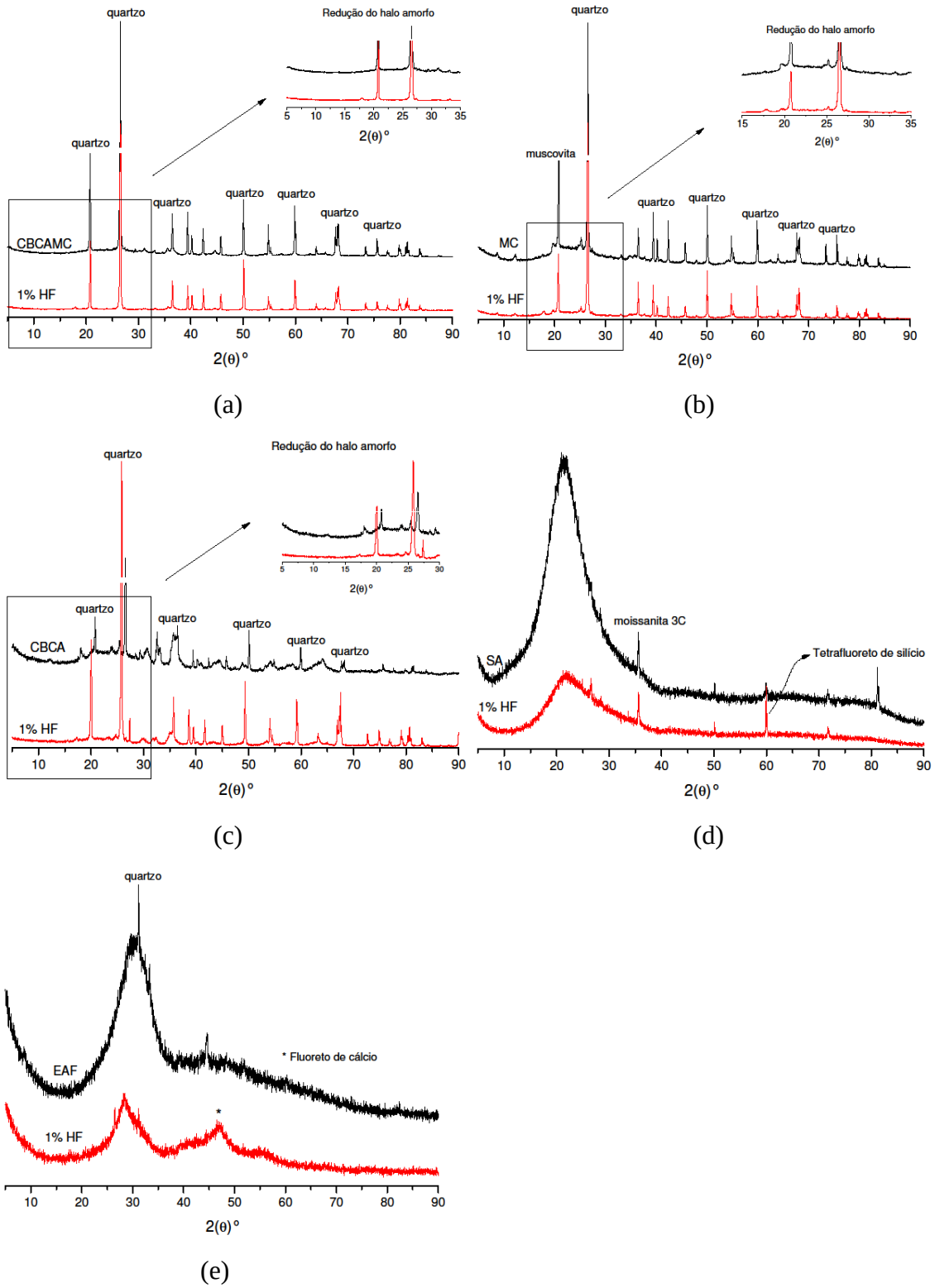


Figura 7 - DRX (a) CBCAMC, (b) MC, (c) SA, (d) CBCA e (e) EAF

De acordo com a análise termogravimétrica do material retido (Figura 8 a, b e c), SA, CBCA e CBCAMC apresentam perda de massa próximas a 4% após o banho ácido. Isso pode ser atribuído à composição química que não se altera após o ataque ácido de 1% HF. Picos de quartzo exibidos nos difratogramas desses materiais, que é uma

estrutura estável, poderiam explicar esse comportamento (MILONJIĆ *et al.*, 2007). A CBCA apresenta um estágio de perda de massa de 25 a 400°C que é atribuído à remoção de água ou matéria orgânica fisicamente e/ou quimicamente adsorvida (CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; YADAV *et al.*, 2020). A CBCAMC também apresenta degradação de massa até 450°C relacionada à evaporação de água livre e volatilização de matéria orgânica. Além disso, é possível observar uma perda de massa em torno de 500°C atribuída à cristalização da cristobalita metaestável na CBCAMC. Essa cristalização ocorre em temperaturas mais baixas devido às impurezas metálicas presentes nas cinzas (KOLAWOLE *et al.*, 2021; MILONJIĆ *et al.*, 2007). A SA apresenta uma perda de massa até 200°C que está associada à liberação de água livre, e outra na faixa de 400 a 800° que é atribuída à desidratação dos grupos silanol (SARAWADE *et al.*, 2010).

Além disso, o MC também apresenta um baixo valor de perda de massa em torno de 6% (Figura 8 d). Isso também sugere que a presença de fases cristalinas estáveis nesses materiais, como quartzo e caulinita, reduz o grau de perda de massa. Entretanto, MC apresenta maior perda de massa que SA, CBCA e CBCAMC devido à desidroxilação da caulinita que ocorre em torno de 450-600°C (IRFAN KHAN *et al.*, 2017; RASHAD, 2013). Ao mesmo tempo, a EAF apresenta perda de massa de 12% na faixa de 25-300°C, atribuída à liberação de água fisicamente ou quimicamente adsorvida. Normalmente, a remoção de grupos hidroxila depende de sua ligação química com íons metálicos. Grupos hidroxila não coordenados ou moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidos a uma temperatura mais baixa (ANSARI *et al.*, 2021).

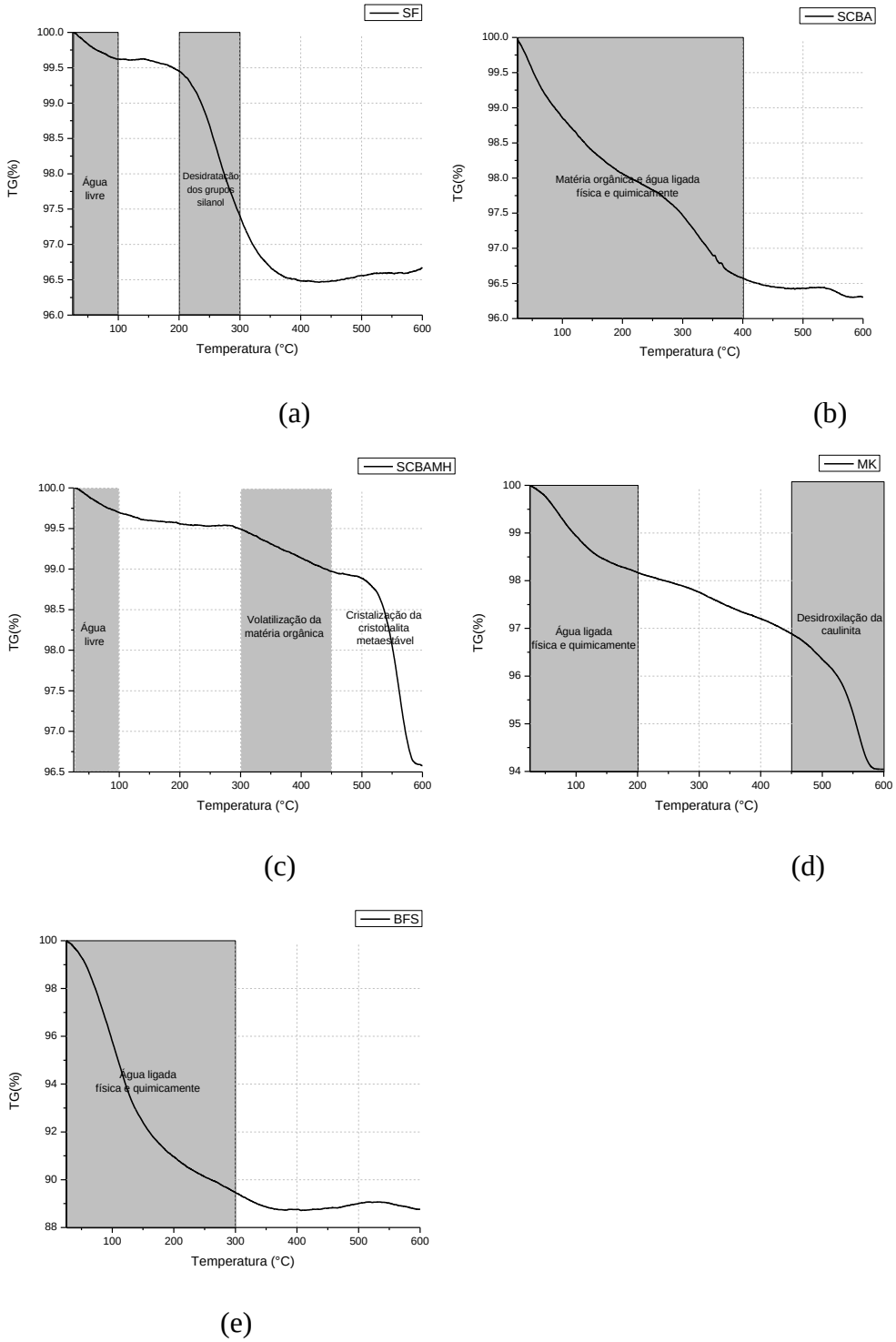


Figura 8 - Análise termogravimétrica de (a) SA, (b) CBCA, (c) CBCAMC, (d) MC e (e) EAF

4.3.2 Análise estrutural – resultados

A análise estrutural nas pastas foi realizada pela técnica de FTIR. De acordo com a Figura 9, as pastas de SA não apresentaram presença significativa de produtos hidratados associados às ligações O-H e OH, que são atribuídos aos comprimentos de onda em torno de 3400 e 1700 cm^{-1}, respectivamente (ISMAIL *et al.*, 2014; SUN; VOLLPRACHT, 2019; WANG, Yanru *et al.*, 2022). A ausência dessas bandas pode

estar associada à ativação alcalina ineficiente neste precursor. Além disso, existe uma banda em cerca de 1500 cm^{-1} que está associada à ligação O-C-O e a possível carbonatação das amostras álcali-ativadas (ISMAIL *et al.*, 2014; JAIN; SANCHETI; JAIN, 2022; REIG, 2002). A intensidade da banda Si-O-T é reduzida devido à ativação, e o comprimento de onda é deslocado para valores menores devido à alteração da ligação do silício por meio da adição da solução alcalina. A ligação Si-O atribuída à banda em torno de 800cm^{-1} também reduziu a intensidade devido à ativação (WANG, YaChao; ZHAO, 2018). Além disso, as bandas em torno de 600 e 400 cm^{-1} associadas à ligação Si-O-Si também mudaram (KAPELUSZNA *et al.*, 2017; TCHAKOUTE KOUAMO *et al.*, 2012). Há uma redução da banda em torno de 400 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda próximo a 600 cm^{-1} o que pode indicar uma mudança estrutural na ligação do silício.

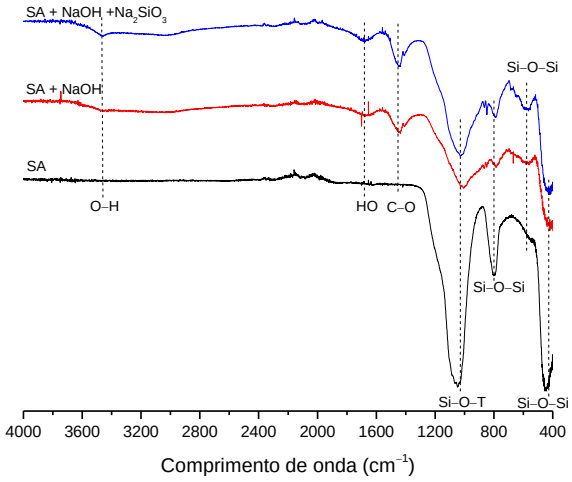


Figura 9 - FTIR da SA e suas pastas álcali-ativadas

O espectro de FTIR das pastas ativadas à base de SA é bastante semelhante, exceto pela intensidade da banda característica da ligação Si-O-T, que é mais intensa para a pasta ativada com silicato de sódio e hidróxido de sódio. Isso pode estar associado à maior presença de óxido de silício nessa pasta.

Na Figura 10, há a presença de produtos hidratados relacionados à presença da ligação O-H em torno de 3400 cm^{-1} nas pastas álcali-ativadas a base de MC. Além disso, há a presença da ligação OH atribuída à banda em torno de 1700 cm^{-1} nessas pastas também associada à formação de produtos hidratados. A intensidade dessas bandas pode ser atribuída à ativação efetiva do precursor. Além disso, há a presença da ligação Si-O-T nas pastas álcali-ativadas, que se deslocou para valores menores do que aqueles apresentados pelo precursor. Essa mudança no comprimento de onda é atribuída

à introdução de alumínio na ligação do silício para a formação do gel N-A-S-H, que é um produto característico da geopolimerização do precursor com baixo teor de cálcio (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011; NASAB; GOLESTANIFARD; MACKENZIE, 2014).

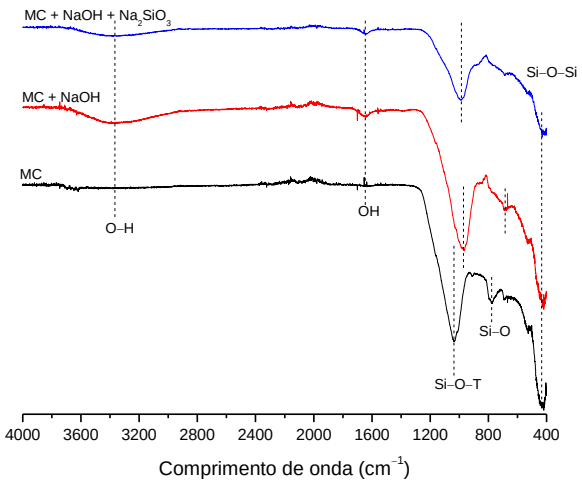


Figura 10 - FTIR do MC e suas pastas álcali-ativadas

O comprimento de onda atribuído à ligação Si-O, que é maior no precursor, é atribuída ao número de onda 800cm^{-1} e apresenta redução de sua intensidade pela ativação alcalina. Essa mudança ocorre devido à dissolução dos precursores e à reorganização das ligações de silício. Além disso, há uma redução da banda próxima a 400 cm^{-1} associada à ligação Si-O-Si, o que pode indicar mudanças estruturais na ligação do silício.

Os espectros de FTIR das pastas álcali-ativadas à base de MC são bastante semelhantes, exceto pela intensidade e comprimento de onda da banda característica da ligação Si-O-T. A banda é mais intensa para ativação com hidróxido de sódio e exibe valores mais baixos para pasta ativada com silicato de sódio. O menor valor do comprimento de onda está associado à presença de alumínio na estrutura da pasta que favorece a formação das ligações cruzadas nos produtos resultantes da geopolimerização.

A Figura 11 apresenta o espectro de FTIR das pastas álcali-ativadas à base de CBCAMC e do precursor CBCAMC. Nas pastas álcali-ativadas à base de CBCAMC, apenas a pasta ativada com hidróxido de sódio apresenta os produtos hidratados, porém as bandas associadas a esses produtos não são significativas. Além disso, as bandas atribuídas às ligações C-O-C, Si-O-T, Si-O e Si-O-Si apresentam comportamento

semelhante ao MC. No entanto, no espectro de FTIR do precursor puro, é possível observar uma banda em torno de 700 cm^{-1} associada à ligação Al-O que diminui a intensidade após a ativação devido à dissolução do precursor (BERNAL *et al.*, 2011; PUERTAS *et al.*, 2000).

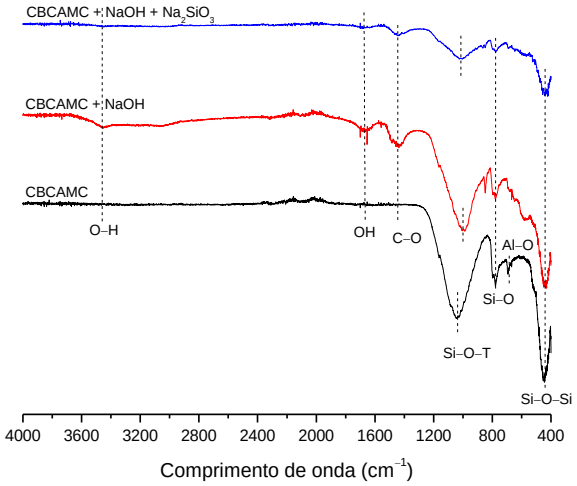


Figura 11 - FTIR da CBCAMC e suas pastas álcali-ativadas

Os espectros de FTIR das pastas álcali-ativadas à base de EAF (Figura 12) também apresentam comportamento semelhante às pastas álcali-ativadas à base de MC. No entanto, a banda característica atribuída à ligação Si-O-T apresenta um desvio lateral típico do produto C-(N)-A-S-H resultante da ativação de precursores com alto cálcio. É importante notar que as bandas são mais intensas na ativação do EAF e há uma banda em torno de 1500 cm^{-1} associada às ligações O-C-O oriundas da possível carbonatação de amostras ativadas. Outra diferença entre os precursores é a ausência da banda em torno de 800 cm^{-1} atribuída à ligação Si-O, e a presença da banda em torno de 700 cm^{-1} associada à ligação Al-O nas pastas álcali-ativadas a base de EAF que se torna menos intensa por meio da ativação alcalina. Essa mudança ocorre devido à dissolução e reorganização das ligações de alumínio do precursor.

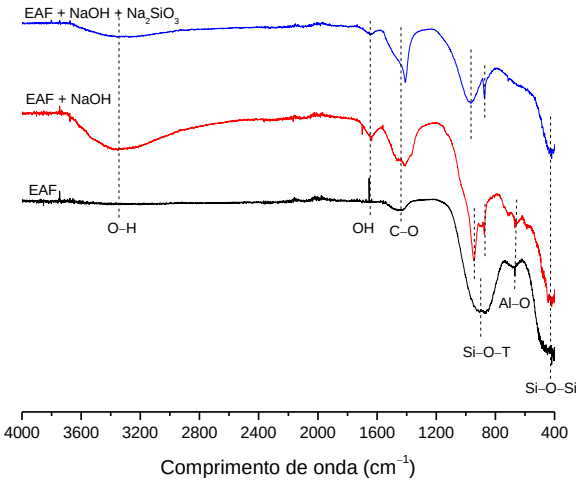


Figura 12 - FTIR da EAF e suas pastas álcali-ativadas

As pastas álcali-ativadas à base de CBCA (Figura 13) apresentam as bandas atribuídas aos produtos hidratados para ambos os tipos de ativadores. As bandas atribuídas às ligações C-O-C, Si-O-T, Si-O e Si-O-Si apresentam comportamento semelhante ao MC. No entanto, a banda característica em torno de 800 cm^{-1} associada à ligação Si-O apresenta um aumento de intensidade por meio da ativação, o que é observado apenas para as pastas de CBCA. Esta banda pode ser atribuída à formação de N-A-S-H nas amostras das pastas. A presença da banda relacionada aos produtos hidratados pode indicar que a ativação alcalina é efetiva para a CBCA.

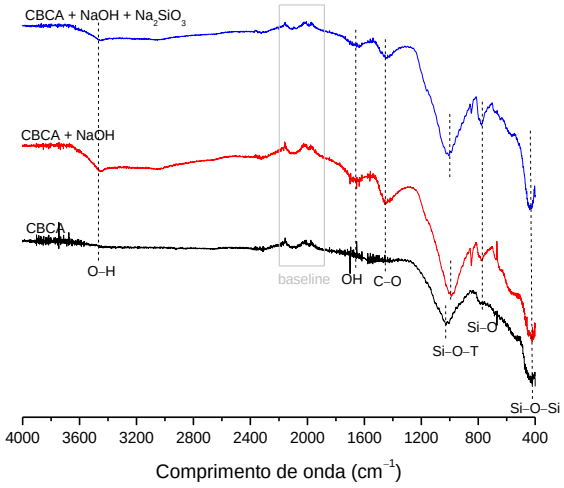


Figura 13 - FTIR da CBCA e suas pastas álcali-ativadas

A Tabela 10 resume o comprimento de onda das bandas mais importantes analisadas no presente trabalho. De acordo com os espectros de FTIR (Figura 8-12), a mudança no comprimento de onda pode ter ocorrido devido à mudança estrutural nos precursores devido à ativação alcalina. No entanto, não há mudança significativa para

CBCAMC e SA, o que indica que a ativação alcalina não foi eficaz para esses precursores.

Tabela 10 - Resumo dos comprimentos de onda presentes nos FTIRs.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Ligação	Referência
3400	O-H	(ISMAIL *et al.*, 2014; SUN; VOLLPRACHT, 2019; WANG, Yanru *et al.*, 2022)
1700	OH	(ISMAIL *et al.*, 2014; SUN; VOLLPRACHT, 2019; WANG, Yanru *et al.*, 2022)
1500	C-O	(ISMAIL *et al.*, 2014; JAIN; SANCHETI; JAIN, 2022; REIG, 2002)
1000	Si-O-T (T=Si or Al)	(GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011; NASAB; GOLESTANIFARD; MACKENZIE, 2014)
900	Si-O-T (T=Si or Al)	(GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011; NASAB; GOLESTANIFARD; MACKENZIE, 2014)
800	Al-O and Si-O	(WANG, YaChao; ZHAO, 2018)
600	Al-O and Si-O	(BERNAL *et al.*, 2011; PUERTAS *et al.*, 2000)
500	Si-O-Al and Si-O-Si	(KAPELUSZNA *et al.*, 2017; TCHAKOUTE KOUAMO *et al.*, 2012)

Embora a SA apresente significativa fase vítrea e tamanho de partícula reduzido, a ativação alcalina não foi efetiva devido à ausência de alumínio em sua composição química. A presença de alumínio é essencial para a formação de N-A-S-H em precursores de baixo teor de cálcio. O CBCAMC também apresenta pequeno teor de alumínio (SiO_2/Al_2O_3 = 11,74) e grande cristalinidade, o que também prejudica sua ativação. Já a CBCA apresenta composição química (SiO_2/Al_2O_3 = 4,77), halo amorfo significativo e tamanho de partícula (D_M 17,27 µm) adequado para ativação alcalina, apesar de sua alta perda ao fogo. Portanto, a CBCA é um precursor viável para ativação alcalina eficaz. MC e EAF já são precursores clássicos para ativação alcalina e atendem a todos os requisitos. De acordo com as etapas propostas, dois parâmetros podem ser atribuídos à efetiva ativação alcalina (i) halo amorfo significativo e (ii) proporção SiO_2/Al_2O_3 de 2 a 5.

4.4 Discussão

Lancellotti et al. (2013) estudaram a reatividade das cinzas pesadas de carvão. Após ataque químico com 100 ml de solução de NaOH 8mol/L e agitação constante por 5h a 80°C, concluiu-se que as cinzas não eram adequadas para a obtenção de um

geopolímero, pois sua relação mássica Si/Al estava abaixo do valor de 3. Kuenzel et al. (2013) estudaram a reatividade do metacaulim por meio de uma solução de 1% (massa) de HF por 20 horas à temperatura ambiente e concluíram que o HF remove a fase amorfa em MC presente entre 20 e 30° do difratograma, sendo a amostra residual composta por fases cristalinas e impurezas. Além disso, a razão Si/Al da amostra residual após o ataque ácido é igual a 2,85. Fernández-Jimenez et al. (2006) estudaram a reatividade das cinzas volantes por meio de 100 ml de 1% HF agitado por 6 horas à temperatura ambiente e concluíram que quando as cinzas são tratadas com 1% HF, a maior parte do halo vítreo desaparece. Ao mesmo tempo, esses difratogramas evidenciam um aumento na intensidade dos picos associados às fases cristalinas. Os precursores avaliados neste estudo (SA, MC, EAF, CBCA e CBCAMC) apresentam o mesmo comportamento do trabalho de Fernández-Jimenez et al (2006).

Com relação ao efeito da reatividade dos precursores nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos produtos resultantes, estudos anteriores concluíram que a reatividade dos precursores é um parâmetro importante para um bom desempenho do geopolímero. A maior reatividade dos precursores leva a uma maior taxa de geopolimerização, resultando no desenvolvimento de uma matriz densa e compacta, explicando os altos desempenhos mecânicos e de durabilidade (KAZE *et al.*, 2022). Ao mesmo tempo, a área superficial não foi um parâmetro fundamental para se determinar a reatividade dos precursores neste trabalho, pois todos os precursores possuem tamanho de partícula reduzido. No entanto, trabalhos anteriores (AZEVEDO *et al.*, 2020; LU, Cuifang *et al.*, 2021; RODRIGUE KAZE *et al.*, 2021; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020) concluíram que partículas mais finas proporcionam uma geopolimerização mais rápida e resultam em uma maior formação de produtos de ativação.

4.5 Conclusão

Ensaios de simples execução e de fácil interpretação foram propostos para auxiliar na caracterização preliminar da reatividade da CBCA, EAF, MC e SA como precursores para produção de materiais álcali-ativados. De acordo com esses testes, as seguintes conclusões foram estabelecidas:

- A área superficial não é relevante quando os materiais apresentam tamanho médio de partícula menor que 23 µm.

- A área amorfa é relevante quando o material apresenta uma composição química favorável.
- A composição química é um parâmetro crucial para a ativação alcalina.
- Potenciais precursores para a efetiva ativação alcalina devem apresentar halo amorfo significativo e proporção SiO_2/Al_2O_3 de 2 a 5.
- A sílica ativa não é precursor exclusivo viável para ativação alcalina devido à ausência de alumínio em sua composição química.
- A cinza do bagaço de cana-de-açúcar tratada mecanicamente e termicamente não é um precursor exclusivo adequado para ativação alcalina devido ao seu caráter cristalino e menor teor de alumínio.
- Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar tratadas mecanicamente, escória de alto-forno e metacaulim são precursores viáveis para ativação alcalina.
- Pesquisas futuras sobre a determinação da cristalinidade mínima aceitável para precursores viáveis são altamente recomendadas.

5 Influência dos parâmetros de dosagem na cinética de reatividade, propriedades físicas e mecânicas dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar

5.1 Introdução

Os materiais álcali ativados (MAAs) são resultado do processo de dissolução e policondensação de matérias primas ricas em silício, alumínio e que também podem conter cálcio em uma solução com alto pH (YASASWINI; RAO, 2020). Estes materiais são considerados sustentáveis devido a sua menor emissão de CO_2 durante a produção quando comparados com o cimento Portland (CAI *et al.*, 2020). Além disso, os precursores utilizados para a produção de MAAs são geralmente resíduos de outras atividades industriais que usualmente são descartados de maneira inadequada no meio ambiente causando significativos impactos ambientais (AKBAR *et al.*, 2021; ZHANG, Yiyuan *et al.*, 2020; ZHOU, Shengbo *et al.*, 2020).

MAAs podem ser divididos em dois grandes grupos (i) aglomerantes com alto teor de cálcio e (ii) aglomerantes com baixo teor de cálcio. Os aglomerantes com alto teor de cálcio são aqueles produzidos por precursores com alto teor de cálcio como as escórias de alto forno. Os aglomerantes com baixo teor de cálcio, por outro lado, designados como geopolímeros, são produzidos com precursores com baixo teor de cálcio como metacaulim e as cinzas volantes (AL-MAJIDI; LAMPROPOULOS; CUNDY, 2017a). Outro precursor que apresenta altos teores de silício e alumínio, e portanto apresenta significativo potencial para a produção de MAAs, é a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).

CBCA é um resíduo da geração de bioenergia produzido em grande escala no Brasil, que é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido pela Índia, Tailândia e China (AKBAR *et al.*, 2021). O processamento da cana-de-açúcar gera cerca de 20-30% de bagaço em relação ao seu colmo (KOLAWOLE et al., 2021) que é utilizado como biomassa nas usinas de bioenergia. Cada tonelada de bagaço queimada gera cerca de 2,5-4,0% de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Esta cinza muitas vezes é disposta de em aterros, o que contribui para redução da sua vida útil devido à diminuição da área disponível, e pode ser fonte de poluição para o meio ambiente (AKBAR et al., 2021). Em outros casos, este material é utilizado como fertilizante nas próprias plantações de cana-de-açúcar. Esta prática pode ser considerada ambientalmente questionável, pois antes da utilização como fertilizante a cinza deve ser

testada para verificação de sua toxicidade conforme orientação do CONAMA, Resolução 313, uma vez que pode causar a impermeabilização do solo, a contaminação de lençóis freáticos e o assoreamento de rios (SALES; LIMA, 2010).

Diante disso, muitos estudos sobre o reuso da CBCA estão sendo desenvolvidos ao redor do mundo e a grande parte deles está relacionada com as propriedades cimentícias da CBCA devido a sua composição química. Pesquisas sobre o potencial de substituição parcial da CBCA pelo cimento são recorrentes, sendo as primeiras datadas de 1992 (MEHROTRA; MASOOD, 1992). Os efeitos da substituição da CBCA nos materiais cimentícios são investigados em termos de suas propriedades no estado fresco e endurecido e os pesquisadores concluíram que suas propriedades são diretamente relacionadas com composição química e mineralógica da CBCA (KOLAWOLE *et al.*, 2021). Em relação aos geopolímeros, o estudo da influência da CBCA no comportamento destes materiais é ainda incipiente. A CBCA já foi estudada como precursor associada a outros materiais como (i) escória (DE MORAES, João Claudio Bassan *et al.*, 2018), (ii) cinzas volantes (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016) e (ii) metacaulim (SINGH, 2020). Diante disso constatou-se que a utilização da CBCA como precursor exclusivo para produção de pastas é ainda muito incipiente na literatura.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar a viabilidade da CBCA como precursor exclusivo para produção de geopolímeros. Além disso, este estudo pretende avaliar os mecanismos e parâmetros que influenciam a reação de geopolimerização desses materiais por meio da produção de pastas. E por fim, o trabalho pretende avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos aglomerantes produzidos.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais

A cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída, assim como sua caracterização, estão apresentadas no capítulo 3, Materiais e sua caracterização.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Dosagem das pastas

A dosagem das pastas foi baseada em estudos anteriores relacionados ao estudo de argamassas compostas por CBCA. De acordo com estudos anteriores, relações Na_2SiO_3 / NaOH variando de 2,0 a 3,0 foram testadas e, aquela que apresentou melhor desempenho tanto para argamassas produzidas exclusivamente com CBCA (AKBAR *et*

al., 2021) como para argamassas produzidas a partir de CBCA e metacaulim (YADAV *et al.*, 2020) foi a relação Na_2SiO_3 / NaOH = 2,5. Portanto, esta relação foi uma das adotadas para a produção de pastas para este estudo. Além desta proporção, as proporções Na_2SiO_3 / NaOH = 0,4 e 1,0 também foram utilizadas para se expandir a relação SiO_2/Na_2O (Ms) das pastas. Em relação às soluções de NaOH, as molaridades de 4 mol / L (4M), 8 mol / L (8M) e 12 mol / L (12M) foram utilizadas para avaliar sua influência nos mecanismos de reação do geopolímero, assim como na resistência à compressão. A proporção dos materiais utilizados na dosagem das pastas está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição das pastas

Na_2SiO_3/NaOH	Molaridade	H_2O/Na_2O	Ativador/Cinza	$\%Na_2O$ em relação precursor	Ms
	12	8,95		14,87	1,11
2,50	8	11,43		12,39	1,34
	4	15,15		9,91	1,67
	12	6,68		21,57	0,31
0,40	8	10,76	0,70	15,37	0,43
	4	20,37		9,17	0,72
	12	7,61		18,22	0,64
1,00	8	11,06		13,88	0,84
	4	17,66		9,54	1,22

A solução alcalina foi adicionada à CBCA e misturada por 5 minutos e 30 segundos. Depois da homogeneização, 14 corpos de prova com as dimensões de 2,5 x 5,0 cm foram moldados para cada formulação. A moldagem manual ocorreu por meio da compactação em 4 camadas com 20 golpes em cada camada. Os corpos de prova foram desmoldados após 24h e curados em temperatura ambiente (25±5°C) por 7 e 28 dias. Após o tempo de cura, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de caracterização.

5.2.2.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme descrito na norma NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2019). O equipamento universal de ensaio da marca EMIC e os softwares TESC e Vmaq foram utilizados para a ruptura dos corpos de prova, com a velocidade de carregamento de 0,25 MPa/s.

5.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica das pastas foi realizada sob as mesmas condições da análise morfológica das cinzas.

5.2.2.4 Absorção de água

O ensaio de absorção de água, massa específica e índice de vazios foi realizado de acordo com a norma NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2009). As massas secas, saturadas e saturadas imersas dos corpos de prova foram medidas por meio de uma balança hidrostática. O índice de absorção de água, índice de vazios e massa específica foram calculados de acordo com as equações 4, 5 e 6:

$$Absorção\ de\ água\ (\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} * 100 \quad (4)$$

$$Massa\ específica\ \left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{m_d}{m_{sat} - m_i} * \rho \quad (5)$$

$$Índice\ de\ vazios\ (\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (6)$$

Em que m_{sat} corresponde a massa saturada (g), m_s corresponde a massa seca (g), m_i corresponde a massa saturada imersa do corpo de prova (g) e ρ corresponde a massa específica da água 1 mg/m^3 = 1 g/cm^3.

5.2.2.5 Estudo das reações de geopolimerização: análise das curvas de calor

O fluxo de calor das reações geopoliméricas nas primeiras horas foi medido pelo calorímetro de alta precisão I-Cal 2000 HPC da marca Calmetrix para análise da influência da molaridade e composição da solução ativadora nos mecanismos de reação dos geopolímeros.

5.3 Resultados

5.3.1 Estudo das reações de geopolimerização: análise das curvas de calor

A análise das curvas de calor foi feita por meio das curvas de fluxo de calor e calor acumulado. Além disso, foi feito um estudo das reações de geopolimerização com base no grau de reatividade e nos mecanismos de reação obtidos por meio dos dados do ensaio de calorimetria.

Em relação ao fluxo de calor, como pode ser visto na Figura 14 e na Tabela 12, o valor de pico máximo geralmente aumenta com o aumento de Na_2O na solução ativadora. Isso pode estar associado à natureza exotérmica da reação do hidróxido de sódio na solução (ZHANG, Zuhua *et al.*, 2012). Além disso, aumentar a proporção de hidróxido de sódio causa um atraso na ocorrência do pico máximo. Isso ocorre porque em altas concentrações de OH^- a dissolução de certos precursores pode se tornar mais lenta (FRANÇA *et al.*, 2022). Ao mesmo tempo, o valor destes picos não pode ser associado ao desempenho desses materiais. Em relação à resistência à compressão, os valores máximos e mínimos de pico foram encontrados nas pastas de 8M. O pico máximo (9,55 mW/g) corresponde a 0 MPa de resistência à compressão aos 7 dias e 10,78 MPa aos 28 dias. Ao mesmo tempo, o pico mínimo (5,53 mW/g) corresponde a 2,48 MPa aos 7 dias e 21,39 MPa aos 28 dias. Com base nisso, pode-se concluir que para as pastas a base de CBCA o fluxo de calor não está associado à resistência à compressão do material. A área sob a curva também aumenta com o aumento da proporção de Na_2O na solução. Este fato está relacionado aos maiores picos e menores taxas de decaimento relacionados as maiores proporções de hidróxido de sódio.

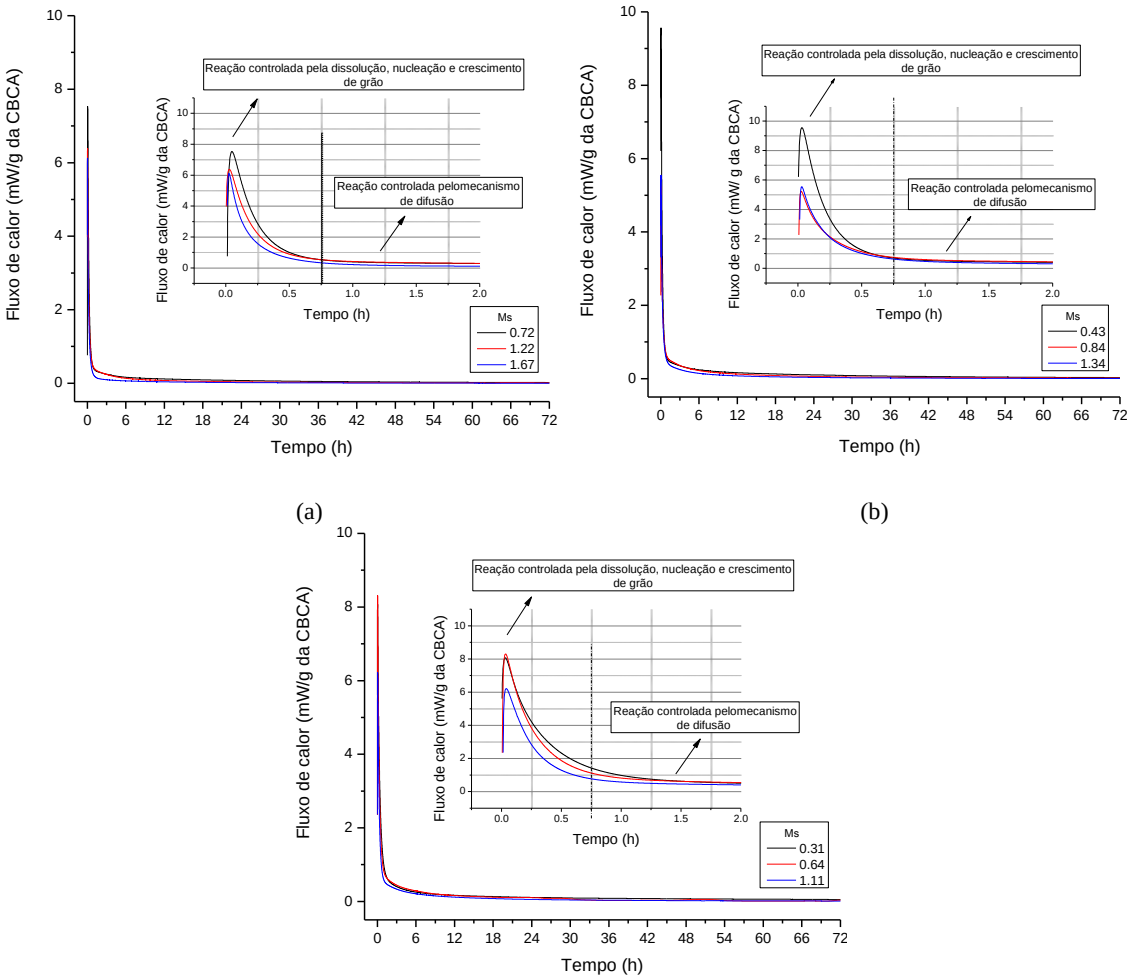


Figura 14 - Curvas de fluxo de calor (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M

Dois estágios do processo de reação da CBCA podem ser observados por meio das curvas de fluxo de calor: (i) dissolução e nucleação/crescimento de grão e (ii) reação controlada por difusão. Esses mecanismos de reação foram identificados de acordo com diversas equações conforme pode ser visto no item 5.3.1.2. Com relação ao desenvolvimento das reações, o processo de dissolução inicia-se quando há energia suficiente para se vencer a barreira da energia de ativação e então ocorrer a quebra das ligações Si e Al dos precursores. A dissolução da CBCA colabora com o aumento da quantidade de íons solúveis em solução, favorecendo a precipitação dos produtos da reação. Desta forma, a dissolução da CBCA e a progressão da formação dos produtos da geopolimerização ocorrem de forma interdependente. O início da formação dos produtos da reação ocorre principalmente por nucleação e crescimento de grãos, em que as partículas da CBCA são pontos de nucleação. O processo contínuo de formação de produtos ao redor da CBCA resulta em camadas de produtos que são barreiras ao processo de difusão do íon OH^- da solução ativadora para as partículas da CBCA não

dissolvidas (ZUO; YE, 2020). Consequentemente, a dissolução da CBCA diminui, o que retarda a reação química entre os íons solúveis. Ao mesmo tempo que a dissolução e a reação de formação de produtos diminuem, a liberação de calor também diminui. A reação da CBCA passa então a ser baseada no processo de (ii) difusão do íon OH^- através das camadas de produtos da reação de acordo com a curva de fluxo de calor.

Tabela 12 - Dados das curvas de fluxo de calor

Ms	Início da reação (h)	Pico máximo		Final do pico		Área abaixo da curva	Calor total liberado (J/g)
		Valor do pico (mW/g)	Tempo (h)	Valor do pico (mW/g)	Tempo (h)		
0.72	0.0105	7.53	0.048	0.2883	2.05	6.885	24.80
1.22	0.0025	6.38	0.026	0.2950	2.05	4.906	17.68
1.67	0.0105	6.12	0.023	0.1165	2.05	2.624	9.46
0.43	0.0038	9.55	0.033	0.4109	2.02	9.523	34.34
0.84	0.0069	5.27	0.025	0.4452	2.00	6.849	24.68
1.34	0.0103	5.53	0.029	0.3120	1.99	4.663	16.79
0.31	0.0038	8.07	0.031	0.5049	2.05	11.499	41.48
0.64	0.0069	8.30	0.033	0.5405	2.05	9.205	33.25
1.11	0.0130	6.21	0.038	0.4077	2.05	6.761	25.35

Em relação ao calor acumulado, proporções semelhantes de SiO_2/Na_2O apresentam calor acumulado liberado semelhante, como pode ser observado na Figura 15. Ao mesmo tempo, menores proporções de SiO_2/Na_2O apresentam maior calor acumulado liberado. Entretanto, o calor liberado para essa faixa de liberação não tem relação com a resistência à compressão, pois a pasta com menor relação SiO_2/Na_2O (0,31) atinge apenas 3,93 MPa aos 28 dias. Isso pode estar associado ao maior teor de Na_2O nesta pasta, o que pode contribuir para a eflorescência e, consequentemente, aumento da porosidade e aceleração do processo de lixiviação em pastas alcalinas (LONGHI; ZHANG; *et al.*, 2019).

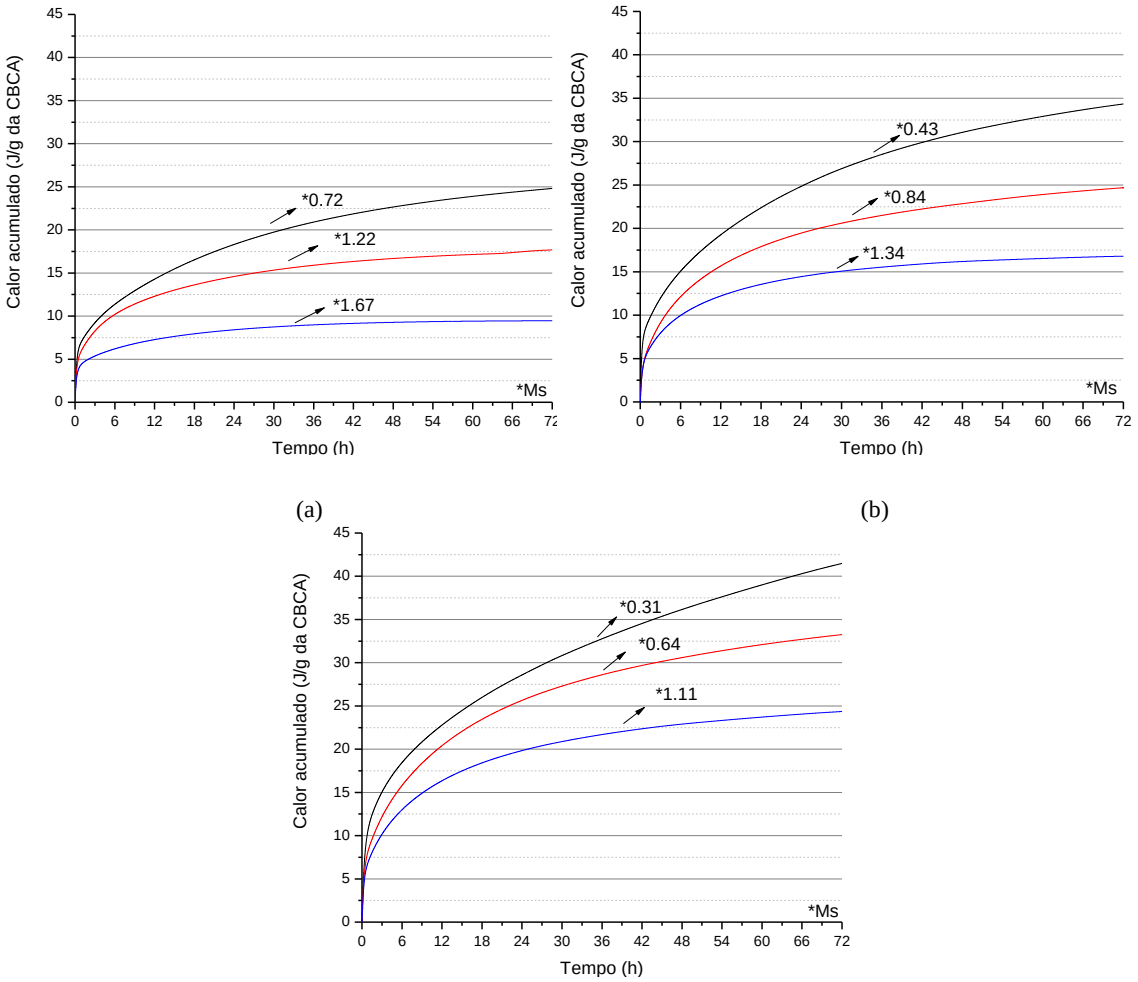


Figura 15 - Calor acumulado (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M

5.3.1.1 Grau das reações

O grau de reação é (α) calculado aplicando-se o método de Schutter e Taerwe (Eq. (7)) e utilizando-se os dados de calor liberado durante a reação (NATH, S K; KUMAR, 2019).

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{max} \quad (7)$$

Onde Q(t) é o calor liberado ao longo do tempo t e Qmax é o calor liberado total durante a reação. A Figura 16 exibe o gráfico do grau de reação versus o tempo de reação. Em relação às pastas de CBCA, o grau de reatividade aumenta com o aumento da quantidade de silicato na solução ativadora. Este resultado corrobora com estudos anteriores que relacionaram a presença de sílica solúvel com o aumento da reatividade devido à formação de longas cadeias geopoliméricas que contribuem para a melhora do desempenho do material álcali-ativado (DUXSON, Peter *et al.*, 2005b). No entanto,

grandes concentrações de sílica solúvel tendem a retardar a reação devido à redução do pH e também induzir um aumento da viscosidade que pode reduzir a trabalhabilidade do material.

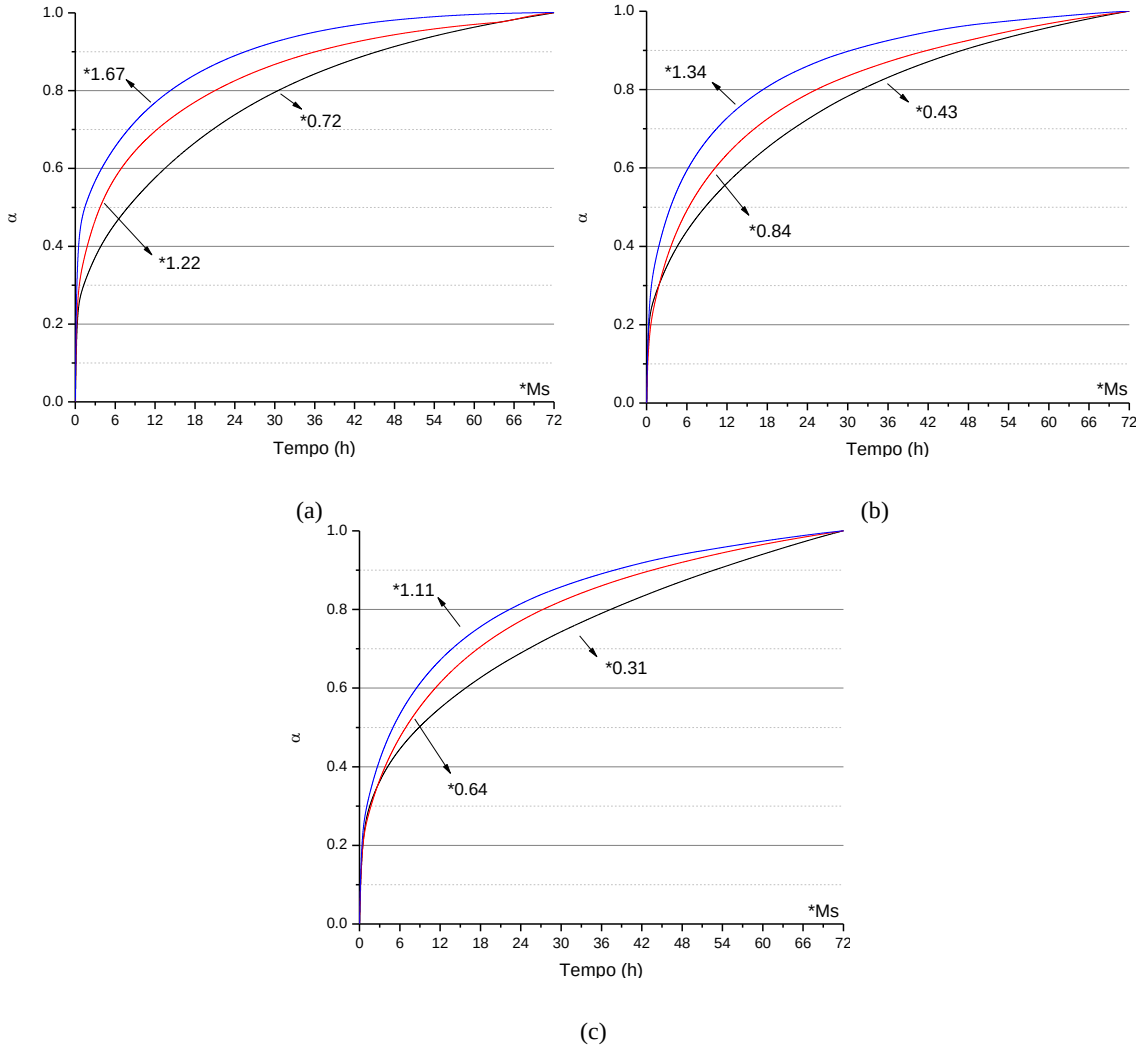


Figura 16 - Grau de reatividade (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M

5.3.1.2 Mecanismo de reação

O processo de reatividade das cinzas pode ser explicado por três mecanismos diferentes: (i) nucleação e crescimento, (ii) fronteira de fase e (iii) difusão. Esses mecanismos são determinados por meio de um parâmetro cinético (N) de acordo com a equação modificada de Jander (Eq. (8)):

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^N = K_N \,.\, t \tag{8}$$

Multiplicando-se os dois lados da equação pelo logaritmo natural:

$$N\ ln[1-(1-\alpha)^{1/3}] = ln\ K_N + ln\ t \tag{9}$$

Escrevendo-se a equação acima no formato Y = mX + C:

$$ln\ t\ = N\ ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - ln\ K_N \qquad (10)$$

Onde, α = grau de reação; K_N = constante; t = tempo da reação e N = parâmetro cinético que determina o mecanismo da reação. Os valores de N são determinados apor meio da inclinação do gráfico ln t versus ln[1-(1-α)$^{1/3}$]. Quando N<1,0, a cinética da reação é baseada no mecanismo de nucleação e crescimento. Quando N = 1,0, a cinética da reação é baseada no mecanismo de fronteira de fase, e quando N = 2,0, a cinética da reação é baseada no processo de difusão (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, 1997; NATH, S. K. *et al.*, 2017; NATH, S K; KUMAR, 2019).

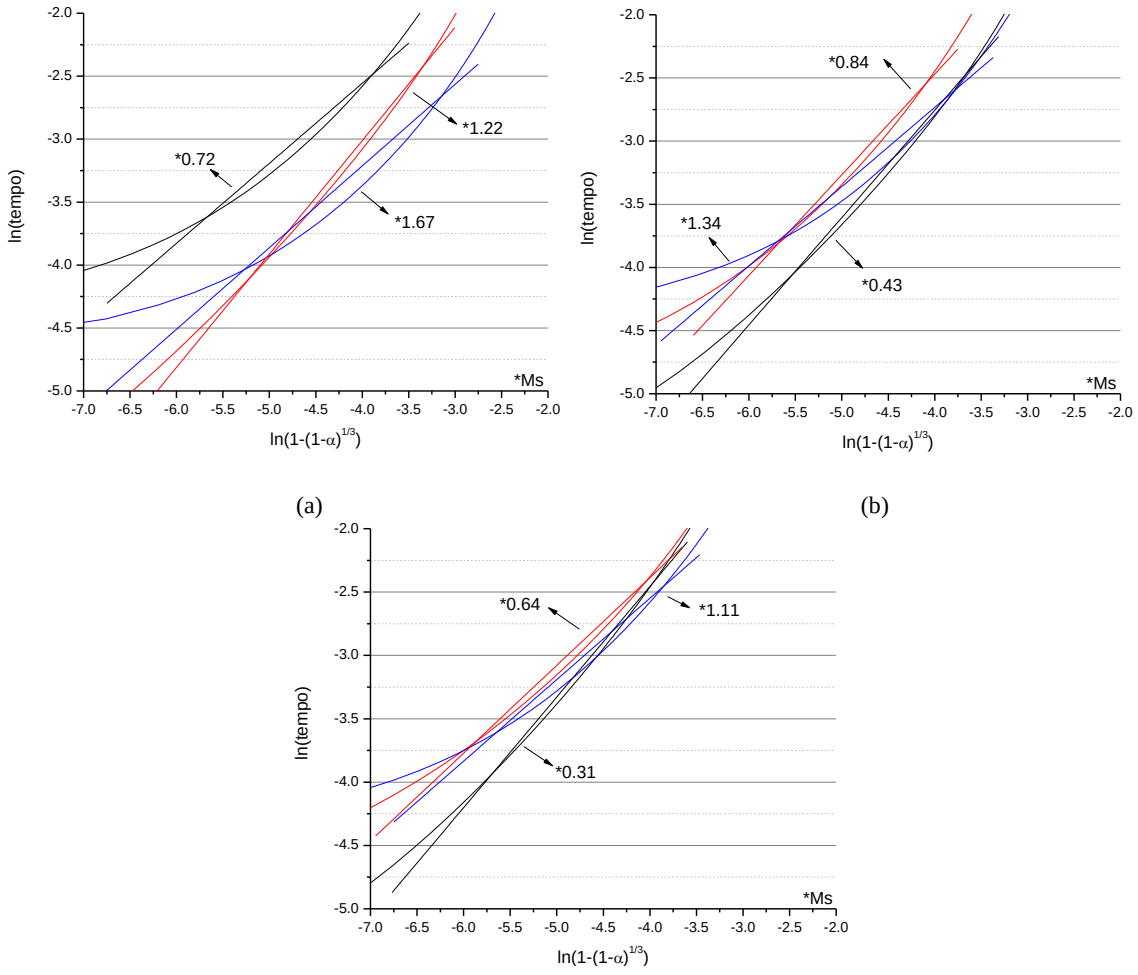


Figura 17 - Mecanismo do início da reação (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M

A Figura 17 exibe o gráfico ln t versus ln[1-(1-α)$^{1/3}$] para o início da reação e a Figura 17 exibe o gráfico ln t versus ln[1-(1-α)$^{1/3}$] para as horas finais da reação das

pastas. A Tabela 13 apresenta os valores de inclinação que correspondem a N, seu erro associado e o coeficiente de determinação (r^2).

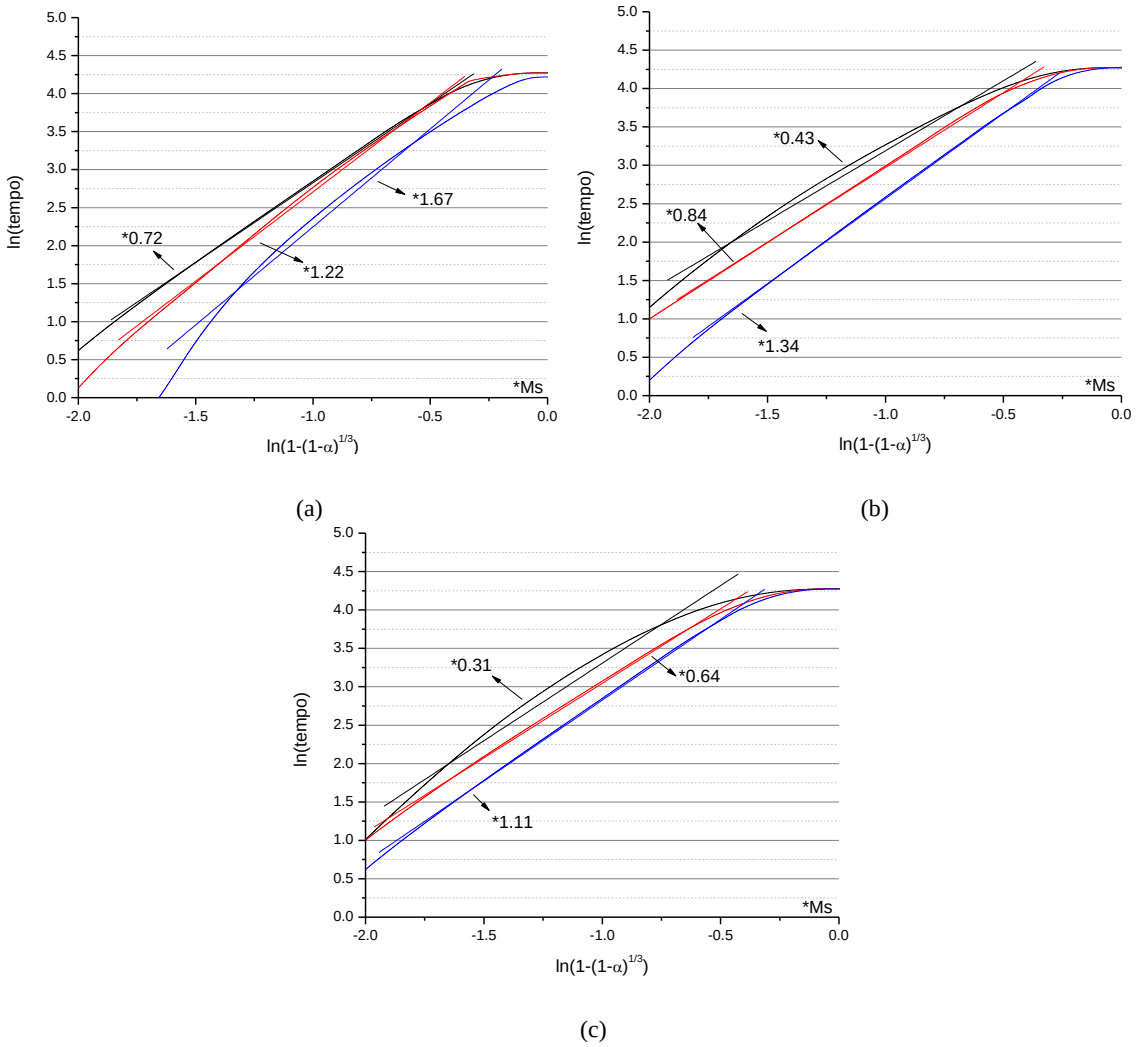


Figura 18 - Mecanismo do final da reação (a) 4M, (b) 8M e (c) 12M

De acordo com as Figuras 17 e 18 e Tabela 13, todas as pastas apresentam uma inclinação menor que 1 no início da reação e uma inclinação maior que 1 no final da reação. Isso significa que todas as pastas apresentam o mesmo mecanismo de reação no início da reação e esse mecanismo é a nucleação e crescimento de grão como já foi discutido anteriormente. Posteriormente, o mecanismo de reação da CBCA muda e o processo de difusão passa a reger a cinética de reação das pastas como também já foi discutido anteriormente.

Tabela 13 - Valores da inclinação (N)

Ms		Início da reação			Final da reação		
		Valor	Erro	r²	Valor	Erro	r²
0.72	Inclinação	0.63562	0.01242	0.97286	2.09417	6.4884E-4	0.99906
	Interceptação	-0.01395	0.05487		4.92022	8.2134E-4	
1.22	Inclinação	0.90043	0.00814	0.99262	2.34877	0.00109	0.99778
	Interceptação	0.58965	0.03191		5.0558	0.00134	
1.65	Inclinação	0.64836	0.01847	0.94649	2.57851	0.00361	0.97935
	Interceptação	-0.61965	0.06856		4.8247	0.00391	
0.43	Inclinação	0.84949	0.00895	0.99064	1.82448	0.00168	0.99243
	Interceptação	0.64245	0.03792		5.01391	0.0024	
0.84	Inclinação	0.79619	0.01187	0.98424	1.94915	5.9869E-4	0.99913
	Interceptação	0.71458	0.05432		4.92054	7.8478E-4	
1.34	Inclinação	0.62715	0.01594	0.95728	2.21736	4.7905E-4	0.99952
	Interceptação	-0.22456	0.06862		4.78393	5.6272E-4	
0.31	Inclinação	0.87287	0.00737	0.99377	2.02203	0.0026	0.98495
	Interceptação	1.03544	0.03311		5.3295	0.00378	
0.64	Inclinação	0.69223	0.00896	0.98643	1.94185	8.3227E-4	0.99827
	Interceptação	0.38206	0.04139		4.98615	0.00115	
1.11	Inclinação	0.64227	0.01238	0.97253	2.10341	6.7466E-4	0.99896
	Interceptação	0.01968	0.0537		4.9291	8.7181E-4	

5.3.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão (Figura 19) está relacionada à relação SiO_2/Na_2O disponível na reação, pois a única fonte de Al_2O_3 é a CBCA e todas as formulações possuem a mesma quantidade de CBCA. A quantidade de H_2O também varia entre as formulações; no entanto, sua variação não é a razão para o desempenho diferente do material, pois relações de H_2O próximas apresentam comportamentos diferentes. Em relação a proporção SiO_2/Na_2O, cinco das nove formações testadas apresentaram resistência abaixo de 12,5MPa. Essas formações apresentam razão SiO_2/Na_2O entre 0,31 - 0,72, e 1,67 e teor de Na_2O geralmente acima de 15%. O mesmo comportamento já foi observado na literatura. Em estudos anteriores, a relação SiO_2/Na_2O ideal para precursores com alto teor de cálcio é estimada em 1,5 (WANG, Shao Dong; SCRIVENER, 1995) e entre 1-1,5 para precursores com baixo teor de cálcio (CRIADO *et al.*, 2007; DUXSON, P. *et al.*, 2007; DUXSON, Peter *et al.*, 2005b). O aumento da relação SiO_2/Na_2O das soluções ativadoras aumenta o grau de geopolimerização do material álcali-ativado. No entanto, uma grande quantidade de álcalis pode induzir uma maior quantidade de álcalis livres e consequentemente eflorescências (LONGHI *et al.*, 2020; WANG, Yaguang *et al.*, 2020). A eflorescência pode aumentar a porosidade e acelerar a lixiviação em pastas álcali-ativadas (LONGHI; ZHANG; *et al.*, 2019). Portanto, existe um ponto ótimo no qual uma melhor resistência à compressão pode ser alcançada. Essa proporção varia de acordo com o tipo de precursor utilizado. Em

precursores com alto teor de cálcio, a concentração ideal é de aproximadamente 3 a 5% de Na_2O para prevenir a eflorescência (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO; PUERTAS, 1999). Outros pesquisadores obtiveram maior resistência à compressão de pastas álcali-ativadas utilizando Na_2SiO_3 e NaOH com 8% de Na_2O (BAKHAREV, Tatiana; SANJAYAN; CHENG, 1999). Nos precursores de baixo teor de cálcio, a concentração de álcalis é maior. Em alguns trabalhos anteriores, foram utilizadas concentrações de 5 a 15% de Na_2O, e a maior resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas foi obtida com 14% de Na_2O (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, 2005).

O melhor resultado de resistência à compressão aos 28 dias atingido neste estudo (21,39 MPa) é semelhante aos estudos anteriores de Akbar et al. (2021) (~25 MPa) e Yadav et al. (2020) (6,78 – 25,32 MPa). Vale ressaltar que, Sousa et al. (2022) (40,82 – 99,39 MPa), Moraes et al. (2018) (~55 - ~78 MPa), Tchakouté et al. (2017) (32,9 MPa), Moraes et al. (2017) (21,1 – 60,4 MPa), Moraes et al. (2016) (16,9 – 53,3 MPa), Castaldelli et al. (2016) (~22,5 – ~32,5 MPa), Pereira et al. (2015) (12,6 – 39,5 MPa) e Castaldelli et al. (2013) (~50 – ~60 MPa) também estudaram CBCA como precursor de MAAs. No entanto, nenhum dos estudos anteriores utiliza CBCA como precursor exclusivo.

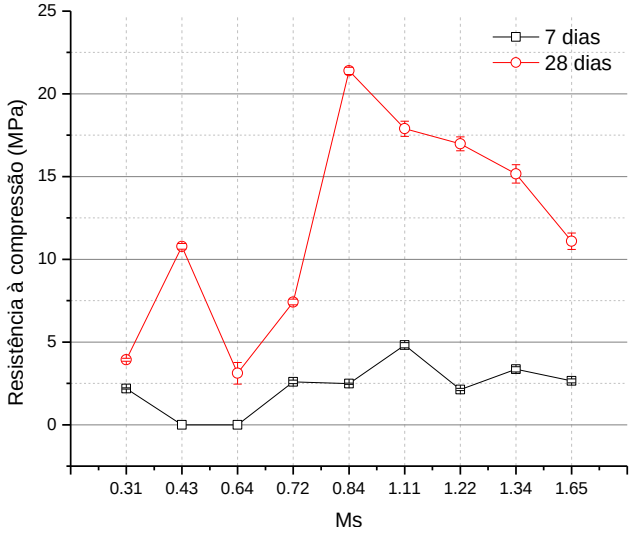


Figura 19 - Resistência à compressão das pastas de CBCA

Há também um aumento significativo na resistência à compressão entre os 7 e 28 dias de cura. Isso ocorre porque nas primeiras idades as reações de geopolimerização podem ser retardadas devido ao alto teor de matéria orgânica presente na CBCA (CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013). No entanto, a melhoria das propriedades do

geopolímero é alcançada com o avanço das reações de geopolimerização por meio da formação de cadeias de silicato mais longas.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os teores de Na_2O e SiO_2 são essenciais para microestrutura de pastas de CBCA. Em baixas relações de SiO_2/Na_2O, como pode ser visto na Figura 20, a estrutura das pastas não é compacta e há muitas partículas não reagidas no material. Isso ocorre porque há uma maior concentração de Na_2O que pode indicar uma grande dissolução do precursor (TROCHEZ *et al.*, 2015). Ao mesmo tempo, esse comportamento sugere que em idades iniciais, a dissolução da sílica da CBCA e a presença de ânions de silicato na solução prejudicam o desenvolvimento da microestrutura (MORAES, J C B *et al.*, 2017, 2016).

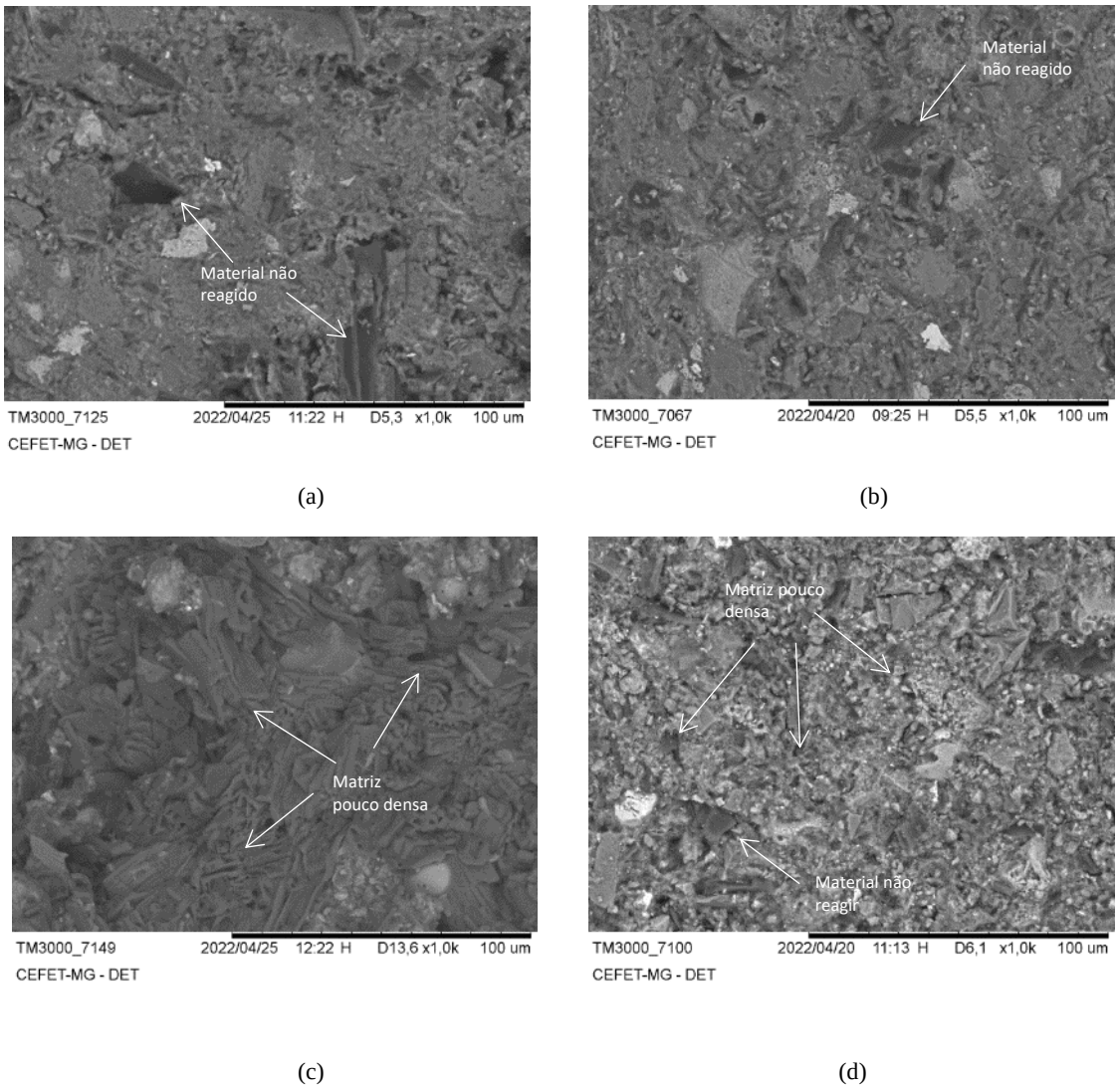


Figura 20 – Micrografia das pastas com as proporções de SiO_2/Na_2O igual a (a) 0,31, (b) 0,43, (c) 0,64 e (d) 0,72

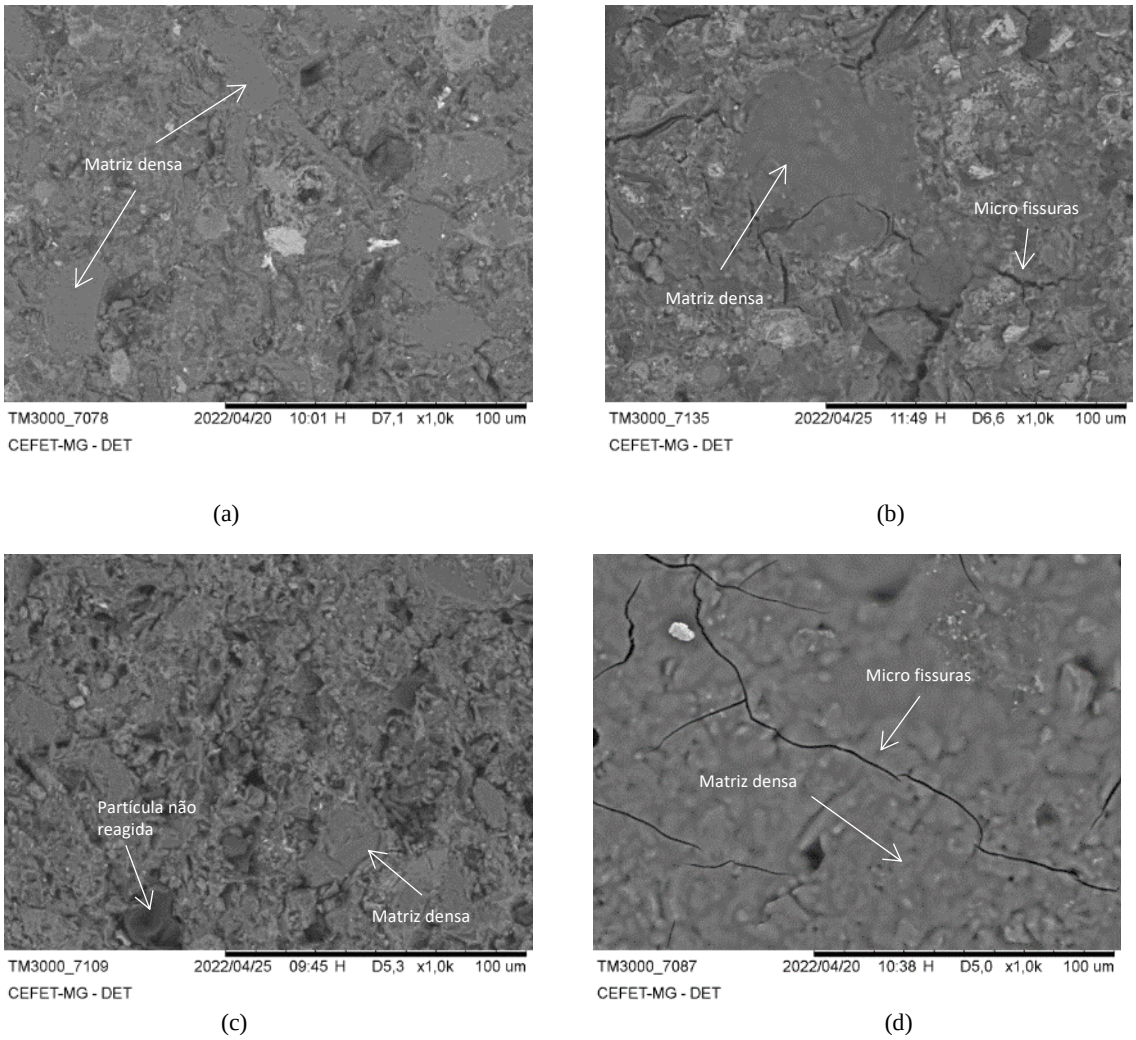


Figura 21 – Micrografia das pastas com as proporções SiO_2/Na_2O igual a (a) 0,84, (b) 1,11, (c) 1,22 e (d) 1,34

Com o aumento de SiO_2 na solução ativadora, há mais silicato solúvel disponível para reagir e construir longas cadeias geopoliméricas (CHO *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2013; MORSY *et al.*, 2014). Portanto, a estrutura das pastas é mais compactada e há menos material não reagido nessas pastas, como pode ser visto na Figura 21. O aumento do teor de SiO_2 leva a uma melhor distribuição do crescimento do material, pois uma maior concentração de silício solúvel na solução ativadora do silicato de sódio resulta em maior labilidade das espécies de silicato que controlam a taxa de reorganização estrutural e densificação durante a geopolimerização. A maior labilidade permite uma maior reorganização e densificação do gel, resultando em uma microestrutura densa e poros interconectados (DUXSON, Peter *et al.*, 2005b). A estrutura destas pastas também apresentam microfissuras que podem ter sido causadas pelo processo de

polimento durante a preparação das amostras para o ensaio de microscopia eletrônica por varredura.

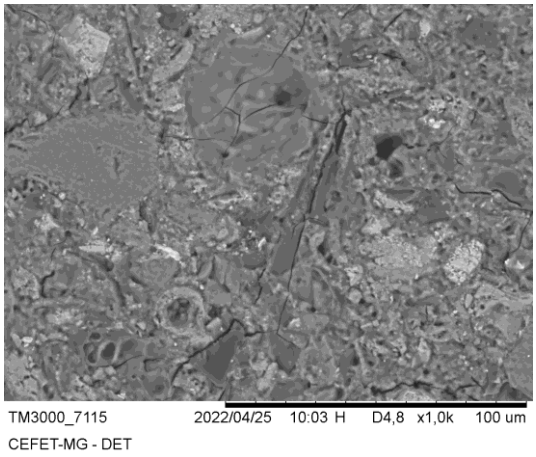


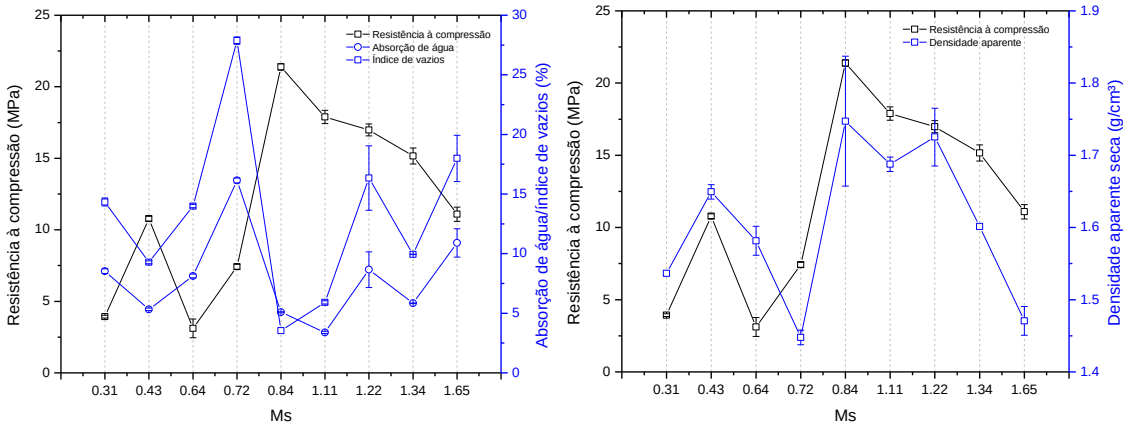
Figura 22 - Micrografia da pasta com proporção SiO_2/Na_2O igual a 1,65

Porém, em maiores relações de SiO_2/Na_2O, a microestrutura volta a ser porosa, como pode ser visto na Figura 22. Isso ocorre porque, em maiores proporções de SiO_2/Na_2O, há SiO_2 em excesso e baixo Na_2O. O maior teor de SiO_2 faz com que a pasta de geopolímero se torne viscosa devido à natureza viscosa da solução de silicato de sódio. Altas quantidades de solução de silicato de sódio podem inibir o processo de geopolimerização (JIN, Lei *et al.*, 2021). Ao mesmo tempo, o menor teor de Na_2O dificulta a dissolução dos precursores, o que reduz a disponibilidade dos íons necessários para as reações (GAO *et al.*, 2014). O papel da CBCA na formação da matriz geopolimérica também é discutido na literatura. Estudos anteriores afirmam que CBCA é uma boa fonte de sílica para a produção de uma matriz densa e homogênea (CASTALDELLI, Vinícius N. *et al.*, 2013; MORAES, J C B *et al.*, 2017, 2016, 2018; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017).

5.3.4 Absorção de água

A microestrutura das pastas de CBCA influencia a absorção de água, índice de vazios e densidade aparente do material (BASHEER; KROPP; CLELAND, 2001; LIU, Jun *et al.*, 2014). Como pode ser visto na Figura 23, um maior índice de vazios contribui para uma maior absorção de água e consequentemente menor resistência à compressão. Ao mesmo tempo, maior densidade aparente contribui para maior resistência à compressão (NGUYEN *et al.*, 2021). O maior índice de vazios e a maior absorção de água estão associadas à maior porosidade da microestrutura induzida pelo menor teor de SiO_2 em pastas de menor proporção de SiO_2/Na_2O. Com o aumento de

SiO_2 na solução ativadora, mais silicato fica disponível para contribuir com a formação da estrutura densa. Porém, em uma proporção SiO_2/Na_2O muito elevada a microestrutura volta a ter maior porosidade devido ao menor teor de Na_2O que dificulta a dissolução dos precursores. Ao mesmo tempo, o maior teor de SiO_2 em grandes proporções de SiO_2/Na_2O reduzem a trabalhabilidade do material causando maior porosidade no material (JOHN; NADIR; GIRIJA, 2021). O menor índice de vazios destes materiais também pode contribuir para a maior durabilidade das pastas CBCA (AHMAD ZAIDI *et al.*, 2021). A pasta com maior índice de vazios (27,87%) apresenta desempenho semelhante ou melhor que os estudos anteriores de Moraes et al. (2017) (~28%) e Castaldelli et al. (2016) (~40%). Isso também indica o papel da CBCA na formação de uma matriz geopolimérica densa.



(a) (b)

Figura 23 (a) Absorção de água e porosidade e (b) Densidade aparente seca das pastas

5.4 Conclusão

Esta pesquisa se concentrou na produção e teste de um aglomerante geopolimérico à base de CBCA como alternativa ao cimento Portland convencional. Como resultado, conclui-se que a CBCA é um precursor exclusivo viável para materiais álcali-ativados. Além disso, os seguintes pontos resumem as outras conclusões deste estudo:

(1) Não há relação entre o fluxo de calor e o calor acumulado com a resistência à compressão das pastas álcali-ativadas à base de CBCA para as faixas de calor liberado.

(2) O grau de reação está relacionado com o teor silicato das pastas nas primeiras idades, porém, maiores teores de silicato tendem a retardar o processo de formação das cadeias geopoliméricas e diminuir a trabalhabilidade do material devido a sua maior viscosidade.

(3) A redução da trabalhabilidade em pastas de maior teor de silicato induz uma maior porosidade e consequentemente uma diminuição da resistência à compressão e densidade aparente.

(4) O principal mecanismo de reação das pastas à base de CBCA é o processo de difusão, independente da formulação da pasta.

(5) A resistência à compressão e microestrutura são fortemente dependentes do teor álcalis e de silicato. O menor teor de Na_2O tende a dificultar a dissolução do precursor e o maior teor de SiO_2 tende a diminuir a trabalhabilidade das pastas, aumentando a porosidade e diminuindo a resistência à compressão das pastas à base de CBCA. Ao mesmo tempo, maiores teores de Na_2O tendem a provocar eflorescências, e menores teores de SiO_2 tendem a reduzir a formação de cadeias de geopolímeros, aumentando também a porosidade e diminuindo a resistência à compressão das pastas à base de CBCA. Portanto, proporções SiO_2/Na_2O em torno de 1,0 são o ponto ótimo para pastas álcali-ativadas à base de CBCA.

(6) A maior resistência à compressão (21,39 MPa), maior densidade aparente (1,74 g/cm³) e menor porosidade (3,54%) aos 28 dias foi obtida pela proporção Na_2SiO_3/NaOH igual a 1,0 e solução de NaOH 8mol/L ou proporção de SiO_2/ Na_2O igual a 0,84.

(7) A menor resistência à compressão (3,11 MPa) aos 28 dias foi obtida pela proporção Na_2SiO_3/NaOH igual a 1,0 e solução de NaOH 12mol/L ou relação SiO_2/Na_2O igual a 0,31.

6 Influência dos parâmetros de dosagem na durabilidade dos materiais álcali-ativados a base de cinza de bagaço de cana de açúcar

6.1 Introdução

A durabilidade dos materiais de construção é essencial para o prolongamento de sua vida útil. Durabilidade pode ser definida como a capacidade do material de resistir a intempéries, ataques químicos e abrasão, mantendo as propriedades mecânicas necessárias (LUHAR *et al.*, 2019). Esta propriedade nos materiais álcali ativados (MAAs) está diretamente relacionada com a estabilidade química na presença de agentes agressivos e na capacidade de suporte do material sob cargas ambientais e durante sua vida útil, como fluência, retração, ciclos de congelamento-descongelamento e dilatação térmica (AMRAN, Mugahed; DEBBARMA; OZBAKKALOGLU, 2021; CHEN, Keyu *et al.*, 2021; JOHN; NADIR; GIRIJA, 2021; MA, Chau Khun; AWANG; OMAR, 2018; RANJBAR; ZHANG, 2020).

Diante disso, pesquisas relacionadas à durabilidade de MAAs estão sendo desenvolvidas ao redor do mundo. Sabe-se, por exemplo, que MAAs com baixo teor de cálcio são resistentes a altas temperaturas devido a sua natureza inorgânica e estrutura tridimensional, que possui nanoporos e que permite a saída da umidade sem causar danos a rede de aluminossilicatos formada (AWOYERA; ADESINA, 2020; CHENG; CHIU, 2003). Os MAAs apresentam resistência ao ataque ácido e a sulfato superiores aos materiais cimentícios. Concretos álcali-ativados com alto teor de cálcio quando expostos a uma solução de 5% Na_2SO_4 por 12 meses não apresentaram mudança estrutural enquanto concretos de cimento Portland apresentaram significativa expansão, fissuras e diminuição substancial da resistência à compressão (BAKHAREV, T.; SANJAYAN; CHENG, 2002). Em relação à resistência aos ataques ácidos, pastas de materiais álcali ativados apresentam melhor desempenho devido à ausência de portlandita e baixa relação Ca/Si nos seus produtos, além da ausência da zona de transição interfacial (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2012; ROSTAMI; BRENDLEY, 2003; SHI, Caijun; STEGEMANN, 2000).

Estudos concluíram que MAAs apresentam melhor desempenho quando se trata das reações álcali-sílica utilizando-se a norma ASTM C1260 (ASTM, 2021a). Entretanto, quando utiliza-se a norma ASTM C227 (ASTM, 2003), apenas os MAAs com baixo teor de cálcio apresentam desempenho superior aos materiais a base de cimento. Isto acontece porque o método mais utilizado, ASTM C1260 (ASTM, 2021a), apresenta

parâmetros que podem subestimar a potencial reatividade alcalina de um sistema álcali ativado. Portanto, um estudo recente recomenda que os pesquisadores utilizem a ASTM C227 (ASTM, 2003) para estudar a potencial reatividade alcalina das argamassas álcali ativadas em pesquisas posteriores (WANG, Wei; NOGUCHI, 2020).

Quando se trata de retração, concluiu-se que MAAs, geralmente, apresentam maior retração quando comparados com materiais a base de cimento Portland. Isto acontece devido a maior quantidade de água livre presente no material, visto que a água não é incorporada diretamente na estrutura dos MAAs (MASTALI; KINNUNEN; DALVAND; *et al.*, 2018). Em relação à carbonatação, estudos apontam que os testes usualmente aplicados a materiais cimentícios não são eficazes para avaliar a carbonatação em MAAs. A alta concentração de CO_2 utilizada nos ensaios tradicionais induz uma redução no pH da solução nos poros do material mais acentuada do que a carbonatação natural, o que influencia as reações e os produtos formados nesta interação do CO_2 com a solução (BERNAL; PROVIS; *et al.*, 2012; PASUPATHY *et al.*, 2016; SUFIAN BADAR *et al.*, 2014).

Todos estes estudos foram realizados em MAAs a partir dos precursores clássicos (escória de alto forno, metacaulim, cinzas volantes), contudo novos precursores estão sendo estudados para se expandir as opções de precursores utilizados, e um exemplo disto é a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). A CBCA já foi estudada como precursor associada a outros materiais como (i) escória de alto forno, (DE MORAES, João Claudio Bassan *et al.*, 2018), (ii) cinzas volantes (CASTALDELLI, V.N. *et al.*, 2016), (iii) metacaulim (SINGH, 2020) e (iv) escória de alto forno e metacaulim (SOUSA *et al.*, 2022). Entretanto, estes estudos abordam apenas as propriedades mecânicas destes materiais. Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos parâmetros de dosagem nas propriedades de durabilidade (expansão álcali sílica e resistência a ataques ácidos) de materiais álcali ativados produzidos a partir da CBCA como precursor exclusivo.

6.2 Materiais e métodos

6.2.1 Materiais

A cinza de bagaço de cana-de-açúcar, o cimento, a areia padronizada e o basalto, assim como suas respectivas caracterizações estão apresentadas no capítulo 3, Materiais e sua caracterização.

6.2.2 Métodos

6.2.2.1 Dosagem das argamassas

Argamassas com diferentes módulos de sílica (Ms,), onde Ms = SiO_2/Na_2O, foram produzidas para avaliar a influência do teor de Na_2O do ativador na durabilidade do material. Conforme previamente estudado, a relação Na_2SiO_3 / NaOH igual a 2,5 apresentou o melhor resultado para argamassas produzidas apenas com CBCA (AKBAR *et al.*, 2021). No entanto, as pastas produzidas por França et. al (2023) exclusivamente com CBCA apresentaram melhor resistência à compressão (21,39 MPa), maior densidade aparente (1,74 g/cm^3) e menor porosidade (3,54%) aos 28 dias utilizando a proporção Na_2SiO_3/NaOH igual a 1,0 e 8 mol/L na solução de NaOH ou relação SiO_2/Na_2O igual a 0,84. Portanto, este trabalho avaliou Ms de 0,43 a 1,34 modificando a molaridade da solução de NaOH (8M e 4M) e a razão Na_2SiO_3 / NaOH de 0,4 a 2,5 em gramas. A proporção dos materiais utilizados para a produção de argamassas está apresentada na Tabela 14. A proporção de ativador para precursor (CBCA) foi fixada em 0,7 em massa para todas as amostras.

Tabela 14 - Dosagem das argamassas

Amostra/ M_s	CBCA (g)	Molaridade da solução NaOH	Na_2SiO_3/NaOH	H_2O/Na_2O	$\%Na_2O$
1.34	310	8M	2.5	11.43	12.39
0.43	300	8M	0.4	10.76	15.37
0.84	300	8M	1.0	11.06	13.88
1.22	300	4M	1.0	17.66	9.54

Com relação ao agregado, foi utilizada uma relação agregado/aglomerante de 2,0 e 2,25 para o ensaio de ataque ácido e expansão álcali-sílica, respectivamente. A proporção de agregados para o teste de ataque ácido foi definida de acordo com estudos experimentais para garantir a consistência e trabalhabilidade das argamassas; e para o teste de reação álcali-sílica, seguiu-se a recomendação das normas sobre o assunto (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018; ASTM, 2021a). Para realizar o ensaio de expansão álcali-sílica foram preparadas argamassas referência de cimento Portland (340g) com relação água/cimento de 0,47 e agregado/aglomerante de 2,25.

A produção de argamassas inicia-se com o preparo da solução de hidróxido de sódio 24 horas antes da mistura de precursores e ativadores. Depois disso, a solução alcalina é preparada misturando-se a solução de hidróxido de sódio com o silicato de

sódio. Posteriormente, os agregados e o precursor são misturados, e a solução alcalina é adicionada ao precursor e aos agregados. A mistura foi homogeneizada por 5 minutos e 30 segundos por meio de agitação mecânica. Em seguida, a argamassa foi vertida nos moldes, e após 24 horas de cura, as argamassas foram desmoldadas e submetidas à cura de acordo com cada ensaio de reação álcali-sílica.

O teste de distribuição do tamanho dos poros foi realizado em pastas, portanto não há presença de agregados. Portanto, a produção da pasta consiste em uma mistura de CBCA e uma solução alcalina. A solução de hidróxido de sódio também foi preparada 24 horas antes da adição do precursor. A mistura foi homogeneizada por 5 minutos e 30 segundos por meio de agitação mecânica. Após 24 horas de moldagem, os corpos de prova foram desmoldados e curados em temperatura ambiente de 24 ± 4°C e umidade relativa > 65% por 28 dias. Após a cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de distribuição de tamanho de poros.

6.2.2.2 Ataque ácido

Os ensaios de resistência ao ataque ácido foram realizados de maneira semelhante ao procedimento apresentado por (MAGALHÃES *et al.*, 2020). Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura por 28 dias e após a cura parte dos corpos de prova foi submetida ao ensaio de resistência à compressão e a outra parte foi pesada e imersa em solução ácida. O volume das soluções ácidas corresponde a quatro vezes o volume total dos corpos-de-prova. A concentração utilizada para as soluções foi de 5% de ácido sulfúrico (v/v). Após os 7 dias de imersão, os corpos de prova foram lavados, secos e pesados novamente para determinação da perda de massa. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão de acordo com a norma brasileira NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2019) utilizando-se o equipamento universal de ensaio da marca EMIC com velocidade de aplicação da carga de (0,25±0,5)MPa/s e os softwares TESC e Vmaq. Para observar os efeitos do ataque ácido na estrutura do material o ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado utilizando-se o mesmo equipamento utilizado para caracterização da CBCA.

6.2.2.3 Expansão álcali sílica

A avaliação da expansão álcali-sílica foi realizada em barras de argamassas por um método semelhante ao retratado na NBR15577-4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE

NORMAS TÉCNICAS, 2018) que é similar à metodologia apresentada na norma ASTM C1260 (ASTM, 2021a). As argamassas foram moldadas em moldes metálicos prismáticos (25mmx25mmx285mm) e após desmolde e a cura inicial no tanque de água à 80°C, os corpos de prova foram submetidos à cura térmica a 80ºC em 2 tanques distintos contendo H_2O e solução alcalina de NaOH 1mol/L. Este acréscimo do tanque contendo H_2O é baseado no trabalho Wang et. al. (2020) que consideram a metodologia das normas anteriores (cura térmica em NaOH) pouco adequada para MAAs por utilizarem parâmetros que subestimam a expansibilidade em MAAs quando comparada com a expansibilidade dos materiais cimentícios.

6.2.2.4 Distribuição do tamanho de poros

A análise da distribuição do tamanho dos poros foi realizada usando um código Matlab desenvolvido por Rabbani et al. (2014) e adaptado para Mendes et al. (2017). O algoritmo requer uma imagem retangular binária (preto e branco) como entrada. Assim, com um software de edição de imagens, foi feito um recorte quadrado na imagem da amostra digitalizada, em seguida a imagem foi transformada em preto e branco, saturada e invertida (Figura 24). A saída do programa é a dimensão dos raios dos poros do modelo, equivalente ao volume de cada poro real. A área total dos poros foi obtida contando-se os pixels pretos na imagem, por meio do programa. Três imagens da pasta de cada formulação foram avaliadas e os resultados correspondentes à média dos parâmetros estudados.

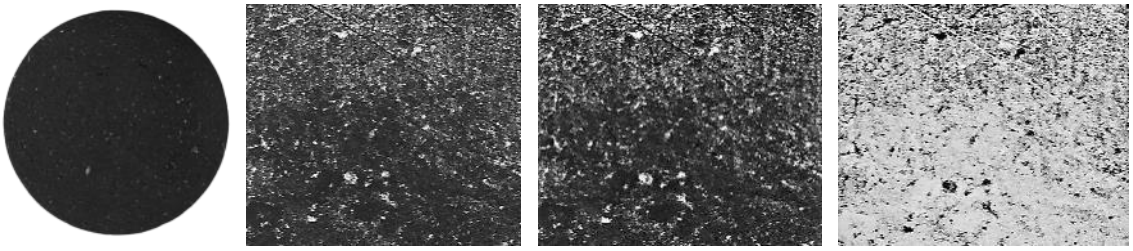


Figura 24 - Fases da preparação da imagem para análise da porosidade

6.3 Resultados

6.3.1 Ataque ácido

Todas as formulações apresentaram um leve aumento de massa após o ataque ácido, conforme pode ser visto na Figura 25. Este aumento de massa está associado à absorção de solução pelos poros do material. Resultados similares já foram reportados em estudos anteriores (ATTIOGBE; RIZKALLA, 1988; THOKCHOM, 2014). O aumento de massa ocasionado pelo aumento de volume devido à absorção de solução

pelo material geopolimérico também já foi reportado por estudos anteriores (SOROKA, 1979). Além disso, o aumento de massa pode ser associado a não deterioração da estrutura após o contato com a solução ácida (ARIFFIN *et al.*, 2013) ou formação de produtos com massa similar a matriz geopolimérica (BAKHAREV, T., 2005b).

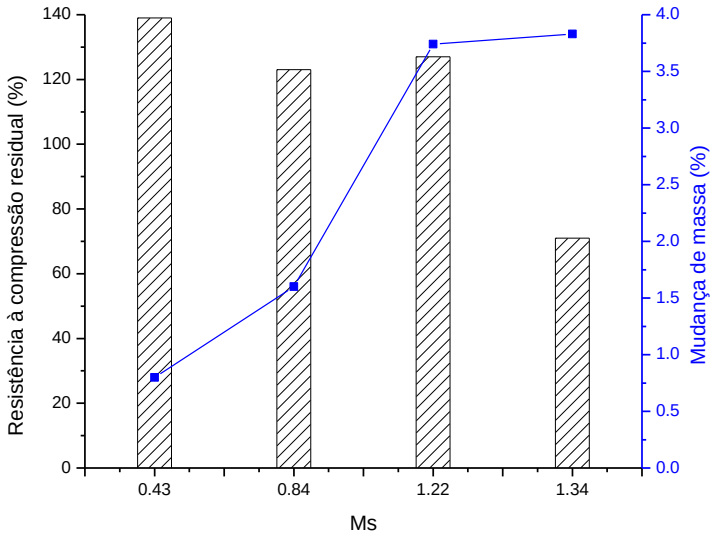
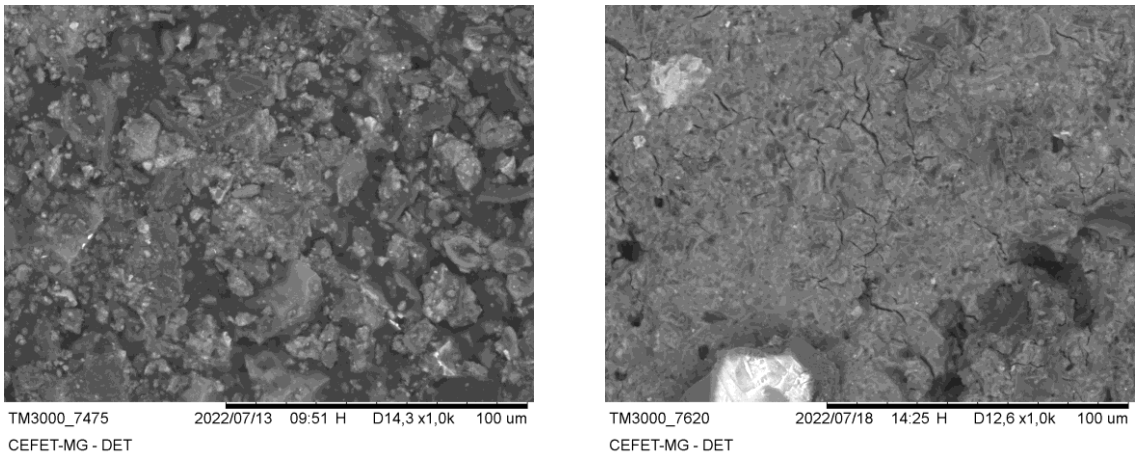


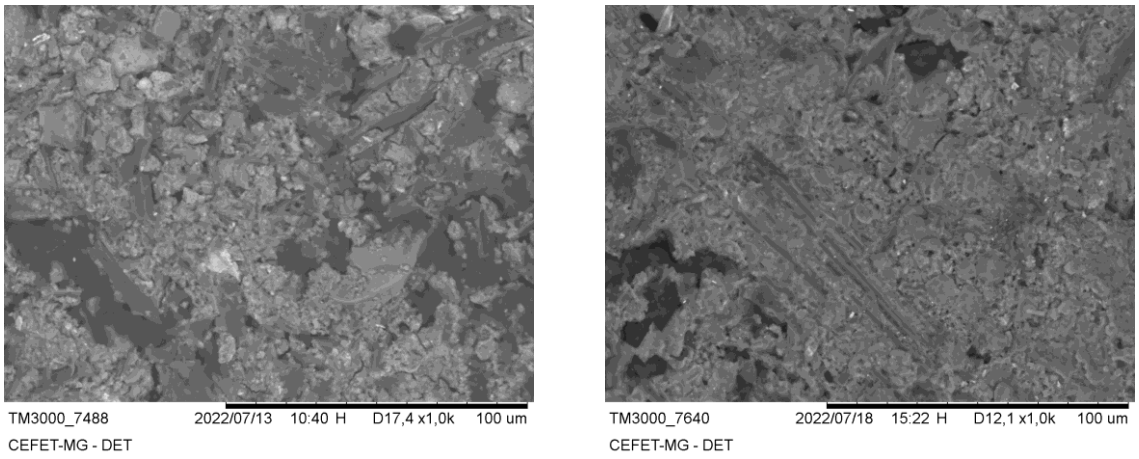
Figura 25 - Resistência à compressão residual e mudança de massa após ataque ácido

Além disso, conforme pode ser visto também na Figura 25, houve um aumento de resistência a compressão após os 7 dias de ataque ácido para a maioria das formulações, com exceção da formulação de Ms =1.34. Isto reafirma o resultado obtido no ensaio de ataque ácido, o qual não aponta uma deterioração da matriz geopolimérica após o ataque. A redução da resistência para a formulação com maior teor de sílico pode ser explicada pela despolimerização dos produtos geopoliméricos que tendem a se formar em maior quantidade nesta formulação já que o teor de sílico contribui para a formação de cadeias mais longas e interconectadas entre si (BAKHAREV, T., 2005b).



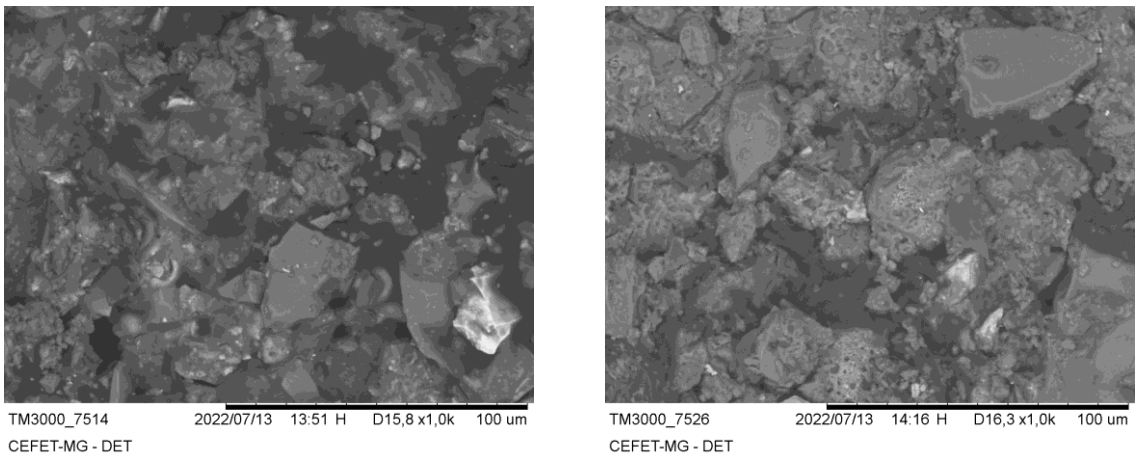
(a) (b)

Figura 26 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 0,43 (a) antes e (b) depois do ataque ácido



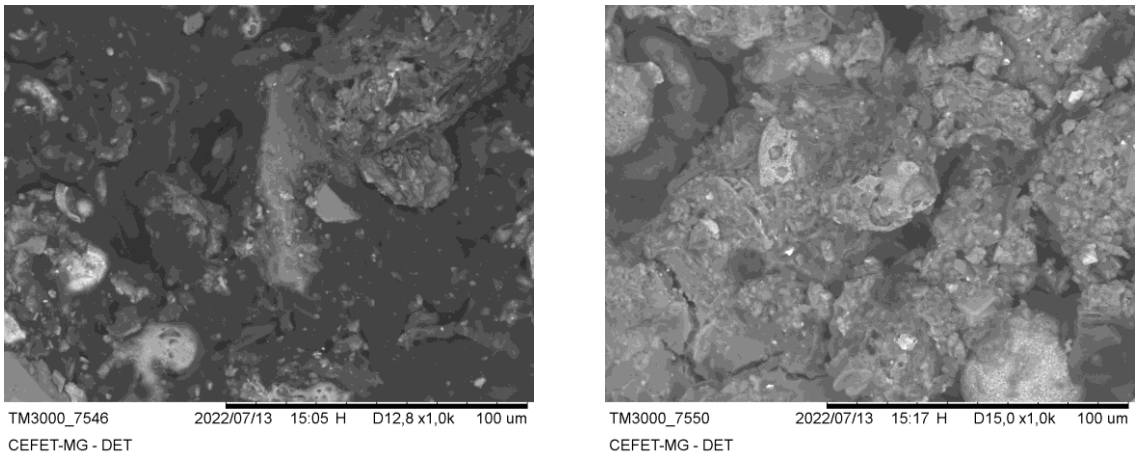
(a) (b)

Figura 27 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 0,84 (a) antes e (b) depois do ataque ácido



(a) (b)

Figura 28 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 1,22 (a) antes e (b) depois do ataque ácido



(a) (b)

Figura 29 - Micrografia da pasta com SiO_2/Na_2O igual a 1,34 (a) antes e (b) depois do ataque ácido

As micrografias das pastas antes do ataque ácido mostram a presença de uma matriz geopolimérica na qual há partículas dos agregados incrustadas, conforme Figura 26(a), Figura 27(a), Figura 28(a) e Figura 29(a). Conforme se aumenta a relação SiO_2/Na_2O a matriz se torna mais densa e compacta. Após a imersão percebe-se a formação de uma camada sobre a matriz geopolimérica para as formulações com a proporção SiO_2/Na_2O = 0.43 e 0.84, conforme Figura 26(b) e Figura 27(b). Esta camada pode ser associada à lixiviação de elementos como Fe^{3+}, Al^{3+}, $Na+$, Ca^{2+} e a formação sulfatos na superfície da amostra (ALLAHVERDI; SKVÁRA, 2001), de acordo com o esquema do mecanismo de ataque ácido da Figura 30. As formulações com a proporção de SiO_2/Na_2O = 1.23 e 1.34 (Figura 28(b) e Figura 29(b)) apresentam uma deterioração da matriz geopolimérica, sendo mais atenuada para a proporção SiO_2/Na_2O = 1.34. Esta deterioração é resultado do mecanismo de ataque ácido que consiste inicialmente na troca de iônica resultante da transferência de Na^+ presente na amostra para a solução ácida e dos íons H^+, H_3O^+ e SO_4^{2-} presentes na solução ácida para as amostras. Posteriormente, os hidrogênios protonados (H^+ e H_3O^+) quebram as ligações Si-O-Al da matriz geopolimérica liberando o alumínio para a solução ácida resultando em uma estrutura rica em silício, conforme Figura 30.

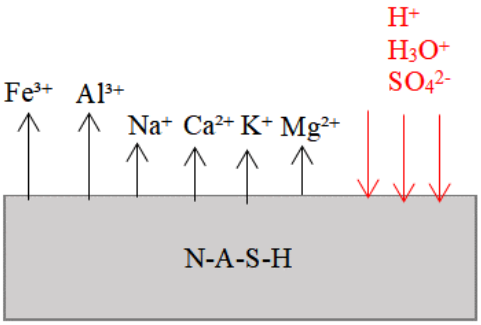
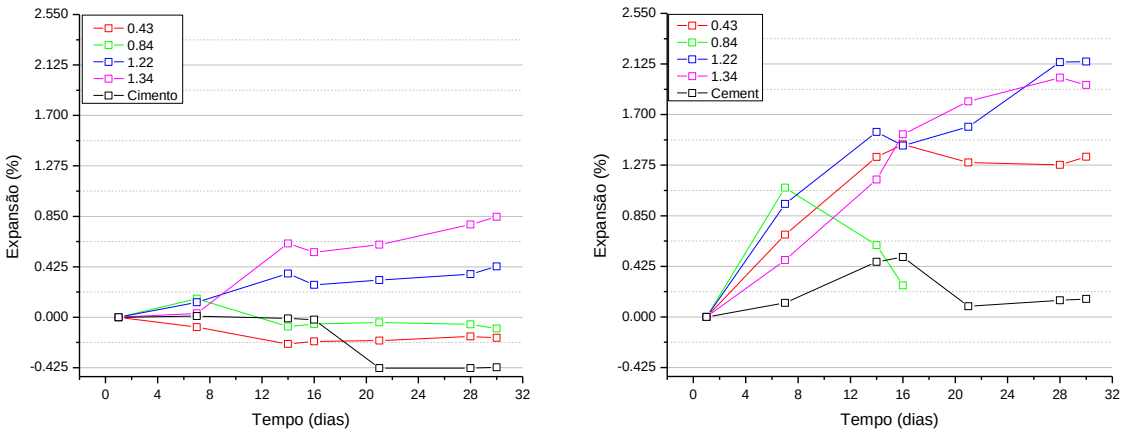


Figura 30 - Diagrama esquemático do mecanismo de ataque do ácido sulfúrico adaptado de Aiken et al. (2018)

Além do sódio e alumínio, pequenas quantidades de cálcio, potássio, magnésio e ferro são lixiviadas para a solução ácida. A difusão dos ânions SO_4^{2-} encontram com o cálcio e o ferro depositados na superfície da amostra resultando na formação de cristais de sulfato na parte externa do espécime (ALLAHVERDI; SKVÁRA, 2001). O mecanismo de lixiviação e deposição de sulfatos na superfície da amostra é preponderante nas formulações com menor proporção de SiO_2/Na_2O, que apresentam uma matriz menos compacta (Figura 26(b) e Figura 27(b)). Nas formulações com maior proporção de SiO_2/Na_2O, que apresentam uma matriz mais compacta, a deterioração da matriz é o mecanismo preponderante (Figura 28(b) e Figura 29(b)).

6.3.2 Reação álcali-sílica

Os resultados do ensaio de reação álcali-sílica estão apresentados na Figura 31. Os resultados em cada tanque foram discutidos separadamente e posteriormente foi feita uma comparação entre os tanques. Além disso, foi realizada uma discussão sobre o comportamento dos materiais álcali-ativados em comparação ao material cimentício.



(a) (b)

Figura 31 - Reação álcali-sílica (a) tanque H_2O e (b) tanque NaOH

6.3.2.1 Tanque H_2O

Em relação ao tanque de H_2O, Figura 31 (a), a expansibilidade no ensaio de reação álcali sílica acompanha a proporção SiO_2/Na_2O para os materiais álcali ativados, sendo a maior expansão para a formulação que apresenta SiO_2/Na_2O igual a 1.34 e a menor para a proporção 0.43. Este comportamento se deve a presença do silício em excesso que provoca instabilidade na pasta, levando ao surgimento de poros e ao aumento da absorção de água do ambiente (AL-OTAIBI, 2008; DUXSON, P. *et al.*, 2007; DUXSON, Peter *et al.*, 2005b; TÄNZER; JIN; STEPHAN, 2017).

O cimento apresenta a menor expansibilidade final entre os materiais analisados por apresentar menor teor de sódio, o que limita as reações de formação do gel expansivo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PUERTAS, 2002; WANG, Wei; NOGUCHI; MARUYAMA, 2022). Além disso, as formulações de 0.43, 0.84 e cimento apresentam a expansão abaixo do limite crítico definido pelas normas NBR 15577-4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018)e ASTM C1260 (ASTM, 2021a).

6.3.2.2 Tanque NaOH

O comportamento apresentado no tanque de NaOH, Figura 31 (b), é semelhante aquele apresentado pelo tanque de H_2O. As formulações de materiais álcali ativados que apresentam maiores teores de silício são aquelas que apresentam maiores valores de expansão. Ao mesmo tempo, a argamassa de cimento apresenta a menor expansibilidade ao longo do tempo. Entretanto, nenhuma formulação apresenta a expansão abaixo do limite crítico definido pelas normas NBR 15577-4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) e ASTM C1260 (ASTM, 2021a).

Analisando a expansão entre os tanques, pode ser observado que a expansão é mais expressiva para o tanque de sódio quando comparado com o tanque de H_2O. Este fato também corrobora aos estudos encontrados pela literatura. A expansão maior que ocorre no tanque de NaOH se deve a maior presença dos álcalis que contribui para a composição dos corpos de prova provocando sua expansão (DE GRAZIA *et al.*, 2021; DUPUIS; PELLENQ, 2022; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PUERTAS, 2002; WANG, Wei; NOGUCHI; MARUYAMA, 2022).

6.3.2.3 Comparação com a argamassa de referência

Como pode ser observado na Figura 31 (b), tanque NaOH, o comportamento dos materiais álcali ativados produzidos exclusivamente a partir de CBCA não apresenta similaridade ao apresentado na literatura quando comparado com o cimento Portland, uma vez que os materiais álcali ativados apresentam maior expansão. Isto pode ser explicado pelo alto teor de sódio presentes nas formulações alcalinas utilizadas que variam de 9.54 a 15.37%, enquanto o cimento apresenta teor de sódio de 0.10%. O alto teor de sódio propicia a maior formação do gel expansivo uma vez que o gel é produto da reação do sódio com íons de sílicio propanado (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PUERTAS, 2002; WANG, Wei; NOGUCHI; MARUYAMA, 2022).

Além disso, o alto teor de matéria orgânica presente na CBCA contribui para que suas reações de endurecimento sejam mais lentas. Diante disso, a cura de apenas 24h e posterior imersão em água não contribui para o endurecimento necessário da argamassa e consequente submissão ao ensaio. Portanto, conclui-se que a metodologia do ensaio de reação álcali sílica estabelecido na NBR 15577-4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) e ASTM C1260 (ASTM, 2021a) não se aplica para materiais álcali ativados produzidos exclusivamente a partir de CBCA com teor de matéria orgânica igual ou superior a 20%. Este fato também explica os altos valores de expansibilidade encontrados para este material.

Já em relação ao tanque de água, conforme pode ser visto na Figura 31 (a), o comportamento dos materiais álcali ativados produzidos exclusivamente a partir de CBCA apresenta similaridade ao apresentado na literatura quando comparados com o cimento Portland.

6.3.3 Distribuição do tamanho de poros

A Tabela 15 apresenta o resultado do tamanho médio dos raios dos poros fornecida pelo código Matlab para cada formulação antes da adição dos agregados. De acordo com estes valores, nota-se que as pastas do material álcali-ativado produzido à base de CBCA apresentam baixa porosidade e tamanho médio dos raios dos poros entre 32 e 36 µm. Este resultado corrobora com os valores de resistência à compressão apresentado em estudo anterior (FRANÇA *et al.*, 2023) e reafirma a relação inversamente proporcional entre porosidade e resistência.

Tabela 15 - Tamanho médio dos raios dos poros

Ms	Tamanho médio dos raios dos poros (μm)
0.43	36.8165
0.84	32.1351
1.22	32.0555
1.34	34.5225

Analisando a distribuição do tamanho dos raios em cada amostra, Figura 32, percebe-se que o material apresenta predominantemente raios de poros inferiores a 15 μm, sendo a pasta Ms=1.22 aquela que apresenta maior teor de poros nesta dimensão e a pasta Ms=1.34 aquela que apresenta menor teor.

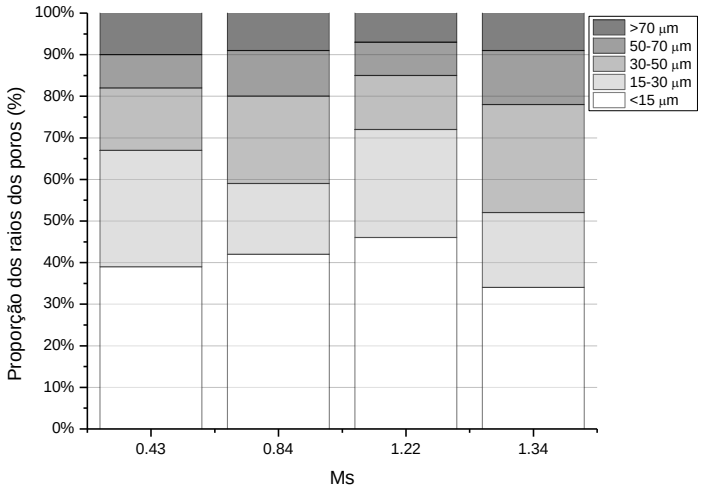


Figura 32 - Proporção dos raios dos poros das pastas

Além disso, pode-se verificar que a adição de agregados não influencia no comportamento à durabilidade das pastas Ms=0.84, 1.22 e 1,34. Nestes materiais percebe-se que a durabilidade das argamassas é diretamente influenciada pela porosidade das pastas, uma vez que tanto maior a porosidade destas pastas maior a susceptibilidade aos agentes agressivos das argamassas (AMRAN, Mugahed *et al.*, 2021). Já para a pasta Ms=0.43, esta relação entre durabilidade e porosidade não foi observada. Isto pode ser associado ao maior teor de sódio na pasta que favorece a trabalhabilidade do material (MUSADDIQ LASKAR; TALUKDAR, 2017). Diante disso, a adição de agregados nesta formulação favoreceu a maior densificação da estrutura compósita, o que melhorou seu desempenho quanto a durabilidade.

6.4 Discussão

6.4.1 Resistência ao ataque ácido e distribuição do tamanho de poros

Neste estudo, o comportamento de geopolímeros à base de CBCA sob ataque de ácido sulfúrico foi investigado. Para tanto, os geopolímeros foram expostos a condições altamente agressivas pela imersão de amostras de argamassa em solução de H_2SO_4 por 7 dias. Todas as formulações, Ms = 0.43, 0.84, 1.22 e 1.34, apresentam um ganho de massa de 0.80%, 1.60%, 3.74% e 3.83%, respectivamente como pode ser visto na Figura 25, que foi associado à absorção da solução de H_2SO_4 por a matriz geopolimérica (SOROKA, 1979). Esses aumentos de massa atribuídos à absorção da solução ácida já foram relatados na literatura (ATTIOGBE; RIZKALLA, 1988; SURESH; PARTHA; SOMNATH, 2009; THOKCHOM, 2014). Além disso, o tamanho médio dos raios dos poros das pastas não está diretamente associado ao ganho de massa das argamassas em todos os materiais, pois o maior tamanho médio dos raios dos poros (36,8165 µm) está relacionado ao menor ganho de massa (0,8%). Este comportamento pode ser explicado pela deposição de íons na superfície da matriz formando uma camada compacta, como visto na Figura 26b, que reduz a absorção de solução neste material.

Ao mesmo tempo, as formulações de argamassa com Ms = 0.43, 0.84 e 1.22 apresentaram um aumento na resistência à compressão, enquanto Ms = 1.34 apresentou uma redução na resistência à compressão após a imersão em solução ácida, como pode ser visto na Figura 25. Esse comportamento pode ser atribuído a diferença na razão SiO_2/Na_2O das formulações. Nas menores proporções de SiO_2/Na_2O houve maior retenção de resistência à compressão devido ao mecanismo de lixiviação e deposição de sulfatos na superfície da amostra, que forma uma camada de íons precipitados na matriz (AIKEN *et al.*, 2021; VAFAEI *et al.*, 2021), como pode ser visto nas Figuras 26b e 27b, contribuindo para o fortalecimento da argamassa e aumento da resistência à compressão. Por outro lado, em uma relação SiO_2/Na_2O maior (Ms=1.34), a resistência à compressão diminuiu após o ataque ácido. Isso pode ser atribuído à deterioração da matriz através da quebra de ligações dos produtos geopoliméricos (Figura 29b), o que contribui para a redução da resistência à compressão (BAKHAREV, T., 2005b). Este resultado sugere que as argamassas produzidas exclusivamente com CBCA como precursor são menos suscetíveis a ataques de ácido sulfúrico do que estudos anteriores de outros precursores (DIAZ CASELLES *et al.*, 2023; ÖZCAN; KARAKOÇ, 2019; QU

et al., 2021; WEI, Mingli *et al.*, 2022), especialmente para formulações com menores relações SiO_2/Na_2O.

6.4.2 Reação álcali-sílica e distribuição do tamanho de poros

O comportamento da argamassa geopolímerica à base de CBCA à reação álcali-sílica acelerada também foi investigado. Para tanto, os geopolímeros foram expostos a dois tanques: solução de hidróxido de sódio na concentração de 1mol/L e água, ambos a 80°C. Os resultados indicaram que os geopolímeros baseados apenas em CBCA apresentam expansão acima do limite crítico definido pelas normas brasileiras e estadunidenses. Este comportamento já é mostrado na literatura para geopolímeros à base de escória de alto-forno (ANGULO-RAMÍREZ; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MEDEIROS, 2018; SHI, Zhenguo *et al.*, 2015). Para minimizar a expansão, parte da escória foi substituída por cinzas volantes com baixo teor de cálcio e metacaulim, indicando que o teor ótimo de substituição é de 70% de metacaulim e 30% de cinzas volantes com baixo teor de cálcio (SHI, Zhenguo; SHI; ZHANG; *et al.*, 2018). A mistura de precursores com diferentes composições químicas também pode ser uma solução para a expansibilidade do geopolímero à base de CBCA para ser avaliada em estudos posteriores.

Além disso, entre os tanques, as argamassas apresentam maior expansão no tanque de NaOH, pois há mais álcalis neste ambiente, o que favorece a expansão das argamassas (DE GRAZIA *et al.*, 2021; DUPUIS; PELLENQ, 2022; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PUERTAS, 2002; WANG, Wei; NOGUCHI; MARUYAMA, 2022). Em relação às formulações de argamassa, aquelas com maior teor de sílica apresentam expansão significativa em ambos os tanques (AL-OTAIBI, 2008; DUXSON, P. *et al.*, 2007; DUXSON, Peter *et al.*, 2005a; TÄNZER; JIN; STEPHAN, 2017). Em relação ao tamanho dos raios dos poros, a distribuição do tamanho dos poros não é um fator crucial para a expansibilidade, pois o maior tamanho médio de poro (36,8165µm) apresenta menor expansibilidade em ambos os tanques, -0.17% para o tanque de H_2O e 1.34% para o tanque de NaOH. Portanto, em relação à reação álcali-sílica, a composição química da matriz e da solução do tanque são mais relevantes para a expansibilidade do que a distribuição do tamanho dos poros.

6.4.3 Distribuição do tamanho de poros e a susceptibilidade ao ataque ácido e reação álcali-sílica

A distribuição do tamanho de poros das pastas antes da imersão do material em ambiente agressivo foi analisada por meio do tratamento de imagens em código Matlab. A saída do programa fornece o raio médio dos poros das pastas e verifica-se que a susceptibilidade das argamassas aos agentes agressivos não está diretamente associada com a distribuição do tamanho dos poros das pastas. Em relação ao ataque ácido, a formulação com Ms = 0.43 apresenta o maior tamanho médio de poro (36,8165µm); no entanto, apresenta o menor ganho de massa e a maior retenção resistência à compressão. Isso pode ser atribuído à deposição de íons na superfície da matriz, formando uma camada compacta nesta argamassa. Nas outras formulações (Ms = 0.84, 1.22 e 1.34) pode ser observada uma relação direta entre o tamanho médio dos raios dos poros e o desempenho do ataque ácido (AMRAN, Mugahed *et al.*, 2021), pois com o aumento do tamanho dos raios dos poros (32.0555 µm para 34.5225 µm) há também um aumento do ganho de massa e diminuição da resistência à compressão. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da porosidade, o que aumenta a entrada de agentes agressivos na matriz do geopolímero e, consequentemente, reduz a resistência química do material (DEB; SARKER; BARBHUIYA, 2016).

Em relação à expansão álcali-sílica, a argamassa (Ms = 0.43) com maior tamanho médio de raio de poro (36,8165µm) apresenta a menor expansão em ambos os tanques. As demais argamassas que exibiram tamanho médio dos raios dos poros entre 32.0555 µm e 34.5225 µm apresentaram um aumento de expansão que também pode estar associado ao aumento do tamanho médio dos raios dos poros das pastas, principalmente no tanque de H_2O (0.42% e 0.84%, respectivamente). No entanto, essa expansão está predominantemente ligada à composição química das argamassas e da solução do tanque em que as argamassas estão imersas, pois a formulação de pasta Ms=1.22 que apresenta o menor tamanho médio de raios de poros (32.0555 µm) apresenta a maior expansão (2.14%) no tanque de NaOH.

6.5 Conclusão

Este estudo investigou a resistência ao ataque do ácido sulfúrico e a expansibilidade álcali-sílica de materiais álcali-ativados produzidos exclusivamente por CBCA como precursor. Amostras com Ms (SiO_2/Na_2O) de 1.34, 1.22, 0.84 e 0.43 foram testados após cura por 28 dias. No ensaio de ataque ácido, as amostras foram imersas em solução

de ácido sulfúrico a 5% por 7 dias, e notou-se aumento de massa em todas as formulações devido a absorção da solução. Além disso, também foi notado um aumento na resistência à compressão após o teste ácido, principalmente nas amostras com menores relações SiO_2/Na_2O (0.84, 1.22 e 1.34). Essa tendência de aumento pode estar relacionada ao mecanismo de lixiviação e deposição de sulfatos na superfície da amostra. Por outro lado, a formulação com a maior relação SiO_2/Na_2O (1.34), ou seja, alto teor de Si, apresentou redução no desempenho mecânico, podendo estar associada à despolimerização dos produtos geopoliméricos.

Em relação ao teste de reação álcali-sílica, conclui-se que a metodologia do teste estabelecida pelas normas brasileira (NBR 15577-4) e americana (ASTM C1260) não é viável para avaliação de materiais álcali-ativados produzidos utilizando CBCA como precursor único e teor de matéria orgânica igual a 20%. O alto teor de matéria orgânica associado ao alto teor de silício presente nas cinzas leva a reações de geopolimerização mais lentas, dificultando a consolidação da matriz nas primeiras horas. Portanto, um período de cura mais longo ou uma cura térmica é recomendado para posterior imersão das matrizes álcali-ativadas em tanques termorreguladores para avaliar a expansibilidade deste material.

Além disso, as argamassas apresentam maior expansão no tanque de NaOH, pois neste ambiente há maior disponibilidade de álcalis o que favorece a expansão das argamassas. Em relação à composição química das argamassas, o alto teor de sílica foi associado à maior expansão. As argamassas de cimento apresentam a menor expansibilidade em ambos os tanques devido ao menor teor de sódio neste material.

Em relação ao tamanho dos poros, avaliou-se a distribuição do tamanho médio do raio dos poros das pastas para verificar a suscetibilidade das argamassas a agentes agressivos. Em relação ao ataque ácido, o comportamento das argamassas está diretamente relacionado ao tamanho médio dos raios de poros das pastas álcali-ativadas com Ms = 0.84, 1.22 e 1.34, pois o aumento do tamanho médio dos raios dos poros dessas pastas implica em menor desempenho das resistência ácida. No entanto, a formulação Ms = 0.43 apresenta o maior tamanho médio de raio de poro da pasta e o melhor desempenho em um ataque ácido. Sobre a reação álcali-sílica, a distribuição do tamanho dos poros pode influenciar as argamassas de expansão. Entretanto, esta propriedade está predominantemente ligada à composição química das argamassas e à solução do tanque em que as argamassas são imersas.

7 Conclusões

O presente trabalho buscou avaliar a viabilidade técnica da produção de uma matriz álcali-ativada utilizando como precursor, exclusivamente, a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). A viabilidade técnica foi avaliada por meio de testes de reatividade, análise das propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade.

Em relação à reatividade, conclui-se que a CBCA é um precursor viável para ativação alcalina, uma vez que possui as características físicas e químicas necessárias. Além disso, as pastas álcali-ativadas a base de CBCA apresentam ligações químicas características dos produtos de geopolimerização dos precursores tradicionais como escória de alto forno e metacaulim.

Quanto à cinética das reações de geopolimerização da CBCA, conclui-se que inicialmente a reação é governada pelo mecanismo de nucleação e crescimento de grãos. Entretanto, com o passar do tempo às reações passam a se basear no mecanismo de difusão.

Em relação às propriedades físicas e mecânicas da matriz álcali-ativada a base de CBCA, notou-se que ambas estão diretamente relacionadas. Quando maior a resistência à compressão, maior a densidade aparente e menor o índice de vazios do material. Além disso, concluiu-se que essas propriedades estão relacionadas com o teor de álcalis e silicato utilizado na ativação. O menor teor de Na_2O tende a dificultar a dissolução do precursor e o maior teor de SiO_2 tende a diminuir a trabalhabilidade das pastas, aumentando a porosidade e diminuindo a resistência à compressão das pastas à base de CBCA. Ao mesmo tempo, maiores teores de Na_2O tendem a provocar eflorescências, e menores teores de SiO_2 tendem a reduzir a formação de cadeias de geopolímeros, aumentando também a porosidade e diminuindo a resistência à compressão das pastas à base de CBCA. Portanto, proporções SiO_2/Na_2O em torno de 1,0 são o ponto ótimo para pastas álcali-ativadas à base de CBCA.

Quanto à durabilidade, a resistência ao ataque ácido e a resistência à expansão álcali-sílica foram avaliadas. A resistência ao ataque ácido das matrizes álcali-ativadas à base de CBCA foi analisada utilizando-se ácido sulfúrico e observou um aumento de massa em todas as formulações após 7 dias de imersão. Este aumento de massa pode ser associado à absorção de solução pelo material geopolimérico bem como a não deterioração da matriz após o ataque. Além disso, a maioria das formulações testadas

apresentou um aumento da resistência à compressão após a imersão em ácido. Essa tendência de aumento pode estar relacionada à formação de produtos estáveis durante a imersão em ácido sulfúrico, e também ao mecanismo de lixiviação e deposição de sulfatos na superfície da amostra.

Já em relação à reação álcali-sílica das matrizes álcali-ativadas à base de CBCA, pode-se notar que este material não se enquadra na metodologia tradicional proposta por normas estadunidenses e brasileiras, uma vez que o alto teor de matéria orgânica associado ao alto teor de silício presente nas cinzas leva a reações de geopolimerização mais lentas, dificultando a consolidação da matriz nas primeiras horas. Portanto, um período de cura mais longo ou uma cura térmica são recomendados para posterior imersão das matrizes álcali-ativadas em tanques termorreguladores para avaliar a expansibilidade deste material.

Além disso, verificou-se que a susceptibilidade das argamassas aos agentes agressivos está diretamente associada ao refinamento do tamanho dos raios dos poros das pastas quando a formulação apresenta alto teor de silício em sua solução ativadora. Em baixas concentrações de silício e altos teores de sódio, a trabalhabilidade do material é favorecida e a incorporação de agregados auxilia na redução da porosidade o que melhora o desempenho de durabilidade do material.

Diante do exposto, conclui-se por fim que a CBCA é um precursor viável para produção de matrizes álcali-ativadas. Entretanto, mais testes em relação à durabilidade do material ainda são necessários para o conhecimento do desempenho do material em outras situações adversas.

8 Referências

ABDEL-GAWWAD, Hamdy A.; RASHAD, Alaa M.; HEIKAL, Mohamed. Sustainable utilization of pretreated concrete waste in the production of one-part alkali-activated cement. **Journal of Cleaner Production**, vol. 232, p. 318–328, Set. 2019. DOI 10.1016/j.jclepro.2019.05.356. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619318980.

ABDOLLAHNEJAD, Z.; MASTALI, M.; FALAH, M.; SHAAD, K. Mohammad; LUUKKONEN, T.; ILLIKAINEN, M. Durability of the Reinforced One-Part Alkali-Activated Slag Mortars with Different Fibers. **Waste and Biomass Valorization**, vol. 12, n. 1, p. 487–501, 10 Jan. 2021. DOI 10.1007/s12649-020-00958-x. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s12649-020-00958-x.

ADEWUMI, Adeshina Adewale; ARIFFIN, Mohd Azreen Mohd; YUSUF, Moruf Olalekan; MASLEHUDDIN, Mohammed; ISMAIL, Mohammad. Effect of sodium hydroxide concentration on strength and microstructure of alkali-activated natural pozzolan and limestone powder mortar. **Construction and Building Materials**, vol. 271, p. 121530, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121530. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121530.

AFNOR. NF P 18-513. **Pozzolanic addition for concrete - Metakaolin - Definitions, Specifications and Conformity Criteria**, France., 2012. .

AGUIRRE-GUERRERO, Ana María; ROBAYO-SALAZAR, Rafael Andrés; DE GUTIÉRREZ, Ruby Mejía. A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion. **Applied Clay Science**, vol. 135, p. 437–446, 2017. DOI 10.1016/j.clay.2016.10.029. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029.

AHMAD ZAIDI, Fakhryna Hannanee; AHMAD, Romisuhani; AL BAKRI ABDULLAH, Mohd Mustafa; ABD RAHIM, Shayfull Zamree; YAHYA, Zarina; LI, Long Yuan; EDIATI, Ratna. Geopolymer as underwater concreting material: A review. **Construction and Building Materials**, vol. 291, p. 123276, Jul. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123276. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061821010369.

AIKEN, Timothy A.; KWASNY, Jacek; SHA, Wei; SOUTSOS, Marios N. Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack. **Cement and Concrete Research**, vol. 111, n. April, p. 23–40, 2018. DOI 10.1016/j.cemconres.2018.06.011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.011.

AIKEN, Timothy A.; KWASNY, Jacek; SHA, Wei; SOUTSOS, Marios N.; YE, Jiayuan; ZHANG, Wensheng; SHI, Di; ZHANG, Su Lei; QI, Xiao Qiang; GUO, Si Yao; REN, Jie; CHEN, Ji Chou; CHI, Bo; WANG, Xu Chun; TAHMASEBI YAMCHELOU, Morteza; LAW, David; BRKLJAČA, Robert; GUNASEKARA, Chamila; LI, Jie; … KAUR, Manpreet. Effects of initial SiO2/Al2O3 molar ratio and slag on fly ash-based ambient cured geopolymer properties. **Construction and Building Materials**, vol. 277, n. December 2016, p. 188–192, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123367. Disponível em:

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.200.

AKBAR, Arslan; FAROOQ, Furqan; SHAFIQUE, Muhammad; ASLAM, Fahid; ALYOUSEF, Rayed; ALABDULJABBAR, Hisham. Sugarcane bagasse ash-based engineered geopolymer mortar incorporating propylene fibers. **Journal of Building Engineering**, vol. 33, p. 101492, Jan. 2021. DOI 10.1016/j.jobe.2020.101492. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710219328311.

AL-MAJIDI, Mohammed Haloob; LAMPROPOULOS, Andreas; CUNDY, Andrew B. Steel fibre reinforced geopolymer concrete (SFRGC) with improved microstructure and enhanced fibre-matrix interfacial properties. **Construction and Building Materials**, vol. 139, p. 286–307, 2017a. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.045. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.045.

AL-MAJIDI, Mohammed Haloob; LAMPROPOULOS, Andreas; CUNDY, Andrew B. Tensile properties of a novel fibre reinforced geopolymer composite with enhanced strain hardening characteristics. **Composite Structures**, vol. 168, p. 402–427, 2017b. DOI 10.1016/j.compstruct.2017.01.085. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.085.

AL-OTAIBI, Saud. Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass. **Construction and Building Materials**, vol. 22, n. 10, p. 2059–2067, Out. 2008. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2007.07.023. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006180700205X.

ALDEA, Corina-Maria; YOUNG, Francis; WANG, Kejin; SHAH, Surendra P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. **Cement and Concrete Research**, vol. 30, n. 3, p. 465–472, Mar. 2000. DOI 10.1016/S0008-8846(00)00200-3. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600002003.

ALLAHVERDI, Ali; SKVÁRA, FRANTISEK. NITRIC ACID ATTACK ON HARDENED PASTE OF GEOPOLYMERIC CEMENTS - Part 1. **Ceramics Silikaty**, vol. 45, n. 3, p. 143–149, 2001. Disponível em: https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2001/Allahverdi_CS_2001_0000.pdf.

AMRAN, Mugahed; AL-FAKIH, Amin; CHU, S.H.; FEDIUK, Roman; HARUNA, Sani; AZEVEDO, Afonso; VATIN, Nikolai. Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review. **Case Studies in Construction Materials**, vol. 15, p. e00661, Dez. 2021. DOI 10.1016/j.cscm.2021.e00661. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214509521001765.

AMRAN, Mugahed; DEBBARMA, Solomon; OZBAKKALOGLU, Togay. Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: A critical review of the long-term durability properties. **Construction and Building Materials**, vol. 270, p. 121857, Fev. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121857. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121857.

AMRAN, Y. H.Mugahed; ALYOUSEF, Rayed; ALABDULJABBAR, Hisham; EL-ZEADANI, Mohamed. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 251, p. 119679, 2020. DOI

10.1016/j.jclepro.2019.119679. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119679.

ANGULO-RAMÍREZ, Daniela Eugenia; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, Ruby; MEDEIROS, Marcelo. Alkali-activated Portland blast furnace slag cement mortars: Performance to alkali-aggregate reaction. **Construction and Building Materials**, vol. 179, p. 49–56, 2018. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.183.

ANSARI, Anees A; PARCHUR, Abdul K.; LABIS, Joselito P.; SHAR, Muhammad Ali; KHAN, Aslam. Highly hydrophilic CaF2:Yb/Er upconversion nanoparticles: Structural, morphological, and optical properties. **Journal of Fluorine Chemistry**, vol. 247, p. 109820, Jul. 2021. DOI 10.1016/j.jfluchem.2021.109820. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113921000981.

ARIFFIN, M.A.M.; BHUTTA, M.A.R.; HUSSIN, M.W.; MOHD TAHIR, M.; AZIAH, Nor. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 43, p. 80–86, Jun. 2013. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.018. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813000822.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12653. **Materiais Pozolânicos – Requisitos**, Rio de Janeiro., 2014a. .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, (ABNT). NBR 15577-4. **Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**, Rio de Janeiro., 2018. .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15577-4 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro: [*s. n.*], 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 15895. **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado**, Rio de Janeiro., 2010. .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 5752. **Materiais pozolânicos-determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**, Rio de Janeiro., 2014b. .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7214. **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**, Rio de Janeiro., 2015. .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7215. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**, Rio de Janeiro, , p. 12, 2019. .

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

ASTM. ASTM C1260. **Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**, West Conshohocken, Philadelphia, United States

of America., , p. 1–5, 2021a. https://doi.org/10.1520/C1260-14.2.

ASTM. ASTM C227. **Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)**, , p. 1–5, 2003. https://doi.org/10.1520/C0227-10.mendations.

ASTM. C1012/C1012M-12. **Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution**, West Conshohocken, Philadelphia, United States of America, 2012. https://doi.org/10.1520/C1012_C1012M-12.

ASTM. C191-08. **Standard Test Methods For Time Of Setting Of Hydraulic Cement By Vicat Needle**, West Conshohocken, Philadelphia, United States of America., 2008. .

ASTM. C230/C230M-21. **Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement**, West Conshohocken, Philadelphia, United States of America., 2021b. https://doi.org/10.1520/C0230_C0230M-21.

ASTM. C311/C311M-18. **Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete**, West Conshohocken, Philadelphia, United States of America., 2018. .

ASTM. C618-19. **Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete**, West Conshohocken, Philadelphia, United States of America., 2019. .

ATTIOGBE, Emmanuel; RIZKALLA, Sami. Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack. **ACI Materials Journal**, vol. 85, n. 6, 1988. DOI 10.14359/2210. Disponível em: http://www.concrete.org/Publications/ACIMaterialsJournal/ACIJournalSearch.aspx?m=details&ID=2210.

AWOYERA, Paul; ADESINA, Adeyemi. Durability Properties of Alkali Activated Slag Composites: Short Overview. **Silicon**, vol. 12, n. 4, p. 987–996, 2020. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00199-1.

AZEVEDO, A.R.G.; VIEIRA, C.M.F.; FERREIRA, W.M.; FARIA, K.C.P.; PEDROTI, L.G.; MENDES, B.C. Potential use of ceramic waste as precursor in the geopolymerization reaction for the production of ceramic roof tiles. **Journal of Building Engineering**, vol. 29, p. 101156, Mai. 2020. DOI 10.1016/j.jobe.2019.101156. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710219320200.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, Manu. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, vol. 56, p. 32–45, Fev. 2015. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.002. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514002042.

BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n. 6, p. 1233–1246, 2005a. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.002.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n. 4, p. 658–670, Abr. 2005b. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.06.005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604002595.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 29, n. 10, p. 1619–1625, 1999. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00143-X.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 32, n. 2, p. 211–216, 2002. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00659-7.

BAKHAREV, T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. vol. 36, p. 1134–1147, 2006. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.022.

BAKHAREV, Tanya; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y-B. Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali–aggregate reaction. **Cement and Concrete Research**, vol. 31, n. 2, p. 331–334, Fev. 2001. DOI 10.1016/S0008-8846(00)00483-X. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460000483X.

BAKHAREV, Tatiana; SANJAYAN, Jay Gnananandan; CHENG, Yi Bing. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 29, n. 1, p. 113–120, 1999. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00170-7.

BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. Self-cleaning applications of TiO2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 176–177, p. 396–428, 2015. DOI 10.1016/j.apcatb.2015.03.058. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058.

BARBOSA, W.; RAMALHO, R. D.Paula; PORTELLA, K.F. Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste: Hydration kinetics and rheological behaviour. **Construction and Building Materials**, vol. 184, p. 304–310, Set. 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.235. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.235.

BARRETO, Igor Alexandre Rocha; COSTA, Marcondes Lima da. Use of the clayey cover of bauxite deposits of the Amazon region for geopolymer synthesis and its application in red ceramics. **Construction and Building Materials**, vol. 300, p. 124318, Set. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.124318. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061821020778.

BAŠČAREVĆ, Z. The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. [*S. l.*]: Elsevier, 2015. p. 373–396. DOI 10.1533/9781782422884.3.373. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500149.

BASHEER, Lulu; KROPP, Joerg; CLELAND, David J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. **Construction and Building Materials**, vol. 15, n. 2–3, p. 93–103, Mar. 2001. DOI 10.1016/S0950-0618(00)00058-

1. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061800000581.

BEDDOE, Robin E.; DORNER, Horst W. Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n. 12, p. 2333–2339, 2005. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.002.

BERNAL, Susan A. Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials. **Construction and Building Materials**, vol. 98, p. 217–226, 2015. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.013.

BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; BRICE, David G.; KILCULLEN, Adam; DUXSON, Peter; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. **Cement and Concrete Research**, vol. 42, n. 10, p. 1317–1326, 2012. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002.

BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, Ruby; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 48, n. 3, p. 653–669, 2014. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0289-4.

BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; ROSE, Volker; MEJÍA DE GUTIERREZ, Ruby. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cement and Concrete Composites**, vol. 33, n. 1, p. 46–54, Jan. 2011. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510001344.

BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; WALKLEY, Brant; SAN NICOLAS, Rackel; GEHMAN, John D.; BRICE, David G.; KILCULLEN, Adam R.; DUXSON, Peter; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, vol. 53, p. 127–144, 2013. DOI 10.1016/j.cemconres.2013.06.007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007.

BERNAL, Susan A.; SAN NICOLAS, Rackel; MYERS, Rupert J.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, Ruby; PUERTAS, Francisca; VAN DEVENTER, Jannie S.J.; PROVIS, John L. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, vol. 57, p. 33–43, 2014. DOI 10.1016/j.cemconres.2013.12.003. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.003.

BERNAL, Susan A.; SAN NICOLAS, Rackel; PROVIS, John L.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, Ruby; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 47, n. 4, p. 693–707, 2014. https://doi.org/10.1617/s11527-013-0089-2.

BERNAL, Susan A; RODRÍGUEZ, Erich D; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, Ruby;

PROVIS, John L. Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, vol. 1, n. 3, p. 138–151, Set. 2012. DOI 10.1080/21650373.2012.747235. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21650373.2012.747235.

BERRIEL, S Sánchez; FAVIER, Aurélie; DOMÍNGUEZ, E Rosa; MACHADO, I R Sánchez; HEIERLI, Urs; SCRIVENER, Karen; HERNÁNDEZ, F Martirena; HABERT, Guillaume. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of cleaner Production**, vol. 124, p. 361–369, 2016. .

BEZERRA, Augusto Cesar da Silva; FRANÇA, Sâmara; MAGALHÃES, Luciano Fernandes de; CARVALHO, Maria Cristina Ramos de. Alkaline activation of high-calcium ash and iron ore tailings and their recycling potential in building materials. **Ambiente Construído**, vol. 19, n. 3, p. 99–112, Set. 2019. DOI 10.1590/s1678-86212019000300327. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-86212019000300099&tlng=en.

BILIM, Cahit; KARAHAN, Okan; ATIŞ, Cengiz Duran; İLKENTAPAR, Serhan. Effects of chemical admixtures and curing conditions on some properties of alkali-activated cementless slag mixtures. **KSCE Journal of Civil Engineering**, vol. 19, n. 3, p. 733–741, 12 Mar. 2015. DOI 10.1007/s12205-015-0629-0. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s12205-015-0629-0.

BONDAR, Dali; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, Neil B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, vol. 33, n. 2, p. 251–260, 2011. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021.

BRANDT, Andrzej M. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. **Composite Structures**, vol. 86, n. 1–3, p. 3–9, Nov. 2008. DOI 10.1016/j.compstruct.2008.03.006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822308000597.

BREITENBÜCHER, Rolf; MESCHKE, Günther; SONG, Fanbing; ZHAN, Yijian. Experimental, analytical and numerical analysis of the pullout behaviour of steel fibres considering different fibre types, inclinations and concrete strengths. **Structural Concrete**, vol. 15, n. 2, p. 126–135, Jun. 2014. DOI 10.1002/suco.201300058. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/suco.201300058.

BULTEEL, D.; RAFAÏ, N.; DEGRUGILLIERS, P.; GARCIA-DIAZ, E. Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction. **Materials Characterization**, vol. 53, n. 2–4, p. 141–154, 2004. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.08.004.

BURUBERRI, L.H.; TOBALDI, D.M.; CAETANO, A.; SEABRA, M.P.; LABRINCHA, J.A. Evaluation of reactive Si and Al amounts in various geopolymer precursors by a simple method. **Journal of Building Engineering**, vol. 22, p. 48–55, Mar. 2019. DOI 10.1016/j.jobe.2018.11.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710218307447.

CAI, Jingming; LI, Xiaopeng; TAN, Jiawei; VANDEVYVERE, Brecht. Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer. **Journal of Building Engineering**, , p. 101307, 2020. .

CAIJUN, Shi; YINYU, Li. Investigation on some factors affecting the characteristics of alkali-phosphorus slag cement. **Cement and Concrete Research**, vol. 19, n. 4, p. 527–533, 1989. https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90004-5.

CAMPOS TEIXEIRA, André Henrique; SOARES JUNIOR, Paulo Roberto Ribeiro; SILVA, Thiago Henrique; BARRETO, Richard Rodrigues; SILVA BEZERRA, Augusto Cesar da. Low-Carbon Concrete Based on Binary Biomass Ash–Silica Fume Binder to Produce Eco-Friendly Paving Blocks. **Materials**, Switzerland, vol. 13, n. 7, p. 1534, 27 Mar. 2020. DOI 10.3390/ma13071534. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/7/1534.

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/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO2/K2O alkali-activated binders. **Fuel**, vol. 174, p. 307–316, Jun. 2016. DOI 10.1016/j.fuel.2016.02.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116001411.

CASTALDELLI, Vinícius N.; AKASAKI, Jorge L.; MELGES, José L.P.; TASHIMA, Mauro M.; SORIANO, Lourdes; BORRACHERO, María V.; MONZÓ, José; PAYÁ, Jordi; CASTALDELLI, Vinícius N.; MONZÓ, José; TASHIMA, Mauro M.; AKASAKI, Jorge L.; SORIANO, Lourdes; PAYÁ, Jordi. Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials. **Materials**, Switzerland, vol. 6, n. 8, p. 3108–3127, 25 Jul. 2013. DOI 10.3390/ma6083108. Disponível em: http://www.mdpi.com/1996-1944/6/8/3108.

CHANCEY, Ryan T.; STUTZMAN, Paul; JUENGER, Maria C.G.; FOWLER, David W. Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. **Cement and Concrete Research**, vol. 40, n. 1, p. 146–156, 2010. DOI 10.1016/j.cemconres.2009.08.029. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.029.

CHEN, Keyu; WU, Dazhi; XIA, Linling; CAI, Qimao; ZHANG, Zhenying. Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, vol. 279, p. 122496, Abr. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.122496. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122496.

CHEN, Rui; AHMARI, Saeed; ZHANG, Lianyang. Utilization of sweet sorghum fiber to reinforce fly ash-based geopolymer. **Journal of Materials Science**, vol. 49, n. 6, p. 2548–2558, 2014. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7950-0.

CHEN, You Zhi; PU, Xin Cheng; YANG, Chang Hui; DING, Qing Jun. Alkali aggregate reaction in alkali slag cement mortars. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, vol. 17, n. 3, p. 3–6, 2002. https://doi.org/10.1007/bf02838542.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, vol. 16, n. 3, p. 205–210, 2003. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6.

CHI, Maochieh. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, 2012. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.005.

CHI, Maochieh. Effects of modulus ratio and dosage of alkali-activated solution on the properties and micro-structural characteristics of alkali-activated fly ash mortars. **Construction and Building Materials**, vol. 99, p. 128–136, 2015. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.09.029. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.029.

CHI, Maochieh; HUANG, Ran. Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars. **Construction and Building Materials**, 2013. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.003.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; HATANAKA, S.; CAO, T. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 23, n. 3, p. 264–270, 2011. https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000161.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, vol. 29, n. 3, p. 224–229, 2007. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.11.002.

CHINDAPRASIRT, P; CAO, T. Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. [*S. l.*]: Elsevier, 2015. p. 113–131. DOI 10.1533/9781782422884.2.113. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500058.

CHINDAPRASIRT, Prinya; DE SILVA, Pre; SAGOE-CRENTSIL, Kwesi; HANJITSUWAN, Sakonwan. Effect of SiO 2 and Al 2O 3on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. **Journal of Materials Science**, vol. 47, n. 12, p. 4876–4883, 2012. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6353-y.

CHO, Young-Keun; YOO, Sung-Won; JUNG, Sang-Hwa; LEE, Kwang-Myong; KWON, Seung-Jun. Effect of Na2O content, SiO2/Na2O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, vol. 145, p. 253–260, Ago. 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181730644X.

CHOI, Jeong Il; LEE, Bang Yeon; RANADE, Ravi; LI, Victor C.; LEE, Yun. Ultra-high-ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced alkali-activated slag-based composite. **Cement and Concrete Composites**, vol. 70, p. 153–158, 2016. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2016.04.002. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.002.

COLLINS, Frank; SANJAYAN, J. G. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 30, n. 9, p. 1401–1406, 2000. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00327-6.

CORDEIRO, G. C.; BARROSO, T. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Enhancement the Properties of Sugar Cane Bagasse Ash with High Carbon Content by a Controlled Re-calcination Process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, vol. 22, n. 4, p. 1250–1257, 1 Abr. 2018. DOI 10.1007/s12205-017-0881-6. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s12205-017-0881-6.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M.R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, vol. 30, n. 5, p. 410–418, 2008. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001.

CORDEIRO, G.C. C.; TAVARES, L.M. M.; TOLEDO FILHO, R.D. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, vol. 89, p. 269–275, Nov. 2016. DOI 10.1016/j.cemconres.2016.08.020. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020.

CORDEIRO, G.C. C.; TOLEDO FILHO, R.D. D.; FAIRBAIRN, E.M.R. M.R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, vol. 23, n. 10, p. 3301–3303, Out. 2009. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.013. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061809000452.

CORDEIRO, Guilherme C.; KURTIS, Kimberly E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, vol. 97, p. 41–49, 2017. DOI 10.1016/j.cemconres.2017.03.008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.008.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DE LA TORRE, A.G. G.; ARANDA, M.A.G. A.G.; PALOMO, A. An XRD study of the effect of the SiO2/Na2O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, vol. 37, n. 5, p. 671–679, Mai. 2007. DOI 10.1016/j.cemconres.2007.01.013. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607000269.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, vol. 89, n. 11, p. 3185–3192, 2010. DOI 10.1016/j.fuel.2010.03.051. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.051.

CYR, M.; IDIR, R.; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Materials Science**, vol. 47, n. 6, p. 2782–2797, 2012. https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2.

CYR, M; POUHET, R. Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. [*S. l.*]: Elsevier, 2015. p. 397–422. DOI 10.1533/9781782422884.3.397. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500150.

DANNER, Tobias; NORDEN, Geir; JUSTNES, Harald. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, vol. 162, p. 391–402, 2018. .

DAVIDOVITS, Joseph. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. 1999. **Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer** [...]. Saint-Quentin: [*s. n.*], 1999. p. 9–39.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry.** [*S. l.*]: Geopolymer Institute, 2005.

DE GRAZIA, M.T.; GOSHAYESHI, N.; GORGA, R.; SANCHEZ, L.F.M.; SANTOS, A.C.; SOUZA, D.J. Comprehensive semi-empirical approach to describe alkali aggregate reaction (AAR) induced expansion in the laboratory. **Journal of Building Engineering**, vol. 40, p. 102298, Ago. 2021. DOI 10.1016/j.jobe.2021.102298. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710221001546.

DE MORAES, João Claudio Bassan; TASHIMA, Mauro Mitsuuchi; MELGES, José Luiz Pinheiro; AKASAKI, Jorge Luís; MONZÓ, José; BORRACHERO, Maria Victoria; SORIANO, Lourdes; PAYÁ, Jordi. Optimum Use of Sugar Cane Straw Ash in Alkali-Activated Binders Based on Blast Furnace Slag. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 30, n. 6, p. 04018084, 2018. https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002261.

DE VARGAS, Alexandre Silva; DAL MOLIN, Denise C.C.; MASUERO, Ângela B.; VILELA, Antônio C.F.; CASTRO-GOMES, Joao; GUTIERREZ, Ruby M. Strength development of alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and Ca(OH)2 activators. **Cement and Concrete Composites**, vol. 53, p. 341–349, 2014. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.06.012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.012.

DEB, Partha Sarathi; SARKER, Prabir Kumar; BARBHUIYA, Salim. Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica. **Cement and Concrete Composites**, vol. 72, p. 235–245, Set. 2016. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946516302918.

DEHGHANI, Ayoub; ASLANI, Farhad; GHAEBI PANAH, Neda. Effects of initial SiO2/Al2O3 molar ratio and slag on fly ash-based ambient cured geopolymer properties. **Construction and Building Materials**, vol. 293, p. 123527, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123527. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123527.

DIAZ-LOYA, Ivan; JUENGER, Maria; SERAJ, Saamiya; MINKARA, Rafic. Extending supplementary cementitious material resources: Reclaimed and remediated fly ash and natural pozzolans. **Cement Concrete Composites**, vol. 101, p. 44–51, 2019. .

DIAZ CASELLES, Laura; BALSAMO, Bastien; BENAVENT, Virginie; TRINCAL,

Vincent; LAHALLE, Hugo; PATAPY, Cédric; MONTOUILLOUT, Valérie; CYR, Martin. Behavior of calcined clay based geopolymers under sulfuric acid attack: Meta-illite and metakaolin. **Construction and Building Materials**, vol. 363, n. November 2022, 2023. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129889.

DUAN, Ping; YAN, Chunjie; LUO, Wenjun; ZHOU, Wei. Effects of adding nano-TiO2 on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste. **Construction and Building Materials**, vol. 106, p. 115–125, 2016. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.095. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.095.

DUPUIS, Romain; PELLENQ, Roland J-M. Alkali silica reaction: A view from the nanoscale. **Cement and Concrete Research**, vol. 152, p. 106652, Fev. 2022. DOI 10.1016/j.cemconres.2021.106652. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888462100301X.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.W. W.; LUKEY, G.C. C.; KRIVEN, W.M. M.; VAN DEVENTER, J.S.J. S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 292, n. 1, p. 8–20, Jan. 2007. DOI 10.1016/j.colsurfa.2006.05.044. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775706004493.

DUXSON, Peter; PROVIS, John L.; LUKEY, Grant C.; MALLICOAT, Seth W.; KRIVEN, Waltraud M.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 269, n. 1–3, p. 47–58, 2005a. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.

DUXSON, Peter; PROVIS, John L.; LUKEY, Grant C.; MALLICOAT, Seth W.; KRIVEN, Waltraud M.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 269, n. 1–3, p. 47–58, Nov. 2005b. DOI 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775705004966.

EFNARC, February. Specification and guidelines for self-compacting concrete. **European federation of specialist construction chemicals and concrete system**, 2002. .

FANG, Yonghao; GU, Yamin; KANG, Qiuboa. Effect of fly ash, MgO and curing solution on the chemical shrinkage of alkali-activated slag cement. **Advanced Materials Research**, vol. 168–170, n. 2011, p. 2008–2012, 2011. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.168-170.2008.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; DE LA TORRE, A. G.; PALOMO, A.; LÓPEZ-OLMO, G.; ALONSO, M. M.; ARANDA, M. A.G. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. **Fuel**, vol. 85, n. 5–6, p. 625–634, 2006. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. Durability of

alkali-activated fly ash cementitious materials. **Journal of Materials Science**, vol. 42, n. 9, p. 3055–3065, 2007. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0584-8.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. **Fuel**, vol. 82, n. 18, p. 2259–2265, Dez. 2003. DOI 10.1016/S0016-2361(03)00194-7. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236103001947.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n. 10, p. 1984–1992, 2005. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Chemical durability of geopolymers. **Geopolymers**. [*S. l.*]: Elsevier, 2009. p. 167–193. DOI 10.1533/9781845696382.2.167. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845694494500096.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, vol. 29, n. 8, p. 1313–1321, 1999. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F. alkali-activated slag cements: Kinetic studies. **Cement and Concrete Research**, vol. 27, n. 3, p. 359–368, 1997. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00040-9.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PUERTAS, F. The alkali–silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, vol. 32, n. 7, p. 1019–1024, Jul. 2002. DOI 10.1016/S0008-8846(01)00745-1. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601007451.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana; PUERTAS, Francisca; SOBRADOS, Isabel; SANZ, Jesús. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 86, n. 8, p. 1389–1394, Ago. 2003. DOI 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana María. **Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso**. 2000. 350 f. Universidad Autónoma de Madrid, 2000. Disponível em: http://hdl.handle.net/10486/13323.

FRANÇA, Sâmara; DE MOURA SOLAR SILVA, Marcos Vinicio; RIBEIRO BORGES, Paulo Henrique; DA SILVA BEZERRA, Augusto Cesar. A review on some properties of alkali-activated materials. **Innovative Infrastructure Solutions**, vol. 7, n. 2, 2022. DOI 10.1007/s41062-022-00789-w. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s41062-022-00789-w.

FRANÇA, Sâmara; FERNANDES FIGUEIREDO, Pâmella; NÓBREGA SOUSA, Leila; VINICIO DE MOURA SOLAR SILVA, Marcos; HENRIQUE RIBEIRO BORGES, Paulo; CESAR DA SILVA BEZERRA, Augusto. Reaction mechanisms in geopolymers produced from sugarcane bagasse ash. **Construction and Building**

Materials, vol. 377, p. 131124, Mai. 2023. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2023.131124. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006182300836X.

FRAZÃO, Cristina; CAMÕES, Aires; BARROS, Joaquim; GONÇALVES, Delfina. Durability of steel fiber reinforced self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 80, p. 155–166, 2015. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.061.

FRIEDLINGSTEIN, P; JONES, M W; O'SULLIVAN, M; ANDREW, R M; BAKKER, D C E; HAUCK, J; LE QUÉRÉ, C; PETERS, G P; PETERS, W; PONGRATZ, J; SITCH, S; CANADELL, J G; CIAIS, P; JACKSON, R B; ALIN, S R; ANTHONI, P; BATES, N R; BECKER, M; BELLOUIN, N; … ZENG, J. Global Carbon Budget 2021. **Earth System Science Data Discussions**, vol. 2021, p. 1–191, 2021. DOI 10.5194/essd-2021-386. Disponível em: https://essd.copernicus.org/preprints/essd-2021-386/.

FUNKE, Henrik; GELBRICH, Sandra; KROLL, Lothar. The durability and performance of short fibers for a newly developed alkali-activated binder. **Fibers**, vol. 4, n. 1, p. 1–8, 2016. https://doi.org/10.3390/fib4010011.

GANESAN, N.; ABRAHAM, Ruby; DEEPA RAJ, S. Durability characteristics of steel fibre reinforced geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 93, p. 471–476, Set. 2015. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.014. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815006959.

GAO, Kang; LIN, Kae-Long; WANG, DeYing; HWANG, Chao-Lung; ANH TUAN, Bui Le; SHIU, Hau-Shing; CHENG, Ta-Wui. Effect of nano-SiO2 on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, vol. 48, p. 441–447, Nov. 2013. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.027. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813006417.

GAO, Kang; LIN, Kae-Long; WANG, DeYing; HWANG, Chao-Lung; SHIU, Hau-Shing; CHANG, Yu-Min; CHENG, Ta-Wui. Effects SiO2/Na2O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO2 metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, vol. 53, p. 503–510, Fev. 2014. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813011586.

GARCÍA-DELGADO, C.; CALA, V.; EYMAR, E. Influence of chemical and mineralogical properties of organic amendments on the selection of an adequate analytical procedure for trace elements determination. **Talanta**, vol. 88, p. 375–384, Jan. 2012. DOI 10.1016/j.talanta.2011.11.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914011009611.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PENA, P.; PALOMO, A. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, vol. 40, n. 4, p. 5547–5558, 2014. DOI 10.1016/j.ceramint.2013.10.146. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.146.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D.E. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary

diagram Na2O–CaO–Al2O3–SiO2–H2O. **Cement and Concrete Research**, vol. 41, n. 9, p. 923–931, Set. 2011. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.05.006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461100158X.

GILBERT, R I. Creep and Shrinkage Models for High Strength Concrete – Proposals for Inclusion in AS3600. **Australian Journal of Structural Engineering**, vol. 4, n. 2, p. 95–106, 2002. https://doi.org/10.1080/13287982.2002.11464911.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, vol. 40, n. 7 PART A, p. 8975–8985, 2014. DOI 10.1016/j.ceramint.2014.02.071. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071.

GRANJU, Jean Louis; BALOUCH, Sana Ullah. Corrosion of steel fibre reinforced concrete from the cracks. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n. 3, p. 572–577, 2005. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.032.

GUNASEKARA, Chamila; LAW, David W; SETUNGE, Sujeeva; SANJAYAN, Jay G. Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers. **Construction and Building Materials**, vol. 95, p. 592–599, Out. 2015. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.175. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815301975.

GUO, Weichao; ZHANG, Zhaoyun; BAI, Yanying; ZHAO, Guanqun; SANG, Zhaohu; ZHAO, Qingxin. Development and characterization of a new multi-strength level binder system using soda residue-carbide slag as composite activator. **Construction and Building Materials**, vol. 291, p. 123367, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123367. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123367.

HADI, Muhammad N.S.; FARHAN, Nabeel A.; SHEIKH, M. Neaz. Design of geopolymer concrete with GGBFS at ambient curing condition using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, vol. 140, p. 424–431, 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.131. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.131.

HANJITSUWAN, Sakonwan; HUNPRATUB, Sitchai; THONGBAI, Prasit; MAENSIRI, Santi; SATA, Vanchai; CHINDAPRASIRT, Prinya. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. **Cement and Concrete Composites**, vol. 45, p. 9–14, 2014. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012.

HARDJITO, Djwantoro; WALLAH, Steenie E.; SUMAJOUW, Dody M.J.; RANGAN, B. Vijaya. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. **ACI Materials Journal**, vol. 101, n. 6, p. 467–472, 2004. https://doi.org/10.14359/13485.

HEEDE, Richard. Tracing anthropogenic carbon dioxide and methane emissions to fossil fuel and cement producers, 1854-2010. **Climatic Change**, vol. 122, n. 1–2, p. 229–241, 2014. https://doi.org/10.1007/s10584-013-0986-y.

HOUNSI, Ayi D.; LECOMTE-NANA, Gisèle L.; DJÉTÉLI, Gnandé; BLANCHART,

Philippe. Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process. **Construction and Building Materials**, vol. 42, p. 105–113, 2013. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.069. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.069.

HUANG, Yajun; GONG, Lunlun; PAN, Yuelei; LI, Congcong; ZHOU, Ting; CHENG, Xudong. Facile construction of the aerogel/geopolymer composite with ultra-low thermal conductivity and high mechanical performance. **RSC Advances**, vol. 8, n. 5, p. 2350–2356, 2018. https://doi.org/10.1039/c7ra12041a.

HUNG, Chi Che; CHANG, Jiang Jhy. The influence of mixture variables for the alkali-activated slag concrete on the properties of concrete. **Journal of Marine Science and Technology (Taiwan)**, vol. 21, n. 3, p. 229–237, 2013. https://doi.org/10.6119/JMST-012-0109-4.

İLKENTAPAR, S.; ATIŞ, C. D.; KARAHAN, O.; GÖRÜR AVŞAROĞLU, E. B. Influence of duration of heat curing and extra rest period after heat curing on the strength and transport characteristic of alkali activated class F fly ash geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, vol. 151, p. 363–369, 2017. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.041.

INSTITUTION, British Standards. BS EN 197-1. **Cement. Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements (Incorporating Corrigenda November 2011 and October 2015)**, London, UK, , p. 56, 2011. Disponível em: http://106.38.59.21:8080/userfiles/d46365fdde004ea0a5da5d9701142815/files/teckSolution/2019/10/EN 197-1-2011_3750.pdf.

IRFAN KHAN, M.; KHAN, Hafeez Ullah; AZIZLI, Khairun; SUFIAN, Suriati; MAN, Zakaria; SIYAL, Ahmer Ali; MUHAMMAD, Nawshad; FAIZ UR REHMAN, M. The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. **Applied Clay Science**, vol. 146, p. 152–161, Set. 2017. DOI 10.1016/j.clay.2017.05.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717302132.

ISMAIL, Idawati; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; SAN NICOLAS, Rackel; HAMDAN, Sinin; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, vol. 45, p. 125–135, Jan. 2014. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513001340.

JAIN, Bhupesh; SANCHETI, Gaurav; JAIN, Vaibhav. FTIR analysis of silica fume and iron dust added concrete. **Materials Today: Proceedings**, vol. 60, p. 777–781, 2022. DOI 10.1016/j.matpr.2022.04.131. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785322022684.

JÄMSTORP, Erik; STRØMME, Maria; BREDENBERG, Susanne. Influence of Drug Distribution and Solubility on Release from Geopolymer Pellets—A Finite element Method Study. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 101, n. 5, p. 1803–1810, Mai. 2012. DOI 10.1002/jps.23071. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022354915316117.

JIA, Zijian; YANG, Yuanyuan; YANG, Lingyan; ZHANG, Yamei; SUN, Zhengming. Hydration products, internal relative humidity and drying shrinkage of alkali activated slag mortar with expansion agents. **Construction and Building Materials**, vol. 158, p. 198–207, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.162. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.162.

JIN, Fei; GU, Kai; AL-TABBAA, Abir. Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste. **Cement and Concrete Composites**, vol. 57, p. 8–16, 2015. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.007.

JIN, Lei; HUANG, Guodong; LI, Yongyu; ZHANG, Xingyu; JI, Yongsheng; XU, Zhishan. Positive Influence of Liquid Sodium Silicate on the Setting Time, Polymerization, and Strength Development Mechanism of MSWI Bottom Ash Alkali-Activated Mortars. **Materials**, vol. 14, n. 8, p. 1927, 12 Abr. 2021. DOI 10.3390/ma14081927. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/14/8/1927.

JOHN, Shaise K.; NADIR, Yashida; GIRIJA, K. Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash-slag geopolymer mortar: A review. **Construction and Building Materials**, vol. 280, p. 122443, Abr. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.122443. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122443.

KAMATH, Muralidhar; PRASHANT, Shreelaxmi; KUMAR, Mithesh. Micro-characterisation of alkali activated paste with fly ash-GGBS-metakaolin binder system with ambient setting characteristics. **Construction and Building Materials**, vol. 277, p. 122323, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.122323. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122323.

KANTARCI, Fatih; TÜRKMEN, İbrahim; EKINCI, Enes. Improving elevated temperature performance of geopolymer concrete utilizing nano-silica, micro-silica and styrene-butadiene latex. **Construction and Building Materials**, vol. 286, 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122980.

KAPELUSZNA, Ewa; KOTWICA, Łukasz; RÓŻYCKA, Agnieszka; GOŁEK, Łukasz. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**, vol. 155, p. 643–653, Nov. 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817316926.

KAUR, Kamaldeep; SINGH, Jaspal; KAUR, Manpreet. Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator. **Construction and Building Materials**, vol. 169, p. 188–192, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.200. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.200.

KAZE, Cyriaque Rodrigue; JIOFACK, Séverin Bidias Keumeka; CENGIZ, Özgür; ALOMAYRI, Thamer Salman; ADESINA, Adeyemi; RAHIER, Hubert. Reactivity and mechanical performance of geopolymer binders from metakaolin/meta-halloysite blends. **Construction and Building Materials**, vol. 336, p. 127546, Jun. 2022. DOI

10.1016/j.conbuildmat.2022.127546. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061822012223.

KHERADMAND, M.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; PACHECO-TORGAL, F. Shrinkage Performance of Fly Ash Alkali-activated Cement Based Binder Mortars. **KSCE Journal of Civil Engineering**, vol. 22, n. 5, p. 1854–1864, 2018. https://doi.org/10.1007/s12205-017-1714-3.

KIRSCHNER, Andrea V.; HARMUTH, Harald. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikaty**, vol. 48, n. 3, p. 117–120, 2004. Disponível em: https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2004/Kirschner_CS_2004_0000.pdf.

KOLAWOLE, John Temitope; BABAFEMI, Adewumi John; FANIJO, Ebenezer; CHANDRA PAUL, Suvash; COMBRINCK, Riaan. State-of-the-art review on the use of sugarcane bagasse ash in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, vol. 118, n. September 2020, p. 103975, Abr. 2021. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2021.103975. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103975.

KOMLJENOVIĆ, M.; BAŠČAREVIĆ, Z.; BRADIĆ, V. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 181, n. 1–3, p. 35–42, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.064.

KOMLJENOVIĆ, M.; BAŠČAREVIĆ, Z.; MARJANOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, V. External sulfate attack on alkali-activated slag. **Construction and Building Materials**, vol. 49, p. 31–39, 2013. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.013.

KONG, Daniel L.Y.; SANJAYAN, Jay G.; SAGOE-CRENTSIL, Kwesi. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**, vol. 37, n. 12, p. 1583–1589, 2007. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.021.

KONG, Daniel L Y; SANJAYAN, Jay G. Cement and Concrete Research Effect of elevated temperatures on geopolymer paste , mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 40, n. 2, p. 334–339, 2010. DOI 10.1016/j.cemconres.2009.10.017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.017.

KOVALCHUK, G.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. **Materiales de Construcción**, vol. 58, n. 291, p. 35–52, 2008. https://doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i291.101.

KUENZEL, C.; NEVILLE, T. P.; DONATELLO, S.; VANDEPERRE, L.; BOCCACCINI, A. R.; CHEESEMAN, C. R. Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers. **Applied Clay Science**, vol. 83–84, p. 308–314, 2013. DOI 10.1016/j.clay.2013.08.023. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.023.

KUENZEL, Carsten; VANDEPERRE, Luc J.; DONATELLO, Shane; BOCCACCINI,

Aldo R.; CHEESEMAN, Chris. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 95, n. 10, p. 3270–3277, 2012. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x.

KÜHL, Hans. **Slag cement and process of making the same**. United States: [*s. n.*], 1908.

KUMARAVEL, S. Development of various curing effect of nominal strength Geopolymer concrete. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, vol. 7, n. 1, p. 116–119, 2014. .

LAHOTI, M. **Influence of mix design and tailoring on thermal performance of geopolymers**. 2018. Nanyang Technological University, 2018. DOI 10.32657/10356/73788. Disponível em: http://hdl.handle.net/10356/73788.

LAHOTI, Mukund; TAN, Kang Hai; YANG, En Hua. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. **Construction and Building Materials**, vol. 221, p. 514–526, 2019. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076.

LANCELLOTTI, Isabella; PONZONI, Chiara; BARBIERI, Luisa; LEONELLI, Cristina. Alkali activation processes for incinerator residues management. **Waste Management**, vol. 33, n. 8, p. 1740–1749, 2013. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.04.013.

LARENA, Alicia; PINTO, Gabriel. The effect of surface roughness and crystallinity on the light scattering of polyethylene tubular blown films. **Polymer Engineering & Science**, vol. 33, n. 12, p. 742–747, 1993. https://doi.org/10.1002/pen.760331204.

LASKAR, Sulaem Musaddiq; TALUKDAR, Sudip. Preparation and tests for workability, compressive and bond strength of ultra-fine slag based geopolymer as concrete repairing agent. **Construction and Building Materials**, vol. 154, p. 176–190, 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.187. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.187.

LAW, David W.; ADAM, Andi Arham; MOLYNEAUX, Thomas K.; PATNAIKUNI, Indubhushan; WARDHONO, Arie. Long term durability properties of class F fly ash geopolymer concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 48, n. 3, p. 721–731, 2014. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0268-9.

LI, Chao; SUN, Henghu; LI, Longtu. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 40, n. 9, p. 1341–1349, Set. 2010. DOI 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X.

LI, Ying Lei; ZHAO, Xiao Ling; SINGH RAMAN, R. K.; AL-SAADI, Saad. Thermal and mechanical properties of alkali-activated slag paste, mortar and concrete utilising seawater and sea sand. **Construction and Building Materials**, vol. 159, p. 704–724, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.104. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.104.

LI, Zongjin; ZHANG, Yunsheng; ZHOU, Xiangming. Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 17, n. 6, p. 624–631, Dez. 2005. DOI 10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(624). Disponível em: http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290899-1561%282005%2917%3A6%28624%29.

LIN, Tie-song; JIA, De-chang; HE, Pei-gang; WANG, Mei-rong. Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load. **Journal of Central South University of Technology**, vol. 16, n. 6, p. 881–886, 1 Dez. 2009. DOI 10.1007/s11771-009-0146-8. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11771-009-0146-8.

LIU, Jun; XING, Feng; DONG, Biqin; MA, Hongyan; PAN, Dong. Study on water sorptivity of the surface layer of concrete. **Materials and Structures**, vol. 47, n. 11, p. 1941–1951, 29 Nov. 2014. DOI 10.1617/s11527-013-0162-x. Disponível em: http://link.springer.com/10.1617/s11527-013-0162-x.

LIU, Zhitian; DAI, Mengqin; ZHANG, Yunfei; GAO, Xiang; ZHANG, Qi. Preparation and performances of novel waterborne intumescent fire retardant coatings. **Progress in Organic Coatings**, vol. 95, p. 100–106, 2016. DOI 10.1016/j.porgcoat.2016.02.024. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.024.

LLOYD, Redmond R.; PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 45, n. 1–2, p. 1–14, 2012. https://doi.org/10.1617/s11527-011-9744-7.

LONGHI, Márlon A.; RODRÍGUEZ, Erich D.; WALKLEY, Brant; ZHANG, Zuhua; KIRCHHEIM, Ana Paula. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, vol. 182, n. November 2019, 2020. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107671.

LONGHI, Márlon A.; WALKLEY, Brant; RODRÍGUEZ, Erich D.; KIRCHHEIM, Ana P.; ZHANG, Zuhua; WANG, Hao. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. **Composites Part B: Engineering**, vol. 176, n. July, 2019. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107172.

LONGHI, Márlon A.; ZHANG, Zuhua; RODRÍGUEZ, Erich D.; KIRCHHEIM, Ana Paula; WANG, Hao. Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures: A critical analysis. **Frontiers in Materials**, vol. 6, n. April, p. 1–13, 2019. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00089.

LU, Cuifang; ZHANG, Zuhua; SHI, Caijun; LI, Ning; JIAO, Dengwu; YUAN, Qiang. Rheology of alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Composites**, vol. 121, p. 104061, Ago. 2021. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2021.104061. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894652100130X.

LU, Jian Xin; POON, Chi Sun. Use of waste glass in alkali activated cement mortar.

Construction and Building Materials, vol. 160, p. 399–407, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.080. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.080.

LUHAR, Salmabanu; CHENG, Ta Wui; NICOLAIDES, Demetris; LUHAR, Ismail; PANIAS, Dimitris; SAKKAS, Konstantinos. Valorisation of glass wastes for the development of geopolymer composites – Durability, thermal and microstructural properties: A review. **Construction and Building Materials**, vol. 222, p. 673–687, 2019. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.169. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.169.

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

LYON, Richard E.; BALAGURU, P. N.; FODEN, Andrew; SORATHIA, Usman; DAVIDOVITS, Joseph; DAVIDOVICS, Michel. Fire-resistant Aluminosilicate Composites. **Fire and Materials**, vol. 21, n. 2, p. 67–73, Mar. 1997. DOI 10.1002/(SICI)1099-1018(199703)21:2<67::AID-FAM596>3.0.CO;2-N. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-1018(199703)21:2%3C67::AID-FAM596%3E3.0.CO;2-N.

MA, Chau Khun; AWANG, Abdullah Zawawi; OMAR, Wahid. Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. **Construction and Building Materials**, vol. 186, p. 90–102, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111.

MA, Y.; YE, G. The shrinkage of alkali activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, vol. 68, p. 75–82, 2015. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.024.

MAGALHÃES, L.F.D.; FRANÇA, S.; OLIVEIRA, M.D.S.; PEIXOTO, R.A.F.; BESSA, S.A.L.; BEZERRA, A.C.D.S. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. **Journal of Cleaner Production**, vol. 274, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123260.

MANCINI, A.; LOTHENBACH, B.; GENG, G.; GROLIMUND, D.; SANCHEZ, D. F.; FAKRA, S. C.; DÄHN, R.; WEHRLI, B.; WIELAND, E. Iron speciation in blast furnace slag cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 140, n. September 2020, 2021. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106287.

MARQUES, Luiz. **Capitalismo e colapso ambiental**. 3ª edição. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2018.

MARTINIE, Laetitia; ROSSI, Pierre; ROUSSEL, Nicolas. Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction. **Cement and Concrete Research**, vol. 40, n. 2, p. 226–234, Fev. 2010. DOI 10.1016/j.cemconres.2009.08.032. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609002518.

MASI, Giulia; RICKARD, William D.A.; BIGNOZZI, Maria Chiara; VAN RIESSEN, Arie. The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers. **Composites Part B: Engineering**, vol. 76, p. 218–228, Jul. 2015. DOI 10.1016/j.compositesb.2015.02.023. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836815001092.

MASTALI, M.; DALVAND, A.; SATTARIFARD, A. R.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; ILLIKAINEN, M. Characterization and optimization of hardened properties of self-consolidating concrete incorporating recycled steel, industrial steel, polypropylene and hybrid fibers. **Composites Part B: Engineering**, vol. 151, n. June, p. 186–200, 2018. DOI 10.1016/j.compositesb.2018.06.021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.06.021.

MASTALI, M.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; MOHAMMADI FIROUZ, R.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, vol. 190, p. 533–550, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125.

MASTALI, M.; KINNUNEN, P.; ISOMOISIO, H.; KARHU, M.; ILLIKAINEN, M. Mechanical and acoustic properties of fiber-reinforced alkali-activated slag foam concretes containing lightweight structural aggregates. **Construction and Building Materials**, vol. 187, p. 371–381, 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.228. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.228.

MEEK, Alexandra H.; ELCHALAKANI, Mohamed; BECKETT, Christopher T.S.; DONG, Minhao. Alternative stabilised rammed earth materials incorporating recycled waste and industrial by-products: A study of mechanical properties, flexure and bond strength. **Construction and Building Materials**, vol. 277, p. 122303, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.122303. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122303.

MEHROTRA, S. O.; MASOOD, Irshad. Pozzolanic behaviour of bagasse ash: A derivative of sugar cane distillation, bagasse ash, has properties that might be suitable for use in building materials. **Building Research & Information**, vol. 20, n. 5, p. 299–304, 1992. https://doi.org/10.1080/09613219208727228.

MEHTA, Ankur; ASHISH, Deepankar Kumar. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review. **Journal of Building Engineering**, vol. 29, n. July 2019, p. 100888, 2020. DOI 10.1016/j.jobe.2019.100888. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100888.

MELO NETO, Antonio A.; CINCOTTO, Maria Alba; REPETTE, Wellington. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, vol. 38, n. 4, p. 565–574, 2008. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.002.

MENDES, Júlia Castro; MORO, Taís Kuster; FIGUEIREDO, Aline Santana; SILVA, Keoma Defáveri do Carmo; SILVA, Gabriela Cordeiro; SILVA, Guilherme Jorge Brigolini; PEIXOTO, Ricardo André Fiorotti. Mechanical, rheological and morphological analysis of cement-based composites with a new LAS-based air entraining agent. **Construction and Building Materials**, vol. 145, p. 648–661, Ago. 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.024. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817306736.

MILONJIĆ, Slobodan K.; ČEROVIĆ, Ljiljana S.; ČOKEŠA, Djuro M.; ZEC, Slavica. The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 309, n. 1, p. 155–159, Mai. 2007. DOI 10.1016/j.jcis.2006.12.033. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979706011696.

MORAES, J C B; AKASAKI, J L; MELGES, J L P; MONZO, J; BORRACHERO, M V; SORIANO, L; PAYA, J; TASHIMA, M M. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction & building materials**, vol. 94, p. 670, 2015. .

MORAES, J C B; FONT, A; SORIANO, L; AKASAKI, J L; TASHIMA, M M; MONZO, J; BORRACHERO, M V; PAYA, J. New use of sugar cane straw ash in alkali-activated materials: A silica source for the preparation of the alkaline activator. **Construction & building materials**, vol. 171, p. 611, 2018. .

MORAES, J C B; TASHIMA, M M; AKASAKI, J L; MELGES, J L P; MONZÓ, J; BORRACHERO, M V; SORIANO, L; PAYÁ, J. Increasing the sustainability of alkali-activated binders: The use of sugar cane straw ash (SCSA). **Construction & building materials**, vol. 124, p. 148–154, 2016. .

MORAES, J C B; TASHIMA, M M; AKASAKIA, J L; MELGES, J L P; MONZOB, J; BORRACHERO, M V; SORIANO, L; PAYA, J. Effect of sugar cane straw ash (SCSA) as solid precursor and the alkaline activator composition on alkali-activated binders based on blast furnace slag (BFS). **Construction & building materials**, vol. 144, p. 214, 2017. .

MORSY, M. S.; ALSAYED, S. H.; AL-SALLOUM, Y.; ALMUSALLAM, T. Effect of Sodium Silicate to Sodium Hydroxide Ratios on Strength and Microstructure of Fly Ash Geopolymer Binder. **Arabian Journal for Science and Engineering**, vol. 39, n. 6, p. 4333–4339, 4 Jun. 2014. DOI 10.1007/s13369-014-1093-8. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13369-014-1093-8.

MUSADDIQ LASKAR, Sulaem; TALUKDAR, Sudip. Development of Ultrafine Slag-Based Geopolymer Mortar for Use as Repairing Mortar. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 29, n. 5, p. 04016292, 2017. https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001824.

MYERS, Rupert J.; BERNAL, Susan A.; SAN NICOLAS, Rackel; PROVIS, John L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. **Langmuir**, vol. 29, n. 17, p. 5294–5306, 30 Abr. 2013. DOI 10.1021/la4000473. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la4000473.

NAJAFI KANI, Ebrahim; ALLAHVERDI, Ali; PROVIS, John L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, vol. 34, n. 1, p. 25–33, 2012. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007.

NASAB, G. M.; GOLESTANIFARD, F.; MACKENZIE, K. J.D. The effect of the

SiO2/Na2O ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR and MAS-NMR. **Journal of Ceramic Science and Technology**, vol. 5, n. 3, p. 185–191, 2014. https://doi.org/10.4416/JCST2014-00007.

NATH, Pradip; SARKER, Prabir Kumar. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. **Construction and Building Materials**, vol. 66, p. 163–171, 2014. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080.

NATH, Pradip; SARKER, Prabir Kumar. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Cement and Concrete Composites**, vol. 55, p. 205–214, 2015. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008.

NATH, S. K.; MUKHERJEE, S.; MAITRA, S.; KUMAR, Sanjay. Kinetics study of geopolymerization of fly ash using isothermal conduction calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 127, n. 3, p. 1953–1961, 2017. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5823-x.

NATH, S.K.; KUMAR, Sanjay. Role of particle fineness on engineering properties and microstructure of fly ash derived geopolymer. **Construction and Building Materials**, vol. 233, p. 117294, Fev. 2020. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.117294. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819327461.

NATH, S K; KUMAR, Sanjay. Reaction kinetics of fly ash geopolymerization: Role of particle size controlled by using ball mill. **Advanced Powder Technology**, vol. 30, n. 5, p. 1079–1088, 2019. .

NATIONS, United. World Population Prospects 2019. 2019. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/.

NEMATOLLAHI, Behzad; SANJAYAN, Jay. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. **Materials and Design**, vol. 57, p. 667–672, 2014. DOI 10.1016/j.matdes.2014.01.064. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064.

NGUYEN, May Huu; NGUYEN, Van Tuan; HUYNH, Trong-Phuoc; HWANG, Chao-Lung. Incorporating industrial by-products into cement-free binders: Effects on water absorption, porosity, and chloride penetration. **Construction and Building Materials**, vol. 304, p. 124675, Out. 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.124675. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061821024302.

NMIRI, Ahmed; DUC, Myriam; HAMDI, Noureddine; YAZOGHLI-MARZOUK, Oumaya; SRASRA, Ezzeddine. Replacement of alkali silicate solution with silica fume in metakaolin-based geopolymers. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, vol. 26, n. 5, p. 555–564, 2019. https://doi.org/10.1007/s12613-019-1764-2.

NODEHI, Mehrab. A comparative review on foam-based versus lightweight aggregate-based alkali-activated materials and geopolymer. **Innovative Infrastructure Solutions**,

vol. 6, n. 4, p. 231, 3 Dez. 2021. DOI 10.1007/s41062-021-00595-w. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s41062-021-00595-w.

NODEHI, Mehrab; AGUAYO, Federico. Ultra high performance and high strength geopolymer concrete. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, vol. 6, n. 1, p. 34, 27 Dez. 2021. DOI 10.1007/s41024-021-00130-5. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s41024-021-00130-5.

NODEHI, Mehrab; MOHAMAD TAGHVAEE, Vahid. Sustainable concrete for circular economy: a review on use of waste glass. **Glass Structures & Engineering**, 27 Mai. 2021. DOI 10.1007/s40940-021-00155-9. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s40940-021-00155-9.

NODEHI, Mehrab; TAGHVAEE, Vahid Mohamad. Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy. **Circular Economy and Sustainability**, 2021. https://doi.org/10.1007/s43615-021-00029-w.

ÖZCAN, Ahmet; KARAKOÇ, Mehmet Burhan. The Resistance of Blast Furnace Slag- and Ferrochrome Slag-Based Geopolymer Concrete Against Acid Attack. **International Journal of Civil Engineering**, vol. 17, n. 10, p. 1571–1583, 2019. DOI 10.1007/s40999-019-00425-2. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s40999-019-00425-2.

PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, João; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review. **Construction and Building Materials**, vol. 22, n. 7, p. 1305–1314, Jul. 2008. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002462.

PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 33, n. 9, p. 1481–1486, 2003. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M. T.; GRANIZO, M. L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin - Isothermal conduction calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, vol. 29, p. 997–1004, 1999. DOI 10.1016/S0008-8846(99)00074-5. Disponível em: http://www.ingentaconnect.com/content/els/00088846/1999/00000029/00000007/art00074 http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5.

PALOMO, A; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; CRIADO, M. «Geopolimeros»: una única base química y diferentes microestructuras. **Materiales de Construcción**, vol. 54, n. 275, p. 77–91, 30 Set. 2004. DOI 10.3989/mc.2004.v54.i275.249. Disponível em: http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/249/295.

PAN, Zhu; SANJAYAN, Jay G; COLLINS, Frank. Cement and Concrete Research Effect of transient creep on compressive strength of geopolymer concrete for elevated temperature exposure. **Cement and Concrete Research**, vol. 56, p. 182–189, 2014. DOI 10.1016/j.cemconres.2013.11.014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.014.

PANIAS, Dimitrios; GIANNOPOULOU, Ioanna P; PERRAKI, Theodora. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, vol. 301, n. 1–3, p. 246–254, 2007. .

PASUPATHY, Kirubajiny; BERNDT, Marita; CASTEL, Arnaud; SANJAYAN, Jay; PATHMANATHAN, Rajeev. Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. **Construction and Building Materials**, vol. 125, p. 661–669, 2016. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.078. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.078.

PASUPATHY, Kirubajiny; SANJAYAN, Jay; RAJEEV, Pathmanathan. Evaluation of alkalinity changes and carbonation of geopolymer concrete exposed to wetting and drying. **Journal of Building Engineering**, vol. 35, n. September 2020, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102029.

PEREIRA, Adriana; AKASAKI, Jorge L; MELGES, José L.P.; TASHIMA, Mauro M; SORIANO, Lourdes; BORRACHERO, María V; MONZÓ, José; PAYÁ, Jordi. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, vol. 41, n. 10, p. 13012–13024, Dez. 2015. DOI 10.1016/j.ceramint.2015.07.001. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215012870.

PHOO-NGERNKHAM, Tanakorn; SATA, Vanchai; HANJITSUWAN, Sakonwan; RIDTIRUD, Charoenchai; HATANAKA, Shigemitsu; CHINDAPRASIRT, Prinya. High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material. **Construction and Building Materials**, vol. 98, p. 482–488, 2015. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139.

PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P.; RUNGCHET, A.; SAGOE-CRENTSIL, K.; SATO, T. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na2O/Al2O3 and SiO2/Al2O3 ratios. **Materials Science and Engineering A**, vol. 528, n. 21, p. 6616–6623, 2011. DOI 10.1016/j.msea.2011.04.044. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.044.

POMMER, Vojtěch; VEJMELKOVÁ, Eva; ČERNÝ, Robert; KEPPERT, Martin. Alkali-activated waste ceramics: Importance of precursor particle size distribution. **Ceramics International**, vol. 47, n. April, p. 31574–31582, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.037.

PROVIS, John L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, vol. 114, p. 40–48, Dez. 2018. DOI 10.1016/j.cemconres.2017.02.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616307700.

PROVIS, John L; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob. **Alkali Activated Materials**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. vol. 13, (RILEM State-of-the-Art Reports). DOI 10.1007/978-94-007-7672-2. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7672-2.

PROVIS, John L; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob. **Geopolymers: structures,**

processing, properties and industrial applications. 1st ed. [*S. l.*]: Woodhead publishing, 2009.

PUERTAS, F.; DE GUTIERREZ, R.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DELVASTO, S.; MALDONADO, J. Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack. **Materiales de Construccion**, vol. 2002, n. 267, p. 55–71, 2002. https://doi.org/10.3989/mc.2002.v52.i267.326.

PUERTAS, F.; GIL-MAROTO, A.; PALACIOS, M.; AMAT, T. Morteros de escoria activada alcalinamente reforzados con fibra de vidrio AR. Comportamiento y propiedades. **Materiales de Construccion**, vol. 56, n. 283, p. 79–90, 2006. https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i283.10.

PUERTAS, F.; GONZÁLEZ-FONTEBOA, B.; GONZÁLEZ-TABOADA, I.; ALONSO, M. M.; TORRES-CARRASCO, M.; ROJO, G.; MARTÍNEZ-ABELLA, F. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behaviour. **Cement and Concrete Composites**, vol. 85, p. 22–31, 2018. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.003.

PUERTAS, F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S; ALONSO, S.; VÁZQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 30, n. 10, p. 1625–1632, Out. 2000. DOI 10.1016/S0008-8846(00)00298-2. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600002982.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 31, n. 12, p. 2043–2056, 2011a. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J.S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 31, n. 12, p. 2043–2056, Out. 2011b. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; VÁZQUEZ, T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. **Journal of Materials Science**, vol. 41, n. 10, p. 3071–3082, 2006. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1821-2.

PUERTAS, F.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; IZQUIERDO, J. D.; GRANIZO, M. L. Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements. **Advances in Cement Research**, vol. 15, n. 1, p. 23–28, 2003. https://doi.org/10.1680/adcr.2003.15.1.23.

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

QU, Fulin; LI, Wengui; WANG, Kejin; ZHANG, Shishun; SHENG, Daichao. Performance deterioration of fly ash/slag-based geopolymer composites subjected to coupled cyclic preloading and sulfuric acid attack. **Journal of Cleaner Production**,

vol. 321, n. May, p. 128942, 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.128942. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128942.

RABBANI, Arash; JAMSHIDI, Saeid; SALEHI, Saeed. An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 123, p. 164–171, Nov. 2014. DOI 10.1016/j.petrol.2014.08.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410514002691.

RAHEEM, A. A.; ABDULWAHAB, R.; KAREEM, M. A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 290, p. 125852, 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.125852. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852.

RAHMAN, Sherin Khadeeja; AL-AMERI, Riyadh. A newly developed self-compacting geopolymer concrete under ambient condition. **Construction and Building Materials**, vol. 267, p. 121822, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121822. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121822.

RAJAEI, Shahin; SHOAEI, Parham; SHARIATI, Mahdi; AMERI, Farshad; MUSAEEI, Hamid Reza; BEHFOROUZ, Babak; DE BRITO, Jorge. Rubberized alkali-activated slag mortar reinforced with polypropylene fibres for application in lightweight thermal insulating materials. **Construction and Building Materials**, vol. 270, p. 121430, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121430. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121430.

RANJBAR, Navid; MEHRALI, Mehdi; BEHNIA, Arash; JAVADI PORDSARI, Alireza; MEHRALI, Mohammad; ALENGARAM, U. Johnson; JUMAAT, Mohd Zamin. A Comprehensive Study of the Polypropylene Fiber Reinforced Fly Ash Based Geopolymer. **PLOS ONE**, vol. 11, n. 1, p. e0147546, 25 Jan. 2016. DOI 10.1371/journal.pone.0147546. Disponível em: https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0147546.

RANJBAR, Navid; MEHRALI, Mehdi; MEHRALI, Mohammad; ALENGARAM, U. Johnson; JUMAAT, Mohd Zamin. Graphene nanoplatelet-fly ash based geopolymer composites. **Cement and Concrete Research**, vol. 76, p. 222–231, Out. 2015. DOI 10.1016/j.cemconres.2015.06.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001726.

RANJBAR, Navid; TALEBIAN, Sepehr; MEHRALI, Mehdi; KUENZEL, Carsten; CORNELIS METSELAAR, Hendrik Simon; JUMAAT, Mohd Zamin. Mechanisms of interfacial bond in steel and polypropylene fiber reinforced geopolymer composites. **Composites Science and Technology**, vol. 122, p. 73–81, Jan. 2016. DOI 10.1016/j.compscitech.2015.11.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353815301299.

RANJBAR, Navid; ZHANG, Mingzhong. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, vol. 107, n. February 2019, p. 103498, 2020. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2019.103498. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103498.

RASHAD, Alaa M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, vol. 41, p. 303–318, Abr. 2013. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812009543.

REIG, F. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. **Talanta**, vol. 58, n. 4, p. 811–821, 16 Out. 2002. DOI 10.1016/S0039-9140(02)00372-7. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914002003727.

REVATHI, T.; JEYALAKSHMI, R. Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: A study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR. **Construction and Building Materials**, vol. 267, p. 120965, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.120965. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120965.

RIBEIRO, Daniel Véras; MORELLI, Marcio Raymundo. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). **Materials Research**, vol. 17, n. 4, p. 974–981, 1 Jul. 2014. DOI 10.1590/S1516-14392014005000093. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000400022&lng=en&tlng=en.

RÍOS-PARADA, Venustiano; JIMÉNEZ-QUERO, Víctor Guillermo; VALDEZ-TAMEZ, Pedro Leobardo; MONTES-GARCÍA, Pedro. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. **Construction and Building Materials**, vol. 157, p. 83–95, Dez. 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.060. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817318603.

RODRIGUE KAZE, Cyriaque; ADESINA, Adeyemi; ALOMAYRI, Thamer; ASSAEDI, Hasan; KAMSEU, Elie; CHINJE MELO, Uphie; LEONELLI, Cristina. Characterization, reactivity and rheological behaviour of metakaolin and Meta-halloysite based geopolymer binders. **Cleaner Materials**, vol. 2, p. 100025, Dez. 2021. DOI 10.1016/j.clema.2021.100025. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772397621000253.

RODRIGUES, Conrado de Souza; GHAVAMI, Khosrow; STROEVEN, Piet. Rice Husk Ash as a Supplementary Raw Material for the Production of Cellulose–Cement Composites with Improved Performance. **Waste and Biomass Valorization**, vol. 1, n. 2, p. 241–249, 13 Jun. 2010. DOI 10.1007/s12649-010-9017-7. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s12649-010-9017-7.

ROSTAMI, Hossein; BRENDLEY, William. Alkali ash material: A novel fly ash-based cement. **Environmental Science and Technology**, vol. 37, n. 15, p. 3454–3457, 2003. https://doi.org/10.1021/es026317b.

ROVNANÍK, Pavel. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, vol. 24, n. 7, p. 1176–1183, 2010. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; SKIBSTED, J.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. **Cement and Concrete Research**, vol. 42, n. 9, p. 1242–1251, 2012. DOI 10.1016/j.cemconres.2012.05.019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.019.

SAAFI, M.; GULLANE, A.; HUANG, B.; SADEGHI, H.; YE, J.; SADEGHI, F. Inherently multifunctional geopolymeric cementitious composite as electrical energy storage and self-sensing structural material. **Composite Structures**, vol. 201, n. June, p. 766–778, 2018. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.06.101.

SAAFI, Mohamed; TANG, Leung; FUNG, Jason; RAHMAN, Mahbubur; SILLARS, Fiona; LIGGAT, John; ZHOU, Xiangming. Graphene/fly ash geopolymeric composites as self-sensing structural materials. **Smart Materials and Structures**, vol. 23, n. 6, 2014. https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/6/065006.

SAJEDI, Fathollah; RAZAK, Hashim Abdul. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland cement-slag mortars. **Construction and Building Materials**, vol. 24, n. 10, p. 1944–1951, 2010. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.006. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.006.

SALES, Almir; LIMA, Sofia Araújo. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, vol. 30, n. 6, p. 1114–1122, Jun. 2010. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.026.

SAMAL, Sneha; PHAN THANH, Nhan; PETRÍKOVÁ, Iva; MARVALOVÁ, Bohdana; VALLONS, Katleen A.M.; LOMOV, Stepan V. Correlation of microstructure and mechanical properties of various fabric reinforced geo-polymer composites after exposure to elevated temperature. **Ceramics International**, vol. 41, n. 9, p. 12115–12129, Nov. 2015. DOI 10.1016/j.ceramint.2015.06.029. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215011451.

SANJUÁN, Miguel Ángel; ANDRADE, Carmen; MORA, Pedro; ZARAGOZA, Aniceto. Carbon Dioxide Uptake by Cement-Based Materials: A Spanish Case Study. **Applied Sciences**, vol. 10, n. 1, p. 339, 2 Jan. 2020. DOI 10.3390/app10010339. Disponível em: https://www.mdpi.com/2076-3417/10/1/339.

SARAWADE, Pradip B.; KIM, Jong-Kil; HILONGA, Askwar; KIM, Hee Taik. Recovery of high surface area mesoporous silica from waste hexafluorosilicic acid (H2SiF6) of fertilizer industry. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 173, n. 1–3, p. 576–580, 15 Jan. 2010. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.08.125. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940901423X.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production—present and future. **Cement and Concrete Research**, vol. 41, n. 7, p. 642–650, Jul. 2011. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.03.019. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611000950.

SCRIVENER, Karen L; JOHN, Vanderley M; GARTNER, Ellis M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials

industry. **Cement and Concrete Research**, vol. 114, p. 2–26, Dez. 2018. DOI 10.1016/j.cemconres.2018.03.015. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884618301480.

SCRIVENER, Karen; OUZIA, Alexandre; JUILLAND, Patrick; KUNHI MOHAMED, Aslam. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, vol. 124, n. August, p. 105823, Out. 2019. DOI 10.1016/j.cemconres.2019.105823. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823.

SETAYESH GAR, Parisa; SURESH, Narayana; BINDIGANAVILE, Vivek. Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, vol. 153, p. 929–936, Out. 2017. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.107. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.107.

SHAIKH, F U A; VIMONSATIT, V. Compressive strength of fl y-ash-based geopolymer concrete at elevated temperatures. 2014. https://doi.org/10.1002/fam.

SHI, C. Corrosion resistance of alkali-activated slag cement. **Advances in Cement Research**, vol. 15, n. 2, p. 77–81, 2003. https://doi.org/10.1680/adcr.2003.15.2.77.

SHI, Caijun; QU, Bo; PROVIS, John L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, vol. 122, n. May, p. 227–250, 2019. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.009.

SHI, Caijun; SHI, Zhenguo; HU, Xiang; ZHAO, Rui; CHONG, Linlin. A review on alkali-aggregate reactions in alkali-activated mortars/concretes made with alkali-reactive aggregates. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 48, n. 3, p. 621–628, 2015. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0505-2.

SHI, Caijun; STEGEMANN, J. A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. **Cement and Concrete Research**, vol. 30, n. 5, p. 803–808, 2000. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00234-9.

SHI, Zhenguo; SHI, Caijun; WAN, Shu; ZHANG, Zuhua. Effects of alkali dosage and silicate modulus on alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, vol. 111, n. May, p. 104–115, 2018. DOI 10.1016/j.cemconres.2018.06.005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.005.

SHI, Zhenguo; SHI, Caijun; ZHANG, Jian; WAN, Shu; ZHANG, Zuhua; OU, Zhihua. Alkali-silica reaction in waterglass-activated slag mortars incorporating fly ash and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, vol. 108, n. February, p. 10–19, 2018. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.002.

SHI, Zhenguo; SHI, Caijun; ZHAO, Rui; WAN, Shu. Comparison of alkali–silica reactions in alkali-activated slag and Portland cement mortars. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 48, n. 3, p. 743–751, 2015. https://doi.org/10.1617/s11527-015-0535-4.

SILVA, Guido; KIM, Suyeon; AGUILAR, Rafael; NAKAMATSU, Javier. Natural

fibers as reinforcement additives for geopolymers – A review of potential eco-friendly applications to the construction industry. **Sustainable Materials and Technologies**, vol. 23, p. e00132, 2020. DOI 10.1016/j.susmat.2019.e00132. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00132.

SINGH, Khushpreet. Experimental study on metakolin and baggashe ash based geopolymer concrete. **Materials Today: Proceedings**, vol. 37, n. Part 2, p. 3289–3295, 2020. DOI 10.1016/j.matpr.2020.09.116. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.116.

SOROKA, Itzhak. **Portland cement paste and concrete**. London: [*s. n.*], 1979.

SOUSA, Leila Nóbrega; FIGUEIREDO, Pâmella Fernandes; FRANÇA, Sâmara; DE MOURA SOLAR SILVA, Marcos Vinicio; BORGES, Paulo Henrique Ribeiro; BEZERRA, Augusto Cesar da Silva. Effect of Non-Calcined Sugarcane Bagasse Ash as an Alternative Precursor on the Properties of Alkali-Activated Pastes. **Molecules**, vol. 27, n. 4, p. 1185, 10 Fev. 2022. DOI 10.3390/molecules27041185. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/27/4/1185.

STANTON, Thomas E. Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate. **Transactions of the American Society of Civil Engineers**, vol. 107, n. 1, p. 54–84, Jan. 1942. DOI 10.1061/TACEAT.0005540. Disponível em: http://ascelibrary.org/doi/10.1061/TACEAT.0005540.

SUFIAN BADAR, Md; KUPWADE-PATIL, Kunal; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; ALLOUCHE, Erez N. Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, vol. 61, p. 79–89, 2014. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015.

SUN, Zengqing; VOLLPRACHT, Anya. One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, vol. 95, n. October 2018, p. 98–110, Jan. 2019. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.014. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946518307947.

SURESH, Thokchom; PARTHA, Ghosh; SOMNATH, Ghosh. Acid Resistance of Fly ash based Geopolymer mortars. **International Journal of Recent Trends in Engineering**, vol. 1, n. 6, p. 36–40, 2009. Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/c572/d9ff868997ca12802f7696e6d9330eae36b4.pdf.

SWAMY, R. N.; MANGAT, P. S. Influence of fibre-aggregate interaction on some properties of steel fibre reinforced concrete. **Matériaux et Constructions**, vol. 7, n. 5, p. 307–314, Set. 1974. DOI 10.1007/BF02473840. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/BF02473840.

TAGHVAYI, Hamed; BEHFARNIA, Kiachehr; KHALILI, Mohammadbagher. The effect of alkali concentration and sodium silicate modulus on the properties of alkali-activated slag concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, vol. 16, n. 7, p. 293–305, 2018. https://doi.org/10.3151/jact.16.293.

TAHMASEBI YAMCHELOU, Morteza; LAW, David; BRKLJAČA, Robert; GUNASEKARA, Chamila; LI, Jie; PATNAIKUNI, Indubhushan. Geopolymer

synthesis using low-grade clays. **Construction and Building Materials**, vol. 268, 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121066.

TÄNZER, Ricarda; JIN, Yu; STEPHAN, Dietmar. Effect of the inherent alkalis of alkali activated slag on the risk of alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, vol. 98, n. February, p. 82–90, Ago. 2017. DOI 10.1016/j.cemconres.2017.04.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616308948.

TCHAKOUTÉ, Hervé Kouamo; RÜSCHER, Claus Henning; HINSCH, Malte; DJOBO, Jean Noël Yankwa; KAMSEU, Elie; LEONELLI, Cristina. Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. **Geochemistry**, vol. 77, n. 2, p. 257–266, Mai. 2017. DOI 10.1016/j.chemer.2017.04.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009281916301155.

TCHAKOUTE KOUAMO, H.; ELIMBI, A.; MBEY, J.A. A.; NGALLY SABOUANG, C.J. J.; NJOPWOUO, D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. **Construction and Building Materials**, vol. 35, p. 960–969, Out. 2012. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.023. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812002255.

THOKCHOM, Suresh. Fly Ash Geopolymer Pastes in Sulphuric Acid. **International Journal of Engineering Innovation & Research**, vol. 3, 2014. Disponível em: https://ijeir.org/administrator/components/com_jresearch/files/publications/IJEIR_1289_Final.pdf.

THOMAS, R. J.; LEZAMA, Diego; PEETHAMPARAN, Sulapha. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. **Cement and Concrete Research**, vol. 91, p. 13–23, 2017. DOI 10.1016/j.cemconres.2016.10.003. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.003.

TIPPAYASAM, Chayanee; BOONSALEE, Sansanee; SAJJAVANICH, Suvimol; PONZONI, Chiara; KAMSEU, Elie; CHAYSUWAN, Duangrudee. Geopolymer Development by Powders of Metakaolin and Wastes in Thailand. 69., 27 Out. 2010. **12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART H** [...]. [*S. l.*: *s. n.*], 27 Out. 2010. vol. 69, p. 63–68. DOI 10.4028/www.scientific.net/AST.69.63. Disponível em: https://www.scientific.net/AST.69.63.

TONG, Su; YUQI, Zhou; QIANG, Wang. Recent advances in chemical admixtures for improving the workability of alkali-activated slag-based material systems. **Construction and Building Materials**, vol. 272, p. 121647, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121647. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121647.

TROCHEZ, J. J.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; RIVERA, J.; BERNAL, S. A. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO2/Al2O and Na2O/SiO2 molar ratios. **Materiales de Construcción**, vol. 65, n. 317, p. e046, 30 Mar. 2015. DOI 10.3989/mc.2015.00814. Disponível em: http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1684/2052.

TÜRKER, Hakan Tacettin; BALÇIKANLI, Müzeyyen; DURMUŞ, Ibrahim Halil; ÖZBAY, Erdoɨan; ERDEMIR, Mustafa. Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level. **Construction and Building Materials**, vol. 104, p. 169–180, 2016. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.070.

VAFAEI, Mostafa; ALLAHVERDI, Ali; DONG, Peng; BASSIM, Nabil; MAHINROOSTA, Mostafa. Resistance of red clay brick waste/phosphorus slag-based geopolymer mortar to acid solutions of mild concentration. **Journal of Building Engineering**, vol. 34, p. 102066, Fev. 2021. DOI 10.1016/j.jobe.2020.102066. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710220336986.

VAIDYA, Saiprasad; ALLOUCHE, Erez N. Strain sensing of carbon fiber reinforced geopolymer concrete. **Materials and Structures**, vol. 44, n. 8, p. 1467–1475, 4 Out. 2011. DOI 10.1617/s11527-011-9711-3. Disponível em: http://link.springer.com/10.1617/s11527-011-9711-3.

VIDAL, L.; JOUSSEIN, E.; COLAS, M.; ABSI, J.; ROSSIGNOL, S. Effect of the addition of ammonium molybdate on metakaolin-based geopolymer formation: Shrinkage and crystallization. **Powder Technology**, vol. 275, p. 211–219, 2015. DOI 10.1016/j.powtec.2015.02.012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.012.

WALTJE, Jan Bijen and Hennie. Alkali-Activated Slag--Fly Ash Cements. 114., 1989. **«SP-114: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete: Proceedings of the Third International Conference»** [...]. [*S. l.*]: American Concrete Institute, 1989. vol. 114, . DOI 10.14359/1900. Disponível em: https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&id=1900.

WANG, Shao Dong; PU, Xin Cheng; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Alkali-activated slag cement and concrete: A review of properties and problems. **Advances in Cement Research**, vol. 7, n. 27, p. 93–102, 1995. https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.27.93.

WANG, Shao Dong; SCRIVENER, Karen L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, vol. 25, n. 3, p. 561–571, 1995. https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E.

WANG, Shao Dong; SCRIVENER, Karen L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, vol. 24, n. 6, p. 1033–1043, 1994. https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4.

WANG, Wei; NOGUCHI, Takafumi. Alkali-silica reaction (ASR) in the alkali-activated cement (AAC) system: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, vol. 252, p. 119105, 2020. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.119105. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119105.

WANG, Wei; NOGUCHI, Takafumi; MARUYAMA, Ippei. Mechanism understanding of alkali-silica reaction in alkali-activated materials system. **Cement and Concrete Research**, vol. 156, p. 106768, Jun. 2022. DOI 10.1016/j.cemconres.2022.106768.

Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888462200059X.

WANG, YaChao; ZHAO, JiangPing. Comparative study on flame retardancy of silica fume-based geopolymer activated by different activators. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 743, p. 108–114, Abr. 2018. DOI 10.1016/j.jallcom.2018.01.302. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818303104.

WANG, Yaguang; LIU, Xiaoming; ZHANG, Wei; LI, Zepeng; ZHANG, Yuliang; LI, Yong; REN, Yongyu. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, vol. 244, p. 118852, Jan. 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2019.118852. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619337229.

WANG, Yanru; CAO, Yubin; ZHANG, Zuhua; HUANG, Jizhong; ZHANG, Peng; MA, Yuwei; WANG, Hao. Study of acidic degradation of alkali-activated materials using synthetic C-(N)-A-S-H and N-A-S-H gels. **Composites Part B: Engineering**, vol. 230, p. 109510, Fev. 2022. DOI 10.1016/j.compositesb.2021.109510. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836821008775.

WANG, Ying; SURANENI, Prannoy. Experimental methods to determine the feasibility of steel slags as supplementary cementitious materials. **Construction Building Materials**, vol. 204, p. 458–467, 2019. .

WBCSD. Guidelines for co-processing fuels and raw materials in cement manufacturing. **World Business Council for Sustainable Development Geneva** , 2014. .

WEI, Bin; CAO, Hailin; SONG, Shenhua. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. **Materials and Design**, vol. 31, n. 9, p. 4244–4250, 2010. DOI 10.1016/j.matdes.2010.04.009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.009.

WEI, Mingli; LI, Yuan; YU, Bowei; WEI, Wei; LIU, Lei; XUE, Qiang. Low-carbon treatment of zinc contaminated iron tailings using high-calcium geopolymer: Influence of wet-dry cycle coupled with acid attack. **Journal of Cleaner Production**, vol. 338, n. January, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130636.

WU, Yanguang; LU, Bowen; BAI, Tao; WANG, Hao; DU, Feipeng; ZHANG, Yunfei; CAI, Lu; JIANG, Can; WANG, Wenjun. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, vol. 224, n. 206, p. 930–949, 2019. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112.

XIA, Ming; SANJAYAN, Jay. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. **Materials and Design**, vol. 110, p. 382–390, 2016. DOI 10.1016/j.matdes.2016.07.136. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.136.

XU, Hua; VAN DEVENTER, J. S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 59, n. 3, p. 247–266, 2000. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5.

YADAV, Ankur Laxman; SAIRAM, V.; SRINIVASAN, K.; MURUGANANDAM, L. Synthesis and characterization of geopolymer from metakaolin and sugarcane bagasse ash. **Construction Building Materials**, vol. 258, p. 119231, 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119231.

YANG, L. Y.; JIA, Z. J.; ZHANG, Y. M.; DAI, J. G. Effects of nano-TiO2 on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. **Cement and Concrete Composites**, vol. 57, p. 1–7, 2015. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.009.

YAO, Yuhan; WANG, Yali; WEI, Qi; CUI, Suping; HAO, Liwei. Effect of the Formation of Amorphous Networks on the Structure and Hydration Characteristics of Granulated Blast Furnace Slag. **Materials**, vol. 13, n. 6, p. 1462, 23 Mar. 2020. DOI 10.3390/ma13061462. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/6/1462.

YASASWINI, Kotha; RAO, A Venkateshwara. Behaviour of geopolymer concrete at elevated temperature. **Materials Today: Proceedings**, 2020. .

YE, Hailong; RADLIŃSKA, Aleksandra. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, vol. 88, p. 126–135, 2016. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.001.

YE, Jiayuan; ZHANG, Wensheng; SHI, Di. Properties of an aged geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and slag. **Cement and Concrete Research**, vol. 100, n. December 2016, p. 23–31, 2017. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.017.

YILDIRIM, Irem Zeynep; PREZZI, Monica. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, vol. 2011, 2011. https://doi.org/10.1155/2011/463638.

YIP, Christina K.; PROVIS, John L.; LUKEY, Grant C.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, vol. 30, n. 10, p. 979–985, 2008. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004.

YUAN, Xiao Hui; CHEN, Wei; LU, Zhe An; CHEN, Huiguo. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. **Construction and Building Materials**, vol. 66, p. 422–428, 2014. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085.

ZHANG, Hai-yan; KODUR, Venkatesh; CAO, Liang; QI, Shu-liang. Fiber Reinforced Geopolymers for Fire Resistance Applications. **Procedia Engineering**, vol. 71, p. 153–158, 2014. DOI 10.1016/j.proeng.2014.04.022. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705814004408.

ZHANG, Jianguo; PROVIS, John L.; FENG, Dingwu; VAN DEVENTER, Jannie S.J. Geopolymers for immobilization of Cr6+, Cd2+, and Pb2+. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 157, n. 2–3, p. 587–598, 2008. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053.

ZHANG, Jiufu; PAN, Ganghua; YAN, Yun. Early hydration, mechanical strength and drying shrinkage of low-carbon alkali-activated Ti-extracted residues-fly ash cement and mortars. **Construction and Building Materials**, vol. 293, p. 123517, 2021. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123517. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123517.

ZHANG, Peng; GAO, Zhen; WANG, Juan; GUO, Jinjun; HU, Shaowei; LING, Yifeng. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 270, p. 122389, 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.122389. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122389.

ZHANG, Su Lei; QI, Xiao Qiang; GUO, Si Yao; REN, Jie; CHEN, Ji Chou; CHI, Bo; WANG, Xu Chun. Effect of a novel hybrid TiO2-graphene composite on enhancing mechanical and durability characteristics of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, vol. 275, 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122154.

ZHANG, Yiyuan; XIAO, Rui; JIANG, Xi; LI, Wenkai; ZHU, Xingyi; HUANG, Baoshan. Effect of particle size and curing temperature on mechanical and microstructural properties of waste glass-slag-based and waste glass-fly ash-based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, vol. 273, p. 122970, Nov. 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.122970. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620330158.

ZHANG, Zhetao; WANG, Kaituo; MO, Binghui; LI, Xinfeng; CUI, Xuemin. Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers. **Energy and Buildings**, vol. 87, p. 220–225, 2015. DOI 10.1016/j.enbuild.2014.11.028. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.11.028.

ZHANG, Zu-hua; YAO, Xiao; ZHU, Hua-jun; HUA, Su-dong; CHEN, Yue. Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer. **Journal of Central South University of Technology**, vol. 16, n. 1, p. 49–52, 22 Fev. 2009. DOI 10.1007/s11771-009-0008-4. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11771-009-0008-4.

ZHANG, Zuhua; PROVIS, John L.; MA, Xue; REID, Andrew; WANG, Hao. Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, vol. 92, p. 165–177, 2018. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010.

ZHANG, Zuhua; PROVIS, John L.; REID, Andrew; WANG, Hao. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, vol. 64, p. 30–41, 2014. DOI 10.1016/j.cemconres.2014.06.004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004.

ZHANG, Zuhua; WANG, Hao; PROVIS, John L.; BULLEN, Frank; REID, Andrew; ZHU, Yingcan. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The

activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, vol. 539, p. 23–33, Jul. 2012. DOI 10.1016/j.tca.2012.03.021. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603112001475.

ZHOU, Feng-shan; HU, Bo; CUI, Bao-lin; LIU, Feng-bao; LIU, Fang; WANG, Wei-heng; LIU, Yang; LU, Rong-rong; HU, Ying-Mo; ZHANG, Yi-he; WU, Jin-Guang. Preparation and Characteristics of Polyaluminium Chloride by Utilizing Fluorine-Containing Waste Acidic Mother Liquid from Clay-Brine Synthetic Cryolite Process. **Journal of Chemistry**, vol. 2014, p. 1–7, 2014. DOI 10.1155/2014/274126. Disponível em: http://www.hindawi.com/journals/jchem/2014/274126/.

ZHOU, Shengbo; MA, Cong; LONG, Guangcheng; XIE, Youjun. A novel non-Portland cementitious material: Mechanical properties, durability and characterization. **Construction and Building Materials**, vol. 238, p. 117671, Mar. 2020. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.117671. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819331241.

ZOLLO, Ronald F. Fiber-reinforced concrete: an overview after 30 years of development. **Cement and Concrete Composites**, vol. 19, n. 2, p. 107–122, Jan. 1997. DOI 10.1016/S0958-9465(96)00046-7. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946596000467.

ZUHUA, Z; XIAO, Y; HUAJUN, Z; YUE, C. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**, vol. 43, n. 2, p. 218–223, Fev. 2009. DOI 10.1016/j.clay.2008.09.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131708002020.

ZUO, Yibing; YE, Guang. Preliminary interpretation of the induction period in hydration of sodium hydroxide/silicate activated slag. **Materials**, vol. 13, n. 21, p. 1–19, 2020. https://doi.org/10.3390/ma13214796.