



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO MATERIAIS DE
BAIXO CUSTO VISANDO A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE LIGANTE
ASFÁLTICO**

FORTALEZA

2023

ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO
CUSTO VISANDO A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE LIGANTE ASFÁLTICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Sandra de Aguiar Soares.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F936d Freitas, Armando Diego Lima De.
Desenvolvimento de geopolímeros utilizando materiais de baixo custo visando a melhoria das propriedades de ligante asfáltico / Armando Diego Lima De Freitas. – 2023.
142 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola..

Coorientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

1. geopolímeros. 2. cinza volante . 3. caulim . 4. ligante asfáltico.. I. Título.

CDD 540

ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO
CUSTO PARA MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE LIGANTE ASFÁLTICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 15/01/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr.^a Sandra de Aguiar Soares (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr.^a Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr.^a Antônia Flávia Justino Uchôa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Johnny Peter Macedo Feitosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha mãe, Maria Osmarina.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo. A minha mãe por todo o discernimento, apoio e orientação.

A todos os meus familiares e amigos.

Aos meus avós *in memorian*, Estenislau, Raimundo Luzia e Josefa, por apoiarem a mim e minha família. Ao meu primo, Ivanilson, *in memorian*, obrigado!

Aos amigos do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, que lá estão e que por lá passaram, Conceição, Chapinha, Edilan, Vitoria, Thaizy, por toda a ajuda e conversas durante os cafés e reuniões e vivência diária. Em especial ao Édipo por todos os ensinamentos. Thiamis, por auxílio nas sínteses e aos meus companheiros de luta diária Diego Lopes, Rafaella e Natália, sem isso não seria possível a realização desse projeto.

Aos amigos do Laboratório de mecânica de pavimentos, Johnny, Flavia, Leônia, Pedro, Anee, Iolanda e ao Wesley por todo suporte nas análises e dicas.

Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola pela excelente orientação, paciência e exemplo de profissional, por todo esse tempo desde a graduação até a presente etapa.

Aos professores que contribuíram diretamente para essa etapa de minha formação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela abertura ao Laboratório de Raios-X, com análises e discussões científicas; Prof. Dr. Jorge Soares, do Departamento de Engenharia de Transportes, pela parceria prontamente iniciada, por meio de análises e prontidão em nos ajudar; e à Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e pelos conhecimentos acerca da microscopia.

Agradeço à minha coorientadora Profa. Sandra de Aguiar Soares, por todo o apoio e parceria durante todo esse período e por disponibilizar o material precursor para este trabalho.

Aos professores(as) Elisane Longhinotti, Antoninho Valentini, Antônia Flávia Justino Uchoa, Feitosa e Johnny Peter Macedo, que disponibilizaram parte de seu tempo para avaliarem meu trabalho como membros da banca.

Também agradeço ao Programa de Pós-graduação de Química pela grande oportunidade de formação que tenho tido, em especial as secretarias, Lana, Lorraine e especialmente a Célia. À CAPES, pelo auxílio financeiro da bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Obrigado a todos por tudo!!!

Eu sou o sonho dos meus pais, que eram sonhos dos avós, que eram sonhos dos meus ancestrais. Vitória é sonho dos olhares, que nos aguardam nos lares, crendo que na volta somos mais, O lar é nesse abraço, a casa, detalhe, onde plantamos paz. Se tem metade divide, se tem o dobro convide, é assim que Deus vive nos mortais. É o primeiro diploma, a viagem, a nova porta que se abre, Da janela do carro o vento diz: Esteja atento aos milagres! (Emicida)

"Nobody said it was easy... no one ever said it would be this hard" (The scientist, Coldplay)

RESUMO

O planeta Terra vem enfrentando consequências graves causadas pelo excesso de CO₂ na atmosfera. Com isso, diminuir as emissões se tornou um compromisso mundial inadiável, exigindo da sociedade uma mudança de comportamento na gestão de recursos do meio ambiente, em especial das indústrias de cimento e de asfaltos, que utilizam combustíveis fósseis, responsáveis pela maior liberação de gases poluentes. Assim sendo, a produção de materiais derivados de fontes renováveis ou rejeitos industriais se faz necessária. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de geopolímeros (GP) - polímeros inorgânicos constituídos de aluminossilicatos, a partir de cinzas volantes de carvão (FA) e de caulim, e avaliar o seu potencial como aditivo no ligante asfáltico (LA). Para aplicação das FA, enquanto resíduos industriais, fez-se um tratamento de separação físico-químico visando a remoção de materiais potencialmente interferentes na síntese de GP. Para a síntese dos GP foram utilizadas seis razões de óxidos de Si/Al, de 2,0 a 4,5, e avaliados os tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias. As análises de IV, MEV e TG indicaram a presença de bandas das ligações interatômicas dos materiais obtidos, uma morfologia característica e resistência a temperatura, respectivamente. Os resultados de análise térmica mostraram que os GP foram capazes de reter água em seus sistemas de poros em até 16% em massa, evidenciando seu potencial como aditivo de Misturas Asfálticas Mornas (MAM), como demonstrado para o ligante asfáltico (LA) modificado com G4,0 a 2,4,6 e 8% de geopolímero. Em relação às propriedades mecânicas, a análise de resistência a compressão da amostra G4,5_28 apresentou a maior resistência (19,92 MPa). Os ensaios empíricos e de viscosidade Brookfield para os ligantes asfálticos modificados estão de acordo com as especificações vigentes. Os resultados reológicos não mostraram diferenças na rigidez (G*) do LA modificado com o GP, mas sugerem um aumento na elasticidade (δ). O ensaio de MSCR à 58 °C, apresentou parâmetros em conformidade com as exigências normativas. O ensaio de estabilidade à estocagem não apresentou separação de fases. Os ensaios comparativos de adesividade, apresentaram um melhor recobrimento dos agregados pelos ligantes modificados com GP. Os GP foram eficientemente sintetizados e mostraram potencial para aplicação na produção de misturas asfálticas mornas. Características como porosidade e resistência a compressão, sugerem que os GP também apresentam potencial para utilização como adsorventes de gases e de íons metálicos em soluções aquosas.

Palavras-chave: geopolímeros; cinza volante; caulim; ligante asfáltico.

ABSTRACT

The Earth has been facing serious consequences caused by the excessive presence of CO₂ in the atmosphere. As a result, reducing emissions has become an urgent global issue, demanding a societal change in environmental resource management, particularly in the cement and asphalt industries that rely on fossil fuels, responsible for the largest release of polluting gases. Consequently, the production of materials derived from renewable sources or industrial waste has become imperative. This study aims to develop geopolymers (GP), inorganic polymers composed of aluminosilicates, using coal fly ash (FA) and kaolin, and to assess their potential as additives in asphalt binder (AB). For the application of FA as industrial residues, a physicochemical separation treatment was employed to remove materials that could potentially interfere with GP synthesis. The GP synthesis involved six Si/Al oxide ratios ranging from 2.0 to 4.5, with curing times of 7, 14, 21, and 28 days. Analysis using FTIR, SEM, and TG confirmed the presence of interatomic bonding bands in the obtained materials, indicating a particular morphology and temperature resistance. Thermal analysis results revealed that water retention in GP pores occurred at approximately 16 wt.%, suggesting its potential as an additive in Warm Mix Asphalt (WMA), as demonstrated with asphalt binder (AB) modified with G4.0 at 2.4, 6, and 8% of geopolymers. Concerning mechanical properties, compressive strength analysis of the G4.5_28 sample showed the highest strength at 19.92 MPa. N₂ physisorption tests exhibited Type II isotherms, suggesting a mesoporous material with an average pore width less than 4.5 nm. Empirical and Brookfield viscosity tests for modified asphalt binders aligned with current specifications. Rheological results showed no differences in stiffness (G*) of the modified AB with GP but suggested an increase in elasticity (δ). The MSCR test at 58 °C presented parameters in compliance with normative requirements, and storage stability tests did not show phase separation. Comparative adhesion tests revealed better aggregate coverage with binders modified with GP. Geopolymers were efficiently synthesized and demonstrated potential for application in the production of Warm Mix Asphalt. Characteristics such as porosity and compressive strength suggest that GPs also have potential for use as adsorbents for gases and metal ions in aqueous solutions.

Keywords: geopolymers; fly ash; kaolin; asphalt binder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estruturas poliméricas tridimensionais dos geopolímeros.....	19
Figura 2-	Ilustração representativa simplificada das etapas do processo de geopolimerização.....	20
Figura 3-	Sistema utilizado no tratamento das cinzas volantes.....	39
Figura 4-	Processo de separação dos componentes da cinza.....	40
Figura 5-	Fôrma utilizada para moldar os geopolímeros. Escala (aresta dos quadrados): 1 cm.....	42
Figura 6-	Razões molares (2,0; 2,5; 3,0; 3,5;4,0 e 4,5) e as condições de tempos de cura estudados (7, 14, 21 e 28 dias)	42
Figura 7-	Programa resumido, como norteador, da parte experimental desenvolvida desta tese.....	43
Figura 8-	Sistema utilizado na modificação do ligante asfáltico.....	44
Figura 9-	Aspectos das amostras sintetizadas:(a) corpos de prova e (b) material pulverizado.....	51
Figura 10-	Difratograma de raios-X para as amostras precursores: (a) KA, (b) MK e (c) NMF	55
Figura 11-	Espectros de IV em KBr para as amostras: KA, MK e NMF.....	56
Figura 12-	Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: a-b) KA, c-d) NMF e e-f) MK.....	59
Figura 13-	Representação de composições dos geopolímeros em um sistema ternário mostrando os óxidos de silício, alumínio e sódio. *Teórico refere-se aos valores experimentais calculados. *G28, em relação ao tempo de cura das amostras obtidos.....	63
Figura 14-	Espectros de IV em KBr para as amostras dos geopolímeros.....	64
Figura 15-	Difratogramas de raios-X para as amostras (a) G2,0_28, (b) G2,5_28, (c) G3,0_28; (d) G3,5_28; (e) G4,0_28 e (f) G4,5_28.....	66
Figura 16-	Resistência à compressão em função da razão de óxidos, para os geopolímeros produzidos.....	68
Figura 17-	Curvas termogravimétricas para as amostras em 28 dias.....	69
Figura 18-	Curvas termogravimétricas diferencial para as amostras em 28 dias.....	70
Figura 19-	Razão Molar dos óxidos de Si e Al para as amostras: (a) G2,0, (b) G2,5, (c) G3,0, (d) G3,5, (e) G4,0 e (f) G4,5.....	74

Figura 20-	Representação das composições dos geopolímeros em um sistema ternário mostrando os óxidos de silício, de alumínio e de sódio, para todas as amostras obtidas.....	75
Figura 21-	Espectros de IV em KBr para as amostras dos geopolímeros e seus respectivos tempos de cura: (a) G2,0; (b) G2,5; (c) G3,0; (d) G3,5; (e) G4,0 e (f) G4,5.....	77
Figura 22-	Difratograma de raios-X para o conjunto de amostras com tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias: (I) G2,0; (II) G2,5; (III) G3,0.....	80
Figura 23-	Difratograma de raios-X para o conjunto de amostras com tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias: (I) G3,5; (II) G4,0; (III) G4,5.....	82
Figura 24-	Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G2,0_7, (c-d) G2,0_28, (e-f) G2,5_7, (g-h) G2,5_28.....	84
Figura 25-	Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G3,0_7, (c-d) G3,0_28, (e-f) G3,5_7, (g-h) G3,5_28.....	85
Figura 26-	Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G4,0_7, (c-d) G4,0_28, (e-f) G4,5_7, (g-h) G4,5_28.....	86
Figura 27-	Resistência à compressão em função do tempo de cura, para os geopolímeros produzidos.....	88
Figura 28-	Curvas termogravimétricas para as amostras de geopolímeros em 7 e 28 dias: (a) G2,0, (b) G2,5, (c) G3,0, (d) G3,5, (e) G4,0 e (f) G4,5.....	90
Figura 29-	Isoterma de fisissorção de nitrogênio das amostras:(a) G3,0_7, (b) G3,0_14, (c) G3,0_21 e (d) G3,0_28.....	92
Figura 30-	Distribuição de tamanho de poros das amostras:(a) G3,0_7, G3,0_14, G3,0_21 e G3,0_28.....	93
Figura 31-	Aspectos das amostras sintetizadas:(a) corpos de prova; (b-e) material no formato de cartuchos de 1cm; (f) corte interno do corpo de prova.....	96
Figura 32-	Microscopia eletrônica das amostras em cartucho: (a-b) GEX3_7; (c-d) GEX3_14; (e-f) GEX3_21; (g-h) GEX3_28.....	97
Figura 33-	Espectros de IV em KBr para as amostras dos materiais precursores e dos geopolímeros expandidos com seus respectivos tempos de cura.....	98
Figura 34-	Difratograma de raios-X para as amostras (a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.....	100
Figura 35-	Micrografias eletrônica de varredura para as amostras de geopolímeros: (a-c) G3,0_28 e (d-f) GEX3,0_28.....	101

Figura 36.	Isoterma de fisissorção de Nitrogênio das amostras:(a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.....	102
Figura 37-	Distribuição de tamanho de poros das amostras:(a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.....	103
Figura 38-	Resultados dos ensaios de penetração (PEN).....	106
Figura 39-	Resultados dos ensaios de ponto de amolecimento (PA).....	107
Figura 40-	Viscosidade rotacional em relação às faixas de compactação e usinagem das amostras LA-GP.....	108
Figura 41-	Viscosidade em função do tempo, para as amostras G3,0.....	109
Figura 42-	Ângulo de fase (δ) em função da frequência para as amostras de LA e LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.....	110
Figura 43-	Módulo elástico (armazenamento) (G') em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.....	111
Figura 44-	Módulo complexo (G^*) em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.....	111
Figura 45-	Módulo viscoso (perda) em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.....	112
Figura 46-	Valores de Jnr e classificação por MSCR das amostras LA puro e modificados..	113
Figura 47-	Isotermas de δ em função da frequência após ensaio de separação de fase.....	115
Figura 48-	Isotermas de G^* em função da frequência após ensaio de separação de fase.....	115
Figura 49-	Ensaio de adesividade ao agregado graúdo: (a) agregado com ligante puro (b) agregado com LAG3,0_28_2%.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados na síntese dos materiais.....	38
Tabela 2- Composição percentual em massa para as amostras que compõem as cinzas volantes.....	53
Tabela 3- Composição percentual para as amostras precursoras da síntese dos geopolímeros.....	54
Tabela 4- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras materiais precursoras em KBr.....	58
Tabela 5- Composição percentual em massa para as amostras de geopolímeros, expresso na forma de óxidos equivalentes.....	62
Tabela 6- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros em KBr.....	65
Tabela 7- Dados dos eventos termogravimétricos para as amostras em 28 dias.....	71
Tabela 8- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros em KBr. (*os valores são referentes as amostras com tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias).....	78
Tabela 9- Resistência à compressão dos geopolímeros à base de MK e NMF após diferentes dias de cura.....	89
Tabela 10-Propriedades texturais das amostras de geopolímero.....	93
Tabela 11-Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros expandidos em KBr.....	99
Tabela 12-Propriedades texturais das amostras de geopolímero expandido.....	104
Tabela 13-Faixa de temperatura de usinagem e compactação das amostras LA.....	108
Tabela 14-Valores de Jnr3.2 (kPa-1) por MSCR das amostras LA puro e modificados.....	114
Tabela 15-Índices de separação para o ligante modificado com G3,0_28.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DRX	Difração de Raios-X
FA	Cinzas volantes (<i>Fly Ash</i>)
FRX	Florescência de Raios-X
G3,0	Geopolímero com razão molar de óxido de Si/Al = 3,0
GP	Geopolímero
HF	Fração pesada da cinza volante
IV	Espectroscopia de Infravermelho
KA	Caulim
LA	Ligante Asfáltico
LA G3,0_2%	Ligante asfáltico modificado com 2% de GP
LF	Fração leve da cinza volante
MAM	Mistura Asfáltica Morna
MAQ	Mistura Asfáltica Quente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Fração magnética da cinza volante
MK	Metacaulim
MSCR	<i>Multi Stress Creep and Recovery</i>
NMF	Fração não magnética
PA	Ponto de Amolecimento
PEN	Penetração
TC	Temperatura de Compactação
TG	Análise Termogravimétrica
TU	Temperatura de Usinagem
TUC	Temperatura de Usinagem e Compactação
WSS	Sais solúveis (<i>Water soluble salts</i>)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Geopolímeros.....	18
1.1.1	<i>Fatores que afetam a síntese dos geopolímeros.....</i>	20
1.1.2	<i>Aplicação dos geopolímeros.....</i>	28
1.2	Cinzas volantes.....	30
1.3	Caulim.....	32
1.4	Ligante asfáltico.....	34
2	OBJETIVOS.....	37
2.1	Objetivos gerais.....	37
2.2	Objetivos específicos.....	37
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	38
3.1	Tratamentos das cinzas.....	38
3.1.1	<i>Sais solúveis em água (WSS).....</i>	40
3.1.2	<i>Fração leve (LF).....</i>	40
3.1.3	<i>Fração pesada (HF).....</i>	40
3.1.4	<i>Fração Magnética (MF).....</i>	40
3.1.5	<i>Fração não magnética (NMF).....</i>	41
3.2	Metacaulinização.....	41
3.3	Síntese dos Geopolímeros.....	41
3.4	Síntese dos Geopolímeros expandidos.....	44
3.5	Modificação do ligante asfáltico (LA).....	44
3.6	Ensaio de Caracterização dos Materiais.....	45
3.6.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX).....</i>	45
3.6.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....</i>	45
3.6.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	45
3.6.4	<i>Ensaio de Resistência à compressão.....</i>	46
3.6.5	<i>Termogravimetria (TG).....</i>	46
3.6.6	<i>Fisissorção de Nitrogênio (N₂).....</i>	46
3.7	Caracterização do LA puro e modificado.....	47
3.7.1	<i>Penetração (PEN).....</i>	47
3.7.2	<i>Ponto de amolecimento (PA).....</i>	47
3.7.3	<i>Viscosidade Rotacional.....</i>	47

3.7.4	<i>Ensaio em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)</i>	48
3.7.5	<i>Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)</i>	48
3.7.6	<i>Estabilidade a estocagem</i>	49
3.7.7	<i>Ensaio de adesividade</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5	OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES.....	51
5.1	Caracterização dos precursores.....	52
5.2	Fluorescências de raios-X (FRX).....	52
5.3	Difração de Raios-X.....	54
5.4	Espectroscopia de infravermelho (IV).....	56
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
5.6	Conclusões.....	61
6	Influência da razão de óxidos no geopolímero.....	62
6.1	Fluorescência de raios-X (FRX).....	62
6.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	64
6.3	Difração de Raios-X.....	66
6.4	Ensaio de Resistencia à compressão.....	68
6.5	Termogravimetria (TG).....	69
6.6	Conclusões.....	72
7	TEMPO DE CURA DOS GEOPOLÍMEROS.....	73
7.1	Fluorescência de raios-X (FRX).....	73
7.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	76
7.3	Difração de Raios-X.....	79
7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
7.5	Ensaio de Resistencia à compressão.....	88
7.6	Análise Termogravimétrica (TG).....	90
7.7	Fisissorção de N ₂	91
7.8	Conclusões.....	94
8	Geopolímeros expandidos.....	96
8.1	Microscopia digital.....	97
8.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	97
8.3	Difração de Raios-X.....	100

8.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	101
8.5	Fisissorção de N ₂	102
8.6	Conclusões.....	105
9	Caracterização do ligante asfáltico (LA) puro e modificado com geopolímero.....	106
9.1	Penetração e Ponto de Amolecimento.....	106
9.2	Viscosidade Rotacional.....	107
9.3	Ensaio em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).....	110
9.4	Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR).....	112
9.5	Estabilidade a estocagem.....	115
9.6	Ensaio de adesividade.....	116
9.7	Conclusões.....	118
10	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	119
11	TRABALHOS DERIVADOS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS.....	122

1 INTRODUÇÃO

As graves consequências do excesso de dióxido de carbono (CO_2) liberado na atmosfera impactam significativamente o planeta Terra. Reduzir essas emissões tornou-se uma responsabilidade global urgente, demandando mudanças de atitude e a implementação de ações por parte de governos, do setor privado e da sociedade como um todo. A redução das emissões dos gases poluentes tem sido um dos assuntos mais discutidos mundialmente nos últimos anos. A maior parte dos gases emitidos na atmosfera advêm de processos industriais, como é o caso da indústria cimenteira e de asfalto.^{1; 2} Apenas no ano de 2018 foram liberados cerca de 37 bilhões de toneladas de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, produzidos pelas indústrias cimenteiras, contribuindo em 8% para as emissões mundiais desse gás, isso, sem contar com outros gases poluentes que são emitidos todos os dias.³

As altas taxas de emissões acontecem por diversas causas que podem ser desde um processo de combustão mal ajustado, até a matéria-prima utilizada para a realização de todo o procedimento, como é o caso do clínquer na indústria cimenteira.⁴ Com isso, o desenvolvimento de materiais com sínteses ambientalmente corretas, derivados de fontes renováveis ou rejeitos industriais, se faz necessário para uma sociedade que vive uma urgência climática.⁵

Neste contexto, existem os sólidos inorgânicos porosos, que apresentam importantes aplicações científicas e tecnológicas como, por exemplo, em processos de adsorção, separação e catálise, além de propriedades que os tornam boas alternativas para revestimentos e construções.⁶ Uma classe de materiais representativos é a dos geopolímeros,⁷ que apresentam inúmeras vantagens sobre muitos materiais comumente usados e são produzidos em temperaturas inferiores a 100 °C, o que implica em economia significativa de energia. Eles podem ser produzidos com estruturas e equipamentos tecnologicamente mais simples; podem utilizar resíduos industriais (cinzas volantes, granulado moído de alto-forno etc.) e matérias-primas naturais de baixo custo amplamente difundidas em todo o mundo, em particular argilas cauliníticas.⁸

Os geopolímeros têm atraído a atenção de pesquisadores e cientistas devido às suas propriedades singulares que os tornam materiais versáteis em termos de aplicação. Esses materiais inorgânicos, formados pela reação de componentes alcalinos com materiais aluminossilicatos, apresentam características importantes como alta resistência mecânica, durabilidade e baixo impacto ambiental.⁹ No contexto específico da aplicação em ligantes

asfálticos, os geopolímeros têm se destacado como uma alternativa promissora. Ao serem incorporados no ligante asfáltico, esses materiais contribuem para a melhoria das propriedades da mistura asfáltica, proporcionando maior resistência à tração, flexibilidade e durabilidade ao pavimento.¹⁰ Assim, as aplicações gerais dos geopolímeros e sua contribuição específica como ligantes asfálticos evidenciam o potencial desses materiais inovadores e ambientalmente corretos.

1.1 Geopolímeros

O conceito inicial da geopolimerização foi introduzido por Davidovits em 1979, que descreveu o produto dessa reação, como polímeros inorgânicos que apresentam uma estrutura tridimensional resultante da policondensação de aluminossilicatos em temperaturas relativamente baixas, variando entre 20 e 100 °C, mostrando-se com um agente eficaz na imobilização de resíduos industriais.¹¹ Nos últimos anos, esses materiais têm despertado crescente interesse devido às suas notáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas.¹²

Os geopolímeros demonstram uma notável resistência química, mecânica e térmica, conferindo-lhes um elevado potencial para desde aplicações massivas como a pavimentação até uso em processos tecnológicos mais refinados como em sistemas adsortivos.¹³ A integração dessas propriedades com a síntese de materiais provenientes de rejeitos pode resultar na redução dos custos de construção de pavimentos asfálticos, por exemplo, além de originar um material com características excepcionais, como porosidade controlada, alta resistência mecânica.¹⁴

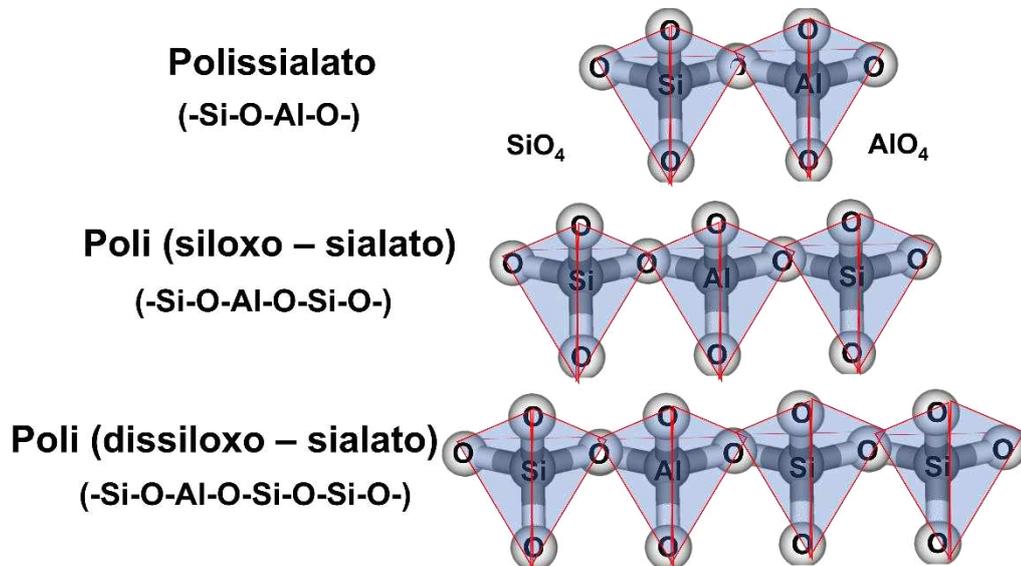
Esses materiais vêm sendo pesquisados como possíveis substitutos para os tradicionais produtos de construção baseados em cimento Portland.¹⁵ Inicialmente, as pesquisas sobre geopolímeros estavam limitadas à incorporação de matérias-primas naturais, como caulim, metacaulim, cinzas vulcânicas e argilas calcinadas. No entanto, posteriormente, as investigações foram ampliadas para incluir resíduos industriais, como cinzas volantes, lama vermelha, sílica ativa e vidro reciclado.¹⁶ Os geopolímeros são materiais inorgânicos formados por cadeias poliméricas de aluminossilicatos (com altos teores de Al e Si) com estruturas bi ou tridimensionais de Si–O–Al, formando cadeias ou redes unidas por meio de ligações covalentes, podendo ser preparadas por meio da ativação e tratamento alcalino de materiais ricos em aluminossilicatos, como cinzas volantes, metacaulim e outros resíduos sólidos.¹⁷

A rede geopolimérica amorfa tridimensional pode ser representada por meio de uma fórmula empírica genérica do tipo $MP[(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$, em que **M** representa um cátion

como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , \mathbf{P} é o grau de policondensação; $\mathbf{z} = 1, 2,$ ou 3 ; e \mathbf{w} é a quantidade de água de ligação, que é frequentemente considerada a fase que dá a propriedade ligante ao gel geopolimérico.¹⁸ A geopolimerização é processo de reações mais amplo, que engloba a reação de policondensação, conhecida por polissialatos, uma terminologia adotada para abreviatura de poli-silico-aluminatos, que determina a formação de cadeias moleculares constituídas por oligômeros e outras unidades estruturais mais complexas, unidas entre si por ligações covalentes, originando uma resina polimérica amorfa ou semicristalina semelhante a uma pasta de cimento.¹⁹

A relação Si/Al também influencia durante o processo de geopolimerização, na formação das estruturas tridimensionais (Figura 1), por exemplo, para $\mathbf{z} = 1$, os geopolímeros obtidos são do tipo poli(sialato), contendo unidades $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ que formam cadeias e anéis poliméricos, por isso essa razão de óxidos deve ser levada em consideração a fim de obter um material adequado para cada aplicação possível.²⁰

Figura 1. Estruturas poliméricas tridimensionais dos geopolímeros.



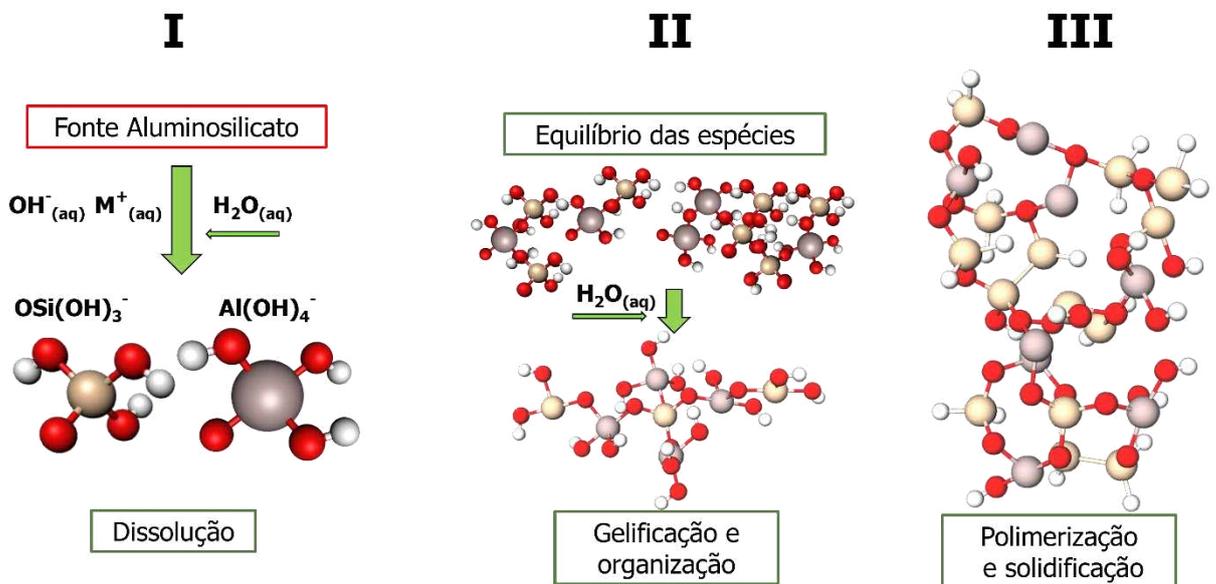
Fonte: O autor (2023).

O processo de geopolimerização é representado de forma resumida na Figura 2, onde os geopolímeros são resultantes de reações, iniciando-se com a dissolução de materiais aluminossilicatos por hidrólise alcalina (consumindo água), liberando monômeros e oligômeros de silicato reativo $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$ e aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, respectivamente, como visto na etapa I.²¹ Uma vez em solução, as espécies livres entram em equilíbrio, para poderem participar do processo de condensação, onde o silicato reativo e os monômeros de aluminato se unem por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando uma estrutura organizada mais

reticulada, expulsando a água devido ao processo de hidrólise e formando o gel de síntese, uma mistura complexa de silicato, aluminato e espécies aluminossilicatadas.²²

Ainda na etapa II, a dissolução de aluminossilicatos amorfos é rápida em pH elevado, criando rapidamente uma solução aluminossilicatada supersaturada, resultando na formação de um gel, à medida que os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação.²³ Esse processo libera a água que foi consumida durante a dissolução. Após a gelificação, o último estágio engloba a policondensação e cristalização dos géis iniciais, uma vez que o sistema continua a se rearranjar e reorganizar, à medida que a conectividade da rede de gel aumenta, culminando na formação da rede tridimensional do geopolímero.²⁴

Figura 2. Ilustração representativa simplificada das etapas do processo de geopolimerização.



Fonte: O autor (2023).

A produção de geopolímeros basicamente necessita de matérias-primas que sejam fontes de silício e alumínio (precursores), além de água e um ativador alcalino. Este último, é crucial para iniciar o processo de polimerização dos componentes. Os geopolímeros podem ser desenvolvidos de diversas fontes alternativas de aluminossilicatos, lama vermelha²⁵, caulim/metacaulim²⁶ e cinzas volantes.²⁴ O precursor mais utilizado é o metacaulim, que provem do caulim, grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, deckita e haloisita,²⁷ além das cinzas volantes de carvão.

1.1.1 Fatores que afetam a síntese dos geopolímeros

A síntese de geopolímeros é influenciada por vários fatores, sendo a composição das matérias-primas utilizadas um dos principais. Outro fator crucial é o tipo de ativador alcalino utilizado e sua concentração. Além disso, o processo de síntese também pode ser influenciado por condições ambientais, como temperatura e pressão, assim como pelo tempo de cura.²⁸

1.1.1.1. Concentração dos ativadores alcalinos

Quando se trata de ativadores alcalinos, os mais comumente utilizados são os silicatos e hidróxidos de potássio e sódio. Além de atuarem equilibrando a carga negativa, estes compostos agem na dissolução das matérias-primas, conferindo-lhes propriedades de materiais ligantes, empregados na fabricação de geopolímeros.²⁹

Outro fator importante inerente aos ativadores alcalinos, é a sua concentração, que pode afetar significativamente as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros.³⁰ Os ativadores promovem a dissolução de aluminossilicatos, alteram a solubilidade e podem acelerar a reação do processo de geopolimerização.³¹ Tendo um efeito significativo na síntese de geopolímeros, influenciam diretamente na polimerização das espécies, valores baixos de concentração ($<4 \text{ mol L}^{-1}$) podem acarretar na dissolução parcial dos materiais precursores, acarretando em um processo de geopolimerização incompleto. Assim, a elevada concentração de hidróxidos favorece a dissociação das espécies.³²

Esta concentração é diretamente proporcional ao pH, ou seja, quanto maior o pH, maior será a concentração alcalina. Isso, por sua vez, afeta o número de íons disponíveis para participar do processo de dissolução.³³ Os hidróxidos podem ser de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), assim com os silicatos podem ser de sódio (Na_2SiO_3) ou de potássio (K_2SiO_3). Essa mistura é amplamente utilizada devido à sua eficácia no aumento da concentração alcalina e, conseqüentemente, na facilitação do processo de dissolução.³⁴

Em um estudo realizado por Cui e colaboradores (2019),³⁵ foi analisado o efeito da concentração do ativador nas propriedades do geopolímero à base de metacaulim, onde uma solução alcalina, preparada por hidróxido de sódio (NaOH), foi utilizada como ativador para a preparação do geopolímero e com variações em sua concentração em 6, 8 e 10 mol L^{-1} . Os resultados dos testes mostraram que a concentração do ativador alcalino é o principal fator que afeta as propriedades mecânicas do geopolímero. A resistência à compressão do geopolímero aumenta com o aumento da concentração do ativador.

À medida que a concentração da solução alcalina se eleva, observa-se um aumento significativo na extensão da dissolução dos monômeros livres resultantes da reação de geopolimerização. Esse fenômeno é atribuído à maior disponibilidade de espécies no meio reacional, proporcionando um ambiente propício para a interação dos componentes.³⁶ Com a ampliação da concentração alcalina, mais reagentes ficam disponíveis, otimizando as condições para a completa realização do processo de geopolimerização. Essa relação direta entre a concentração da solução alcalina e a extensão da dissolução dos monômeros destaca a influência crucial dos parâmetros do meio reacional no desenvolvimento eficaz desse processo químico.³⁷

Para Boca Santa (2016),³⁸ a produção de geopolímeros necessita, também, de uma fonte altamente alcalina para ativar a fração reativa do material, o que resulta na formação e no endurecimento da matriz. Os íons Na^+ e K^+ , presentes nos principais ativadores alcalinos, desempenham papéis distintos na reação, influenciando tanto na dissolução quanto nas taxas de ionização. Em concentrações mais baixas de solução de alcalina, o processo de dissolução foi considerado muito limitado. No entanto, relatos indicam que ambos os ativadores apresentam características semelhantes durante os processos de dissolução e precipitação.

Em um trabalho promissor que buscou investigar a influência da concentração do ativador alcalino em geopolímeros à base de caulim na resistência à compressão em tempos de cura iniciais, Hounsi et al. (2014),³⁹ utilizaram ativadores alcalinos XOH (Na ou K) em concentrações molares de 4 a 12 mol L⁻¹, enquanto a razão volumétrica silicato de sódio/XOH foi mantida igual para todas as composições. Os resultados mostram que o tipo e a concentração das soluções alcalinas alteraram tanto a quantidade de caulinita reagida quanto as características estruturais das fases de gel, a formação de novas fases cristalinas e as resistências à compressão em idades iniciais.

Para Tan (2020),⁴⁰ em sua pesquisa, o aumento da concentração de OH^- levou a uma melhoria na resistência à compressão do material geopolimérico em idades iniciais, atingindo 88–165% do valor padrão para geopolímeros. As resistências à compressão otimizadas foram de 25 MPa e 32 MPa para $[\text{NaOH}] = 10 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{KOH}] = 12 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, com a concentração elevada de NaOH ($>12 \text{ mol L}^{-1}$) favorece a formações elevadas de espécies carbonatadas (Na_2CO_3 e NaHCO_3), devido à carbonatação atmosférica da soda cáustica não reagida ou do silicato de sódio não reagido em excesso, ocasionando a degradação da resistência à compressão.

Portanto, a concentração do ativador alcalino deve ser cuidadosamente controlada, para evitar reações secundárias que possam afetar as propriedades desejadas dos geopolímeros. Uma concentração muito alta pode levar à instabilidade estrutural do material, assim como uma muito baixa pode acarretar a não reação, o ajuste é essencial para a síntese eficiente de geopolímeros.⁴¹

1.1.1.2. Razões molares

A síntese de geopolímeros é um campo de pesquisa em constante crescimento e um dos fatores que influenciam as propriedades do material geopolimérico é a razão Si/Al, representando a relação entre os óxidos de silício e alumínio nas composições químicas das misturas reacionais.⁴² Essa razão desempenha um papel fundamental na estrutura e desempenho dos geopolímeros, influenciando diretamente suas propriedades mecânicas e térmicas. A escolha adequada da razão Si/Al permite ajustar as características dos geopolímeros para atender a requisitos específicos de aplicação, como resistência, durabilidade e estabilidade térmica.⁴³ Essa compreensão aprofundada impulsiona a pesquisa científica e promove o desenvolvimento de soluções mais eficientes e ecológicas para os desafios contemporâneos da área de desenvolvimento de materiais.⁴⁴

O aumento da razão de Si/Al influi diretamente no aumento da resistência à compressão relacionado com o aumento da concentração de silício. No processo de endurecimento das amostras ocorrem às reações de geopolimerização que incluem reações de condensação, produzindo monômeros de silicato e aluminato, como resultado de uma reação de hidrólise ou dissolução dos componentes $[Al(OH)_4]^-$, $[SiO(OH)_3]^-$ e $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$.⁴⁵ Embora os dímeros sejam dominantes nessas condições reacionais, uma polimerização mais elevada se torna difícil e interfere no processo de endurecimento do geopolímero. O alto teor de aluminato formado facilmente, resulta em uma ligação Si–O–Al mais fraca do que a ligação Si–O–Si no sistema geopolimérico. Teoricamente, a ligação Si–O–Si é mais forte do que a Si–O–Al e Al–O–Al, o que significa que a resistência aumenta com o aumento da razão de Si/Al.⁴⁶

Uma razão Si/Al otimizada pode levar a geopolímeros com maior resistência mecânica, tornando-os materiais ideais para uma variedade de aplicações estruturais. Além disso, essa relação afeta a formação da matriz polimérica, influenciando a capacidade de encapsulação de íons e moléculas, o que pode resultar em maior resistência química e durabilidade do material.⁴⁷ Portanto, compreender e controlar o efeito da razão Si/Al é crucial

para projetar geopolímeros com propriedades específicas, contribuindo para avanços significativos na engenharia de materiais sustentáveis.⁴⁸

Segundo Jingkun Yuan (2016),⁴⁹ a baixa proporção de Si/Al afeta a perda de resistência compressiva associada à concentração baixa de silicatos para formar a estrutura de geopolímero. Como resultado, tem-se um alto teor de aluminato no sistema, sendo que o equilíbrio e a estabilidade de ambas as espécies dependem do pH. Dentro de um sistema geopolimérico, a presença de sódio é determinada pela combinação de Na_2SiO_3 e solução de NaOH. A composição de silício deriva tanto de aluminossilicatos, quanto de Na_2SiO_3 , enquanto o conteúdo de alumínio provém exclusivamente dos aluminossilicatos. Contudo, a quantidade de cada componente envolvida na reação de geopolimerização é substancialmente influenciada pela reatividade ou fases reativas dos aluminossilicatos, pelo tempo esperado e pela eficácia de sua incorporação na formação de uma estrutura rígida.

Em seu trabalho realizado sobre a investigação da cinética de reação na formação de fases cristalinas, e propriedades mecânicas nos geopolímeros, Mo Zhang (2017),⁵⁰ apresentou um estudo em múltiplas escalas variando as razões Si/Al de 1,2 a 2,2 e as razões Na/Al de 0,6 a 1,2. Com isso, observou que a evolução das ligações Si-O-T (T: Si ou Al) e Al-O, sugerem que na fração de géis geopoliméricos predomina o comportamento das razões molares, ambos aumentando com as razões molares Si/Al e Na/Al, enquanto o tempo final de cura aumenta com a razão Si/Al, mas diminui com a razão Na/Al, devido à taxa de dissolução e polimerização mais rápida em concentrações mais altas de Na^+ , desfavorecendo a formação de fases cristalinas, conforme diminui essas razões molares.

Isil Ozer et al., (2015)⁵¹ investigaram as relações entre as características estruturais e a resistência à compressão em geopolímeros à base de metacaulim com diferentes proporções molares de de Si/Al de 1.12, 1.77 e 2.20. Os resultados do DRX mostraram que as amostras de geopolímero com proporção de Si/Al de 1.12 continham componentes cristalinos, zeólita A e/ou fases de sodalita, enquanto os geopolímeros com proporção de Si/Al de 1.77 e 2.20 eram semicristalinos com uma pequena quantidade de conteúdo de quartzo, e assim observou uma tendência onde quando se aumenta a razão molar, diminui a cristalinidade e com isso aumenta a resistência estrutural dos geopolímeros.

Em uma pesquisa conduzida por S. Nath et al.(2021),⁵² foram analisados os efeitos das razões Si/Al em geopolímeros à base de cinzas volantes destinados a aplicações de

revestimento. Utilizaram-se soluções de hidróxido de sódio (6,0, 8,0 e 10 mol L⁻¹) e silicato de sódio como ativadores alcalinos para as cinzas volantes. As amostras foram preparadas com relações Si/Al de 2,0, 2,5 e 3,0. Verificou-se que a resistência das amostras aumentou com o aumento da relação Si/Al, com valores de resistência a compressão maiores para a razão molar igual a 3,0. Amostras com uma relação de 2,0 Si/Al exibiram uma microestrutura densa, porém porosa, resultando em resistências inferiores.

Em resumo, o estudo e manipulação cuidadosa da razão Si/Al na síntese de geopolímeros demonstra que esse parâmetro exerce um papel essencial na busca por materiais inovadores e sustentáveis. A capacidade de ajustar as propriedades dos geopolímeros através dessa relação química oferece oportunidades para otimizar o desempenho dos materiais em diversas aplicações, desde construção civil, materiais adsorventes e até setores de alta tecnologia.

1.1.1.3. Tempo de Cura

O tempo de cura é outro fator que desempenha papel fundamental na síntese de geopolímeros. A cura refere-se ao processo pelo qual o geopolímero adquire suas propriedades mecânicas e químicas desejadas em função do tempo.⁵³ Geralmente, o tempo de cura é dividido em duas fases: a cura inicial e a cura final. Na fase inicial, a reação química entre os precursores do geopolímero é acelerada, permitindo a formação de ligações químicas essenciais. O tempo de cura nesta etapa pode variar de algumas horas a alguns dias, dependendo das condições específicas do processo.⁵⁴

A cura pode ser realizada em temperatura ambiente ou moderadamente elevada. O tempo de cura desempenha um papel fundamental na formação e fortalecimento da estrutura tridimensional de geopolímeros.⁵⁵ Durante o processo de cura, as reações químicas entre os componentes aluminossilicatos e o ativador alcalino ganham intensidade, promovendo a transformação da fase gel para uma matriz sólida e coesa. Convém reforçar que o tempo de cura adequado permite a otimização das propriedades mecânicas e físicas do geopolímero, influenciando diretamente na sua resistência compressiva e durabilidade.⁵⁶

Apolonio et. al,⁵⁷ estudaram a produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica. O silicato de sódio é a fonte complementar utilizada na reação de geopolimerização e o tempo de cura estudado foram 7, 14, 21 e 28 dias. A análise do comportamento mecânico e dos espectros de infravermelho sugeriu que ocorreu

maior dissolução da cinza de casca de arroz relacionado ao aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4,0) e do tempo de cura (28 dias). A amostra nessas condições apresentou melhor desempenho, para o aumento da resistência à compressão, devido à maior dissolução dos aluminossilicatos, que são determinantes no processo de formação da rede tridimensional com o passar do período de cura.

Azevedo et. al (2017),⁵⁸ investigaram a produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na_2O e Na_2SiO_3 . Os resultados obtidos demonstraram que as amostras apresentaram alta resistência à compressão, nos tempos de cura inicial (28 MPa) e que aumenta para valores próximos de 48 MPa após 28 dias. Com isso, durante o processo de cura, a resistência mecânica do geopolímero pode aumentar devido às reações presentes de aluminossilicatos.

Para a adequada dissolução e condensação das espécies de sílica e alumina, é necessário aplicar um período de cura apropriado. Um tempo de cura inadequado, com temperaturas extremamente baixas ou altas, pode resultar em um impacto negativo diretamente nas propriedades mecânicas dos geopolímeros produzidos.⁵⁹ A temperatura de cura está intrinsecamente ligada ao tipo e à concentração da solução de reagente alcalino, influenciando diretamente o desenvolvimento da resistência dos geopolímeros. Portanto, durante a síntese dos geopolímeros, a temperatura e o tempo de cura devem ser ajustados em conjunto com a solução do reagente alcalino e o material de origem.⁶⁰

Um tempo de cura prolongado pode resultar em ganhos significativos na resistência final do material, mas é indispensável encontrar um equilíbrio, pois a cura excessivamente longa pode levar a um aumento na porosidade e na permeabilidade do geopolímero.⁶¹ Portanto, a determinação do tempo de cura ideal é um fator crítico para a produção de geopolímeros, pois seu estudo é particularmente complexo devido à cinética da reação, mas a maioria dos autores concorda que o mecanismo envolve a dissolução, seguida de policondensação de gel, influndo no desempenho superior e durabilidade excepcional desses materiais.⁶²

1.1.1.4. Fonte de aluminossilicatos

Os precursores desempenham papel decisivo na síntese de geopolímeros, sendo essenciais para a formação da estrutura que caracteriza os geopolímeros, pois envolvem a reação de um material aluminossilicato com uma solução alcalina para formar uma rede polimérica tridimensional. São os materiais de partida na síntese de geopolímeros e são

tipicamente materiais ricos em silício e alumínio, como metacaulim, cinza volante e escória de alto forno.⁶³

A escolha do precursor influencia diretamente as propriedades do geopolímero resultante, determinam a composição química da matriz geopolimérica, que por sua vez afetam a estrutura e as propriedades do material final. Além disso, a reatividade do precursor é um fator importante na síntese de geopolímeros.⁶⁴ Precursores mais reativos levam a uma maior taxa de polimerização e, portanto, a um tempo de cura mais curto. O teor de silício e alumínio dos precursores também afetam o desenvolvimento do geopolímero e direciona esse material para determinada finalidade. Por exemplo, formar geopolímeros com excelente resistência ao fogo e à temperatura, alta resistência à compressão ou alta capacidade de adsorção. Nessa perspectiva, pesquisadores já vêm adotando alternativa para o emprego de resíduos industriais (cinzas volantes ou escória de alto forno) com método de geopolimerização.⁶⁵

Samantasinghar et al.(2018)⁶⁶ descreveram a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades mecânicas do geopolímero sintetizado a partir da mistura de materiais pozolânicos, ou seja, cinzas volantes e escória como matéria-prima e hidróxido de sódio como ativador alcalino. Os resultados dos testes revelam que a dissolução e a resistência à compressão foram altamente afetadas pelo teor alcalino e pelo componente reativo do material de origem. Os produtos de reação, ligações químicas e desenvolvimento microestrutural são diferentes para diferentes matérias-primas; dependendo da fase reativa presente, demonstrando a reatividade de cada precursor utilizado.

Em seus estudos sobre a síntese de argamassas geopoliméricas à base de cinzas vulcânicas, Kouamo et al.(2013)⁶⁷ buscaram melhorar as propriedades de argamassas geopoliméricas obtidas por um processo de fusão alcalina, promovendo a dissolução de espécies de Si e Al das cinzas vulcânicas e, assim, aumentando sua reatividade. Os resultados deste estudo indicam que as argamassas geopoliméricas sintetizadas pelo método de fusão apresentaram baixo tempo de reação (7–15 min) e alta resistência à compressão (41,5–68,8 MPa). Este estudo mostrou que, ao aumentar a reatividade das cinzas vulcânicas por fusão alcalina e equilibrar a relação Na/Al através da adição de metacaulim, todas as cinzas vulcânicas podem ser recicladas como fonte alternativa para a produção de geopolímeros.

Sitarz et al. (2022)⁶⁸ investigaram a influência da solução de silicato de sódio ou de potássio nas propriedades microestruturais e mecânicas de argamassas geopoliméricas à base

de cinzas volantes e escória de alto forno granulada moída. Observou-se que, à medida que aumenta a quantidade de escória no precursor, cresce a resistência do material. As argamassas com solução alcalina de sódio apresentam maior resistência em tempos de cura iniciais, porém, para tempos de cura mais elevados, 28 dias, as argamassas produzidas com solução alcalina de potássio atingiram maior resistência a compressão, obtendo 75 MPa. A observação da microestrutura da argamassa geopolimérica indica uma alta heterogeneidade da matriz com numerosas microfissuras, onde os defeitos dessa matriz podem ser causados pela rápida cinética da reação de ligação do material ou pela contração associada à secagem do material.

Ye et al. (2017)⁶⁹ conduziram um estudo para avaliar o mecanismo de reação de formação de geopolímero usando lama vermelha como fonte de silício e alumínio. O precursor foi ativado termicamente por álcali e permitiu a dissolução em água para liberar grandes quantidades de espécies solúveis de Na, Al e Si para geopolimerização. Observou-se a necessidade de adicionar mais silício dissolvido, para formar géis geopoliméricos estáveis. A adição de silício dissolvido adicional favoreceu a geopolimerização formando matrizes geopoliméricas densas na cura de longo prazo.

O desenvolvimento dos materiais geopoliméricos podem variar bastante, principalmente devido à ampla variedade de precursores que podem ser utilizados, assim como o processo utilizado na formação dos compostos geopoliméricos. Xinyuan Ke et al. (2015),⁷⁰ ressaltam que as principais matérias-primas submetidas ao processo de ativação alcalina são: escórias de alto-forno, cinzas volantes e metacaulim. Quando formulados em proporções corretas e submetidos a processos de cura adequados, esses materiais podem exibir características como alta resistência à compressão, inércia a ataques químicos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. A seleção dos materiais é influenciada por fatores como disponibilidade, custo, tipo de aplicação e requisitos específicos do produto. As soluções aquosas alcalinas são metais alcalinos solúveis, os mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes em combinação com silicato de sódio ou de potássio.⁷¹

1.1.2 Aplicação dos geopolímeros

Os geopolímeros têm encontrado diversas aplicações inovadoras em vários setores, se destacando na estabilização e encapsulamento de resíduos industriais, oferecendo uma abordagem ambientalmente amigável para lidar com subprodutos tóxicos.⁷² Geopolímeros

porosos são eficientes para a adsorção de metais pesados provenientes de água residual. Na construção civil, os geopolímeros são utilizados como materiais de construção sustentáveis, substituindo parcial ou totalmente o cimento Portland convencional. Essa substituição não apenas reduz a pegada de carbono da construção, mas também resulta em materiais mais duráveis e resistentes.⁷³

Os geopolímeros têm sido usados nas áreas de construção civil, biotecnologias e de materiais, em materiais resistentes ao fogo, isolamento térmico, revestimentos cerâmicos, resinas e compósitos para interiores de aeronaves e automóveis,⁷⁴ utilizando caulinita como principal matéria-prima para a síntese de geopolímero poroso hierárquico bifuncional com objetivo de observar a redução da transferência de calor e ruído sonoro. Para Dao et al. (2019),⁷⁵ o geopolímero apresenta um grande potencial como material de reparo do concreto, devido à resistência à tração e à adesão. Tal fato foi possível ser observado através do trabalho de Noushini (2018),⁷⁶ com a utilização de geopolímeros modificados com fibras de carbono e fibras de basalto para o uso como reforço do concreto. Além disso, possuem resistência à compressão adequada, endurecimento rápido, resistência térmica, resistência a ataques ácidos, permitindo a sua utilização nas mais diversas áreas, nomeadamente na construção civil, cerâmica, indústria automotiva e naval. Eles também podem ser empregados para o armazenamento de materiais tóxicos/perigosos.⁷⁷

Os geopolímeros expandidos são materiais cerâmicos que possuem uma estrutura porosa, semelhante a uma esponja.^{78; 79} Eles são produzidos a partir de resíduos industriais, como cinzas volantes e escórias de alto-forno, que são misturados com um ativador alcalino e um agente expensor. A mistura é então submetida a um processo de cura, que resulta na formação de uma matriz sólida, com uma estrutura celular aberta e interconectada. Essa estrutura porosa confere aos geopolímeros expandidos propriedades interessantes, como baixa densidade, alta resistência mecânica e térmica, e boa capacidade de isolamento acústico e térmico.⁸⁰

A base desses geopolímeros é composta por materiais geopoliméricos, que são formados pela reação química entre materiais aluminossilicatados e soluções alcalinas. O processo de expansão é alcançado por meio da incorporação de agentes expansores, resultando em uma estrutura porosa que confere leveza ao material e uma estrutura tipo esponja. Essa característica singular torna os geopolímeros expandidos uma escolha atrativa para aplicações

construtivas, proporcionando não apenas eficiência no uso de recursos, mas também contribuindo para a redução da pegada de carbono na indústria da construção.⁸¹

Sua resistência excepcional, aliada à sua capacidade de suportar condições extremas, os torna ideais para aplicações diversas, contribuindo para a redução da emissão de gases poluentes e, conseqüentemente, para a eficiência da síntese de materiais de baixo custo. Essa versatilidade nas aplicações dos geopolímeros destaca seu potencial para impulsionar inovações em diversas indústrias, promovendo soluções mais sustentáveis e eficientes.⁸²

1.2 Cinzas volantes

A maior parte da energia utilizada globalmente ainda é proveniente de combustíveis fósseis, tais como carvão mineral, petróleo e gás natural, enquanto as energias de biomassa, hidroelétrica e eólica contribuem em menor escala.⁸³ O carvão mineral se destaca como o combustível fóssil mais abundante no mundo, formado a partir da decomposição de materiais orgânicos ao longo de milhões de anos, com reservas estimadas em torno de 1 trilhão de toneladas. Contudo, o uso do carvão mineral também envolve desafios ambientais significativos, notadamente na forma de cinzas resultantes de sua queima, cuja produção anual em escala global atinge aproximadamente 750 milhões de toneladas.⁸⁴

Acredita-se que essa quantidade de carvão mineral possa sustentar a geração mundial de energia por cerca de 200 anos.⁸⁵ O debate em torno do carvão mineral destaca a necessidade urgente de equilibrar as demandas energéticas com a busca por soluções mais sustentáveis para garantir a preservação do meio ambiente e a segurança energética global, uma vez que seu uso para gerar energia produz um subproduto prejudicial ao ambiente, as cinzas volantes.⁸⁶

A produção dessas cinzas é um processo complexo que depende de vários fatores, incluindo a composição do carvão original, as condições de combustão, o tipo e a eficiência do sistema de controle de emissões e os métodos de disposição utilizados. No Brasil, a produção de cinzas da combustão de carvão atinge aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano, das quais apenas cerca de 50% são aproveitadas.⁸⁷

Em termos de aspecto, as cinzas volantes são um pó mineral fino, em grande parte constituído por pequenas partículas esféricas com dimensões que variam entre 0,5 e 100 µm e com isso, são tão finas e leves. As cinzas volantes são constituídas por uma fase vítrea principal,

de natureza sílico-aluminosa, e secundariamente, por mulita, quartzo, hematita e magnetita. Associada aos grãos de cinzas é comum a ocorrência de carbono amorfo, que são conhecidas por cinzas pesadas.⁸⁸

As cinzas volantes de carvão são descarregadas diariamente de acordo com a produção pelas indústrias, uma única termoelétrica pode gerar centenas de toneladas dessa cinza por ano, sendo a quantidade produzida dependente da demanda por energia elétrica no período. Aproximadamente 600 milhões de toneladas desse rejeito são produzidas anualmente em todo o mundo. Dessas, apenas 40% são usadas como aditivo para aplicações relacionadas com cimento e concreto.⁸⁹ O restante é descartado em aterros, são depositados em bacias de cinzas, configurando-se como um poluente potencial para o solo e as águas subterrâneas, perturbando os ciclos ecológicos e provocando riscos ambientais. Deste modo, formas eficazes para reciclar esse resíduo mostram-se necessárias. Levando-se em conta que as cinzas apresentam alto teor de sílica, elas mostram-se como uma fonte potencial para a síntese de materiais porosos, tais como zeólitas, sílicas mesoporosas, aerogéis de sílica e geopolímeros.⁹⁰

A composição química das cinzas volantes é influenciada pelo tipo de carvão queimado, pelos métodos de coleta e localidade de extração. Existem quatro variedades de carvão comumente usadas em usinas termoelétricas, cada uma com diferenças em termos de capacidade de geração de calor, composição química, quantidade de cinzas produzidas e origem geológica. Essas variedades são: antracito, betuminoso, sub-betuminoso (também conhecidos como hulha) e linhito.⁹¹

Os componentes predominantes das cinzas volantes são os óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio. As cinzas volantes são categorizadas com base na sua composição de óxidos, o que requer uma representação diferenciada da composição. As cinzas que possuem um teor de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 superior a 70% e um baixo teor de cálcio são classificadas como classe F, enquanto as cinzas com um teor desses óxidos entre 50-70% e um alto teor de cálcio são classificadas como classe C. As cinzas da classe C possuem propriedades semelhantes ao cimento, enquanto as cinzas da classe F apresentam propriedades pozolânicas.⁹²

Essas cinzas, provenientes da queima do carvão, representam uma preocupação ambiental considerável, pois sua gestão torna-se complexa devido à sua quantidade expressiva. Uma única termoelétrica pode gerar centenas de toneladas de cinzas anualmente, cujo destino frequentemente resulta em sérios problemas ambientais. A maior parte desses resíduos é

destinada ao fechamento de poços de minas esgotados ou depositada em bacias de cinzas. Esta prática, no entanto, contribui para desafios ambientais, incluindo a presença de metais pesados e agentes poluentes nas cinzas, aumentando os riscos de rompimento dos depósitos, custos de manutenção e contaminação das áreas circunvizinhas.⁹³

Diante desse contexto, a busca por soluções que minimizem o impacto ambiental associado às cinzas das termoeletricas tornou-se uma área de intensa investigação. Diversos pesquisadores estão empenhados em estudar formas de aplicação eficiente desses resíduos, considerando não apenas a sua composição, mas também os desafios relacionados à segurança, custos e impactos na região onde os depósitos de cinzas estão situados.⁹⁴

Por consequência, a conversão de cinzas volantes em geopolímeros não apenas alivia o problema ambiental, mas também promove a conversão de um material residual em um produto útil, com diversas aplicações como peneiras moleculares, adsorventes, entre outros.⁹⁵ Os geopolímeros apresentam resistência química, mecânica e térmica, que os torna um material com grande potencial no uso da pavimentação. Tais características quando atreladas a síntese com material proveniente de rejeitos, podem possibilitar a diminuição dos custos de construção do pavimento asfáltico, bem como a formação de um material com excelentes propriedades.⁹⁶

A principal característica do geopolímero à base de cinza volante é um produto amorfo vítreo, alguns dos constituintes originais, como a cinza volante, se dissolvem e liberam O₂ e outros gases durante o processo de reação, deixando esses poros⁹⁷ e uma proporção maior de microporos, resultando em geopolímero com melhor resistência.

1.3 Caulim

O caulim é um mineral argiloso de cor branca, composto principalmente por silicatos de alumínio hidratados. Sua principal característica é a sua textura suave e sua capacidade de se decompor facilmente em partículas finas. O caulim é amplamente utilizado na indústria de cerâmica, sendo um componente essencial na produção de porcelana, azulejos e outros produtos cerâmicos.⁹⁸ Além disso, é empregado na fabricação de papel, tintas, borrachas e produtos farmacêuticos, devido à sua capacidade de funcionar como agente de carga, melhorando propriedades físicas e químicas desses materiais.⁹⁹

O caulim em seu estado original é inativo e para ser utilizada na preparação de geopolímeros requer um tratamento que o converte a metacaulim, que é mais reativo. Esse

tratamento se dá por meio de um processo chamado metacaulinização, que consiste na calcinação entre 600 °C e 900 °C. Esse processo térmico envolve a desidroxilação do caulim de partida e a estrutura material do caulim colapsa, produzindo aluminossilicato amorfo (metacaulim).¹⁰⁰

O metacaulim, por sua vez, é uma forma processada do caulim, obtida através de tratamentos térmicos controlados. Esse processo modifica suas propriedades, conferindo-lhe características especiais que o tornam valioso em diversas aplicações. Uma das principais utilizações do metacaulim é na produção de concreto de alto desempenho, onde atua como adição mineral.¹⁰¹ Sua presença no concreto melhora a resistência, durabilidade e a reatividade pozolânica, contribuindo para a redução da emissão de dióxido de carbono na produção de cimento, uma vez que permite a utilização de menor quantidade desse material na mistura.¹⁰²

Tanto o caulim como o metacaulim desempenham papéis cruciais em várias indústrias, destacando-se como importantes recursos minerais. Enquanto o caulim é essencial em setores como cerâmica e papel, o metacaulim tem ganhado destaque na construção civil, promovendo avanços significativos na formulação de concretos mais eficientes e sustentáveis. Esses minerais exemplificam como a exploração e o desenvolvimento de recursos naturais podem impulsionar inovações em diversas áreas da indústria.¹⁰³

O interesse crescente na utilização de caulim como matéria-prima para síntese de sólidos inorgânicos está em sua alta qualidade e baixo preço, além de ter razão Si/Al próxima a 1, compatível com zeólitas, ou geopolímeros com essa razão molar. Entretanto, sua utilização direta é pouco aplicada, tendo em vista que a caulinita é seu principal componente e mesmo sendo bastante versátil na indústria, é estável e inerte quimicamente entre pH 4 e 9, com isso, faz-se necessário um tratamento no caulim para aumentar sua reatividade, a metacaulinização.¹⁰⁴

O processo de metacaulinização envolve a ativação térmica do caulim através da calcinação, que resulta na transformação da caulinita em metacaulinita. Durante este processo, ocorre a remoção de grupos estruturais OH da caulinita.¹⁰⁵ Na fase metacaulinita, a folha tetraédrica de átomos de silício persiste, embora de forma distorcida, enquanto a folha octaédrica de átomos de alumínio é fortemente alterada. Durante a metacaulinização, o caulim é aquecido a temperaturas elevadas, geralmente entre 600 °C e 800 °C, em fornos muflas.¹⁰⁶

A metacaulinização promove a desidratação da estrutura cristalina do caulim, resultando na formação de metacaulim, uma fase amorfa mais reativa. Esse material apresenta propriedades pozolânicas, o que significa que pode reagir com o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento, formando silicatos de cálcio hidratados. Essa reação adiciona coesão e durabilidade ao concreto, melhorando suas características mecânicas e diminuindo a permeabilidade, sendo uma etapa crucial na produção de metacaulim, proporcionando um material altamente benéfico para a síntese de matérias de baixo custo, como zeólitas e geopolímeros.¹⁰⁷

1.4 Ligante asfáltico

A crescente frota de automóveis e a necessidade de uso de transportes pela sociedade estão pressionando a expansão de tráfego, trazendo consequências negativas para a infraestrutura rodoviária, tendo em vista a importância desse modal para o giro na economia do país, necessitando a modernização e manutenção da rede rodoviária global para um alto padrão de viagens. Com isso, pesquisas nessa área têm sido reportadas, de forma a atender a sociedade com pavimentos mais resistentes e mais seguros, para suprir a grande necessidade do transporte de pessoas e de cargas, que aumentam diariamente. Ademais, a preocupação ambiental crescente requer que técnicas mais avançadas sejam utilizadas na construção de estradas e rodovias, com fins de reduzir a emissão de poluentes, causada pelo aquecimento do ligante durante o seu processamento na pavimentação asfáltica.¹⁰⁸

Os ligantes asfálticos (LA) são produtos da destilação do petróleo cru, sendo formado após a retirada dos outros componentes voláteis, são materiais betuminosos, e apresentam cor escura com consistência adequada para uso na pavimentação. Podem ser obtidos por evaporação natural, quando proveniente de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais).¹⁰⁹ São constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, em que predominam os elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e, em menor quantidade, alguns metais (níquel, vanádio, ferro, entre outros). O ligante asfáltico é aplicado em diversas áreas como a construção civil, impermeabilização de pisos e paredes, imprimação da base dos pavimentos, e principalmente na pavimentação asfáltica.¹¹⁰ No Brasil aproximadamente 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser utilizado também em ruas e travessas residenciais.

Por ser um material viscoelástico a temperatura ambiente, quando submetido a baixas temperaturas apresenta características de um sólido vítreo e em altas temperaturas comporta-se como um fluido viscoso¹¹⁰, o que torna o LA um material largamente utilizado em pavimentação, as principais razões para esse fim são: a forte união dos agregados proporcionada, agindo como agente ligante, permitindo uma flexibilidade controlável; atuando como impermeabilizante; é resistente à ação da maioria dos sais, ácido e álcalis, sendo utilizado também na forma de emulsão ou aquecido, em combinações diferentes de minerais, com ou sem aditivos.¹¹¹

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), os ligantes asfálticos devem ser comercializados em faixas padronizadas de consistência, tipos ou graus. Essa classificação está relacionada a medidas obtidas a partir de ensaios de penetração (ASTM D5, 2005; NBR 6576, 2007). Essa classificação se dá, principalmente, na resistência do ligante asfáltico a temperatura de 25 °C, considerada a temperatura média do pavimento em serviço, podendo ser classificados como: 30-45, 50-70, 85-100 e 150-200, essas classificações referem-se à viscosidade e resistência do asfalto, determinando sua adequação para diferentes condições climáticas e tipos de tráfego. Nessa classificação o LA 30-45, com menor valor de penetração, possui uma consistência que permite uma leve impressão do dedo polegar quando aplicado com força, são mais maleáveis, ideais para climas frios, enquanto o “mais mole” (maior valor de penetração), 150-200, possibilita deixar uma marca na superfície da amostra apenas com uma leve pressão ao toque,¹¹² são mais rígidos e adequados para regiões quentes.

As frações constituintes do LA, são a maltênica, que apresenta baixa polaridade, composta por saturados, resinas e aromáticos e a asfáltica, que constitui a fração mais pesada e polar do LA. Essa classificação é conhecida como SARA (Saturados, Aromáticos Resinas e Asfaltenos). Na fração maltênica, os saturados podem influenciar negativamente a suscetibilidade térmica do LA, enquanto os aromáticos influenciam as propriedades físicas, e as resinas afetam a ductibilidade do LA. Os asfaltenos afetam a viscosidade do LA¹¹³

Na pavimentação, o preparo mais comum das misturas asfálticas é realizado a temperaturas elevadas, da ordem de 150-175 °C. Essas misturas são denominadas misturas asfálticas quentes (MAQs).¹¹⁴ Essas misturas apresentam bom desempenho, pois recobrem eficientemente os agregados. Contudo, as elevadas temperaturas de usinagem e compactação geram alguns problemas, como: envelhecimento precoce do LA; emissão de compostos tóxicos

liberados pelo LA aquecido e maior gasto de energia no aquecimento do LA. Consequentemente, maior emissão de gases do efeito estufa.

Em buscas de melhorias nas propriedades mecânicas do pavimento, assim como melhorias ambientais, o estudo e produção de misturas asfálticas mornas (MAM), tem se mostrado promissor, com a possibilidade de reduzir as temperaturas de usinagem e compactação (TUC) em até 50 °C.¹¹⁵

A produção de misturas asfálticas mornas é possível a partir de várias tecnologias, entre estas, o intumescimento do LA com a formação de espuma, introdução de aditivos orgânicos e surfactantes, redutores de viscosidade de forma direta, no ligante, ou durante o processo de mistura e liberação de vapor de água por materiais que contenham água ligada em sua estrutura, causando microespumação¹¹⁶ como é o caso dos geopolímeros. Essas MAMs são essenciais para uma mudança na indústria de asfalto, pois reduzem notoriamente o consumo de energia e consequentemente a liberação de gases poluentes, trazendo uma redução de custos para a indústria, mantendo a qualidade do produto e com a possibilidade de diminuição de liberação de materiais prejudiciais ao meio ambiente.

No presente trabalho, é apresentado a síntese de geopolímeros, utilizando cinzas volantes de carvão, como fonte de Si e Al combinadas com caulim com fins de aplicação como aditivo no ligante asfáltico visando a melhoria de suas propriedades para produção de misturas asfálticas mornas, com potencial para reduzir as TUCs e melhorar o recobrimento dos agregados. e avaliar a sua.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar geopolímeros a partir de cinzas volantes de carvão e de metacaulim e avaliar a sua viabilidade na melhoria de propriedades do ligante asfáltico.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar pré-condicionamento nas cinzas volantes com base em suas propriedades físico-químicas, com vistas à remoção de interferentes para seu uso na síntese;
- Investigar métodos de síntese de geopolímeros utilizando a cinza volante como substrato;
- Promover a modificação do caulim à metacaulim;
- Estabelecer por meio de cálculos estequiométricos as proporções de substrato (cinza e metacaulim) seguindo as razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Sintetizar geopolímeros utilizando uma mistura de cinza e caulim como substratos;
- Examinar em diferentes tempos de cura os materiais sintetizados;
- Avaliar os geopolímeros sintetizados na modificação do LA como potencial aditivo de MAM;
- Caracterizar os materiais obtidos, por meio das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e termogravimetria (TG);
- Avaliar as propriedades do ligante puro e modificado com geopolímero quanto à modificação das propriedades viscoelásticas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As cinzas volantes do carvão foram cedidas pelo grupo ENEVA (Pecém II) e coletadas diretamente nos filtros de manga da termelétrica situada no município de São Gonçalo do Amarante-CE. Essas amostras são classificadas como cinzas de classe F, em que a soma de seus óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) correspondem a pelo menos 70% de sua composição em massa.¹¹⁷ As sínteses dos geopolímeros foram realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará. Os demais reagentes utilizados na síntese dos materiais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Reagente	Fórmula Química	Grau de pureza (%)	Marca
Hidróxido de Sódio	NaOH	≥ 97	Vetec
Aluminato de Sódio	NaAlO ₂	40 – 45	Sigma-Aldrich
Metassilicato de Sódio	Na ₂ SiO ₃	97	Vetec

Fonte: O autor (2023)

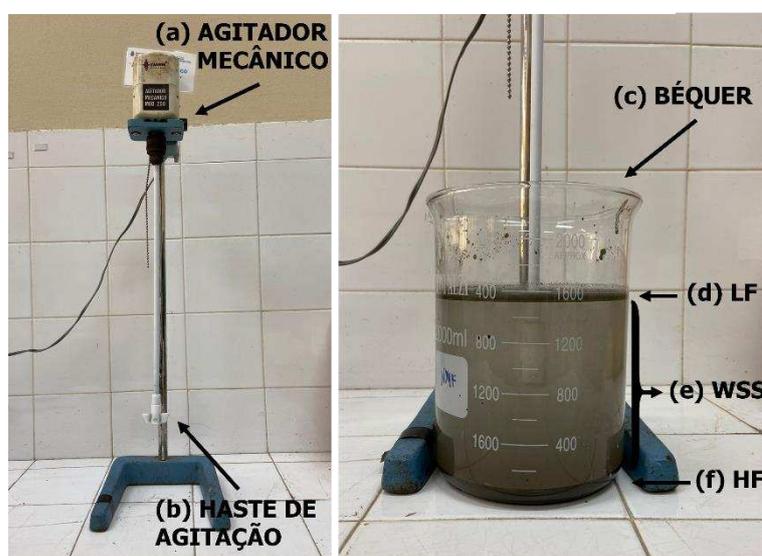
As modificações do ligante asfáltico e demais aplicações foram realizadas no laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP), Departamento de Engenharia de Transportes – UFC, utilizando um ligante asfáltico (LA) com grau de penetração 50/70, cedido pela Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Petrobras - LUBNOR).

3.1 Tratamentos das cinzas

Um dos problemas da síntese de aluminossilicatos com a cinzas volantes é a grande quantidade de ferro presente nas mesmas, que em meio básico podem interferir na síntese, uma vez que pode sofrer reações paralelas reduzindo a reatividade de silicatos e aluminatos para a formação do material desejado.¹¹⁸ Desse modo, realizou-se tratamentos na cinza com o intuito de remover sais e óxidos de ferro, que pudessem vir a interferir no processo de extração de sílica e alumina¹¹⁹, sendo necessário um processo de pré-tratamento, no qual foi realizada a separação das porções que compõem as cinzas volantes, denominada a partir daqui como FA (do inglês, *Fly Ash*), seguindo metodologia descrita por Vassileva¹²⁰, com adaptações.

A primeira parte do tratamento das cinzas consistiu em separação granulométrica, com o objetivo de padronizar as partículas de cinzas quanto a seu tamanho, bem como promover a retirada de impurezas cujo diâmetro fosse maior que o da abertura da peneira. Em seguida, 150,0 g de FA foram colocadas em um béquer de 2 L, contendo 1,5 L de água destilada (razão massa volume de 1:10), à temperatura ambiente. A suspensão foi agitada com auxílio de agitador mecânico durante 4 h, seguida de repouso e, após 24 h, foi obtida a cinza tratada, com menor quantidade de impurezas. O sistema utilizado nessa etapa é representado na Figura 3.

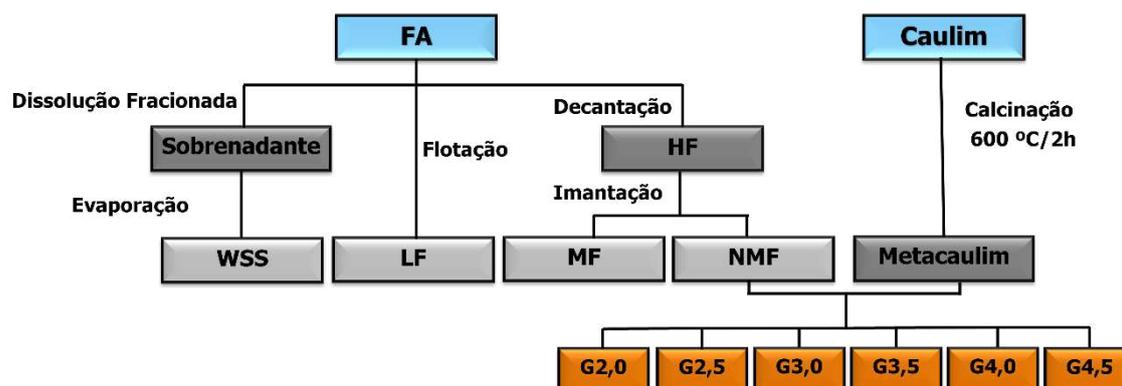
Figura 3. Sistema utilizado no tratamento das cinzas volantes.



Fonte: O autor (2023)

Após o processo de tratamento, obteve-se três amostras: fração leve (*Light Fraction* - LF), sais solúveis em água (*Water Soluble Salt* - WSS) e fração pesada (*Heavy fraction* - HF). A amostra HF, subdivide-se em outras duas: fração magnética (*Magnetic Fraction* - MF) e fração não magnética (*Non-Magnetic Fraction* - NMF), as duas frações foram separadas por meio de separação magnética, seguindo o procedimento que é ilustrado na Figura 3, mas com o auxílio de ímãs de neodímio. A partir da NMF, realizou-se a síntese dos geopolímeros. O fluxograma do processo descrito é apresentado na Figura 4, mostrando ainda a proporção dos geopolímeros desenvolvidos, variando de 2,0 a 4,5, em razões de óxidos de alumínio e silício.

Figura 4. Processo de separação dos componentes da cinza.



Fonte: O autor (2023)

3.1.1 Sais solúveis em água (WSS)

Os sais solúveis, compostos principalmente de sulfatos, carbonatos e silicatos¹²¹, foram recuperados da solução por evaporação, restando apenas o sólido ao final do processo (WSS) (Figura 3e). Alíquotas dessa mistura, foram aquecidas até evaporação, em um béquer, com auxílio de uma chapa de aquecimento. Partiu-se de uma massa de 150,0 g de FA, obtendo-se 2,49 g de WSS, o que corresponde a 1,66%.

3.1.2 Fração leve (LF)

A parte leve das cinzas volantes, apresentada na Figura 3d, foi recuperada cuidadosamente por flotação e filtração. A recuperação de LF está na faixa de 0,0096 a 0,01% (0,0136 g), devido ao ínfimo rendimento obtido, se torna difícil sua aplicação em síntese.¹²²

3.1.3 Fração pesada (HF)

A amostra HF foi obtida por meio de decantação (Figura 3f). Depois do material seco, foi possível obter dois produtos: a fração não magnética (NMF) e Fração magnética (MF). Essa amostra representa a maior porção dessa separação, obtendo-se 145,8328 g (97,22%).

3.1.4 Fração Magnética (MF)

A separação magnética foi realizada seguindo metodologia aplicada na parte inicial, dispersão/suspensão da fração HF em meio aquoso, e com a adição de ímãs de neodímio ao

sistema, onde foram recuperadas as partes sensíveis ao campo eletromagnético, cerca de 20% da amostra HF.

3.1.5 Fração não magnética (NMF)

A partir do material NMF, de onde foram retirados os sais e íons interferentes, promoveu-se a extração dos materiais de interesse para a síntese de geopolímeros. Essa porção representa a parte não magnética residual do processo de imantação, compondo 80% da amostra HF.

3.2 Metacaulinização

O caulim utilizado nesse trabalho foi fornecido pela Rocha Minérios (Juazeirinho-PB) e foi submetido a tratamento térmico a 600 °C durante 2 h, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a fim de modificá-lo por meio da remoção de grupos hidroxila estruturais, provocando rearranjo de Si e Al e levando à formação de metacaulim, material amorfo e mais reativo, portanto mais adequado para a síntese de aluminossilicatos como geopolímeros.¹²³

3.3 Síntese dos Geopolímeros

A síntese dos geopolímeros foi realizada seguindo a metodologia de Duxson²¹, com adaptações, utilizando como fonte principal e complementar de silício e alumínio a cinza volante (FA), mais precisamente a porção denominada NMF, além do metacaulim.

As pastas de geopolímeros tiveram mistura reacional (razão molar SiO₂/Al₂O₃) de 2,0;2,5;3,0;3,5;4,0 e 4,5, permitindo assim a síntese de materiais com diferentes estruturas, uma vez que a proporção entre o silício e o alumínio determina o tipo de estrutura tridimensional dos aluminossilicatos e, conseqüentemente, suas características e aplicação.

Esses valores de razões molares entre os óxidos foram escolhidos a partir de informações disponíveis em trabalhos anteriores^{124; 125; 126} em que são apresentadas, na forma de diagramas ternários, condições composicionais que se mostram atrativas para o propósito deste trabalho, onde se busca estudar a influência dessa relação e a possibilidade de aplicação desses materiais formados, como por exemplo adsorção em meio aquoso. A razão molar entre os óxidos foi obtida por meio de cálculos estequiométricos e seguidos rigorosamente.

Determinadas quantidades das amostras NMF e MK foram ativadas mediante tratamento com $\text{NaOH } 10 \text{ mol L}^{-1}$, durante 1 h, sob agitação, à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, em banho de glicerina, visando a solubilização do Si e do Al, nas formas apropriadas. Em alguns casos, dependendo da razão de óxidos, fez-se necessário a adição de aluminato de sódio (NaAlO_2) ou de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) para o ajuste da composição molar da mistura. Logo após, as pastas obtidas foram transferidas para moldes cilíndricos de teflon, com 40 mm de altura e diâmetro interno de 30 mm (Figura 5).

Figura 5. Fôrma utilizada para moldar os geopolímeros. Escala (aresta dos quadrados): 1 cm.



Fonte: O autor (2023).

Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos ao processo de cura a temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, com período de cura de 7, 14, 21 e 28 dias. As amostras obtidas e os tempos de cura estudados estão resumidas na Figura 6.

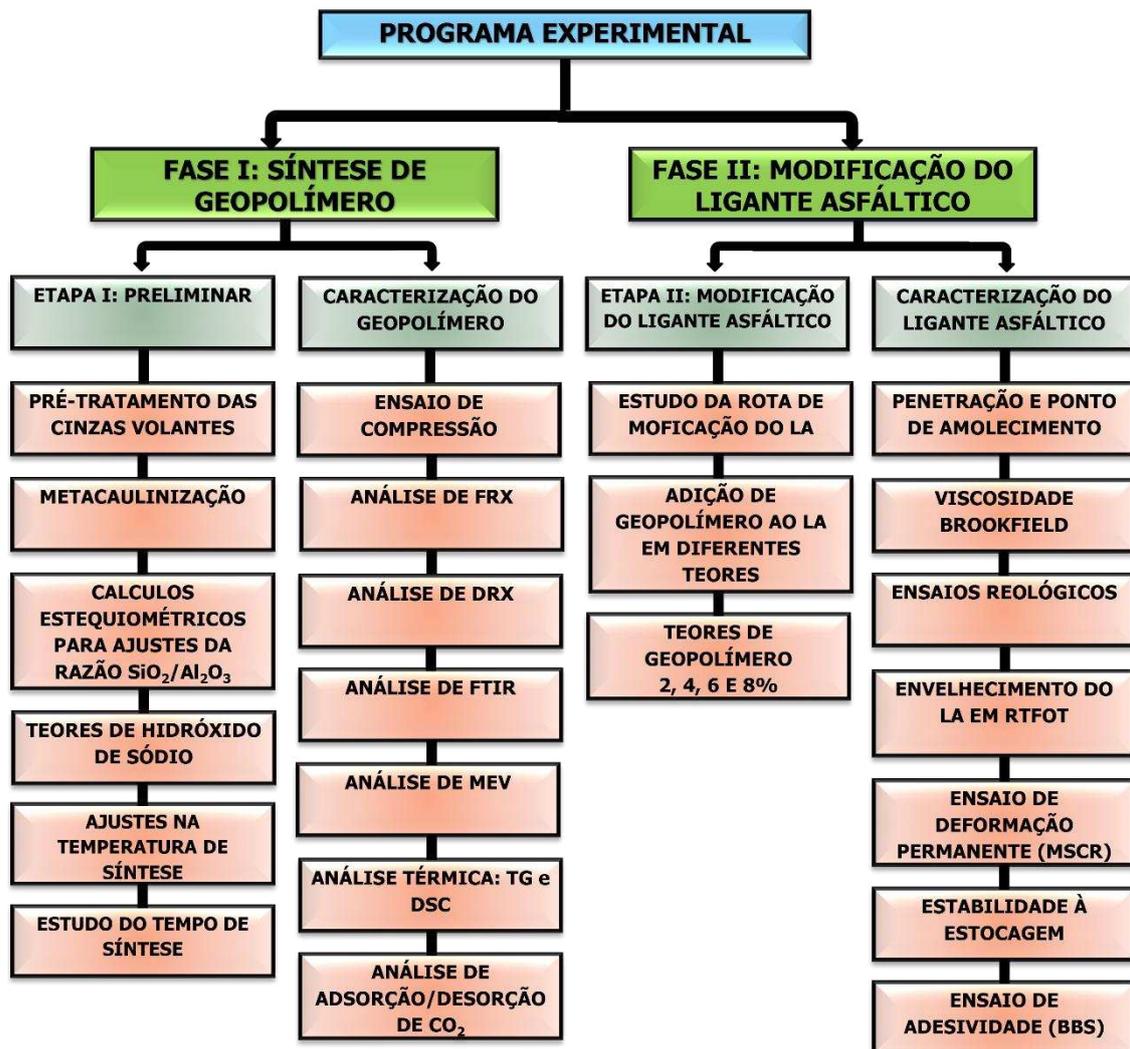
Figura 6. Razões molares (2,0; 2,5; 3,0; 3,5;4,0 e 4,5) e as condições de tempos de cura estudados (7, 14, 21 e 28 dias).

G2,0	G2,5	G3,0	G3,5	G4,0	G4,5
G2,0_7	G2,5_7	G3,0_7	G3,5_7	G4,0_7	G4,5_7
G2,0_14	G2,5_14	G3,0_14	G3,5_14	G4,0_14	G4,5_14
G2,0_21	G2,5_21	G3,0_21	G3,5_21	G4,0_21	G4,5_21
G2,0_28	G2,5_28	G3,0_28	G3,5_28	G4,0_28	G4,5_28

Fonte: O autor (2023).

O programa experimental desta pesquisa foi dividido em duas fases, a fim de atingir os dois objetivos principais, sendo elas: (i) síntese dos geopolímeros, por meio dos cálculos estequiométricos e testes de variação de tempo, temperatura e concentração de NaOH e caracterização dos materiais obtidos e (ii) modificação do ligante asfáltico com o geopolímero, com a verificação do potencial de aplicação desse material em asfalto, por meio dos ensaios propostos indicados no fluxograma. Um organograma descritivo do programa experimental é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Programa resumido, como norteador, da parte experimental desenvolvida desta tese.



Fonte: O autor (2023).

3.4 Síntese dos Geopolímeros expandidos

Os geopolímeros expandidos foram preparados por meio da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no gel de síntese, numa proporção 4:1 (m/v) de fonte silício/alumínio para H_2O_2 . Essa proporção foi a razão ideal de síntese encontrada durante os testes. As etapas restantes da síntese para os geopolímeros segue como descrito na seção 3.3.

3.5 Modificação do ligante asfáltico (LA)

Para o preparo dos ligantes modificados foi utilizado misturador IKA® modelo RW20 equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante (Figura 8). O ligante asfáltico foi modificado por meio da adição de geopolímero com razões de 2, 4, 6 e 8%, em massa, e as amostras foram denominadas incluindo-se o prefixo “LA” à nomenclatura (Exemplo: LAG4,0_28). A modificação foi realizada a temperatura de 90 °C por 1 h, com velocidade de rotação de 1500 rpm.

Figura 8. Sistema utilizado na modificação do ligante asfáltico.



Fonte: O autor (2023).

Na etapa preliminar, o ligante asfáltico foi inicialmente aquecido a 150 °C para que ficasse fluido para ser pesado e transferido para um béquer de aço. Após a estabilização da temperatura e com o misturador já em funcionamento, o geopolímero foi introduzido nos teores adequados (atentando para massa total de 400 g do sistema (porcentagem de geopolímero mais ligante asfáltico). No momento da adição do material, observou-se liberação de bolhas,

resultando em um aumento considerável de volume, um forte indicativo da liberação de água presente na estrutura porosa do geopolímero.

3.6 Ensaios de Caracterização dos Materiais

Para um melhor entendimento dos materiais obtidos em termos de características físicas e químicas, foram realizados alguns ensaios, sendo eles: resistência à compressão, espectroscopia de infravermelho (IV), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fluorescência de raios-X (FRX). A utilização dessas técnicas forneceu elementos que auxiliaram na identificação da natureza de interação entre os materiais e suas propriedades.

3.6.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica baseada na medida da intensidade dos raios-X característicos, emitidos pelos elementos constituintes de uma amostra, desse modo sendo possível verificar a composição química das amostras. As medidas de FRX foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC, usando espectrômetro de raios-X de dispersão de comprimento de onda (WDX) sequencial da Rigaku, modelo ZSX mini II, operando a 40 kV e 1,2 mA, com tubo de Pd capaz de produzir análises semiquantitativas dos elementos de número atômico maior ou igual ao do elemento flúor até o elemento urânio.

3.6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foram realizadas a fim de identificar modos vibracionais característicos das ligações presentes em cada amostra. As amostras foram dispersas em KBr, na forma de pastilhas, e analisadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} em equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, da Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química da UFC.

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando equipamento Quanta FEG, modelo 450-FEI, com feixe de elétrons com aceleração de 5,0 a 20,0 kV e detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de raios-X. As amostras foram previamente preparadas em fita de carbono dupla face sobre

suportes de alumínio, recobertas com uma fina camada de ouro em atmosfera de argônio e sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES. As medidas foram realizadas na Central Analítica da UFC.

3.6.4 Ensaio de Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado em todos os corpos de prova, com velocidade de aplicação de carga igual a 500 N s^{-1} . O ensaio foi realizado na Máquina Universal de Ensaio EMIC 300 com capacidade de 300 kN no Laboratório de Materiais de Construção Civil–LMCC, da UFC. A pasta foi colocada em moldes cilíndricos de $4 \times 4 \text{ cm}$ de aresta. A fôrma foi confeccionada em [®]Teflon com paredes lisas e sem reentrâncias ou saliências.

3.6.5 Termogravimetria (TG)

As características termogravimétricas como uma função da temperatura em uma atmosfera controlada dos materiais sintetizados foram investigadas por análise termogravimétrica. Essa técnica monitora a variação de massa da amostra (perda e/ou ganho) em função da variação de temperatura imposta ao material analisado, elevando-se a temperatura da amostra de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até 900°C sob fluxo de ar sintético e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em equipamento TGA Q50 TA *Instruments*, da Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química da UFC.

3.6.6 Fisissorção de Nitrogênio (N_2)

A técnica de fisissorção de nitrogênio (N_2), a temperatura de 77 K, é utilizada para o estudo das propriedades texturais dos materiais. O adequado tratamento da isoterma permite determinar diferentes parâmetros dos materiais, tais como: área superficial específica (S_{BET}), área superficial externa (S_t), tamanho de poros e sua distribuição, volume de microporos (V_0), volume de mesoporos (V_{Meso}), dentre outros.

As isotermas dos materiais estudados foram obtidas em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 Plus 2.0, no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h e posteriormente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h. O intervalo de pressão relativa foi de aproximadamente 6×10^{-6} a 1,0 atm. As áreas superficiais específicas foram

obtidas utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), com ajustes dos parâmetros de Rouquerol.

Para a determinação do tamanho e de poros e sua distribuição, o método BJH foi utilizado. Esse método admite que todos os poros apresentam formato cilíndrico e, para obtenção dos dados e realização dos cálculos, utiliza-se os dados da isoterma de dessorção.

3.7 Caracterização do LA puro e modificado

Os materiais obtidos após a modificação do LA foram caracterizados em relação a suas propriedades viscoelásticas e ao comportamento dos geopolímeros como modificante frente a essas propriedades, foram realizados alguns ensaios, sendo eles: ponto de penetração e amolecimento, viscosidade, e ensaios reológicos. A utilização dessas técnicas permitiu identificar a interação entre os materiais e suas propriedades.

3.7.1 Penetração (PEN)

O ensaio empírico de penetração é a medida da profundidade, em décimos de milímetro, onde uma agulha, com massa igual a 100 g, penetra em uma amostra de volume padronizado de ligante asfáltico, em um período de 5 segundos à temperatura de 25 °C. Quanto mais rígido for o asfalto, menor será a penetração da agulha. A norma utilizada para este ensaio é a ASTM D5 (2013). Em cada ensaio de penetração, três medidas individuais são realizadas. A média dos três valores é aceita se estiver dentro dos padrões de repetição estabelecidos na norma ASTM D5.

3.7.2 Ponto de amolecimento (PA)

O ensaio de ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece, em ambiente controlado, e atinge uma determinada condição de escoamento. É denominado como ensaio de anel e bola e visa medir a evolução da consistência da amostra em função da temperatura, podendo ser correlacionado com a dureza do material.¹²⁷ Uma bola de aço de dimensões e peso especificados é colocada no centro de uma amostra de asfalto que está confinada dentro de um anel metálico padronizado. Todo o conjunto é colocado dentro de um banho de glicerina, em um béquer, conforme a norma ASTM D36 (2010). O banho é aquecido a uma taxa controlada de 5 °C min⁻¹. Quando o asfalto amolece o suficiente para não mais suportar o peso da bola, a bola e o asfalto deslocam-se em direção

ao fundo do béquer. A temperatura é marcada no instante em que a mistura amolecida toca a placa do fundo do conjunto padrão de ensaio. O teste é conduzido com duas amostras do mesmo material. Se a diferença de temperatura entre as duas amostras exceder 2 °C, o ensaio deve ser refeito.

3.7.3 Viscosidade Rotacional

As amostras de LA puro e modificados tiveram suas viscosidades determinadas utilizando viscosímetro rotacional Brookfield, modelo DVII⁺, acoplado a um controlador de temperatura. No ensaio foi utilizado o *spindle* de número 21. Os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM D 4402 nas seguintes temperaturas: 135 °C, 150 °C e 177 °C a diferentes taxas de cisalhamento, como forma de verificar o efeito a redução na faixa de temperatura de usinagem e compactação.

3.7.4 Ensaio em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) modelo DHR3 fabricado pela TA Instruments. As amostras foram preparadas em moldes de silicone de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

Os ensaios de varredura de frequência (*Frequency Sweep* - FS) foram realizados utilizando geometria de placas paralelas para obtenção dos parâmetros de módulo complexo (G^*) e ângulo de fase (δ) em função da frequência. Os ensaios foram realizados em frequências entre 0,01 e 100 Hz, em temperaturas de 46, 52, 68, 74 e 80 °C. A temperatura de referência das curvas mestras foi 60°C.

Os dados foram tratados utilizando-se da construção de uma curva mestra. Este procedimento é o princípio da superposição tempo-temperatura, que usa a equivalência entre frequência e temperatura e permite prever as características do ligante para faixas de frequências e/ou temperaturas específicas. Os ensaios são baseados nas temperaturas de serviço em que o ligante é utilizado.

3.7.5 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

O ensaio de MSCR (*Multi Stress Creep and Recovery*) é utilizado para avaliar a resistência a deformação permanente do LA. O ensaio avalia capacidade do LA de retornar a sua forma original após sofrer uma tensão, exemplo disso seria a passagem de um caminhão

pelo pavimento. O ensaio consiste em submeter o LA a repetidos ciclos de tensão e relaxamento, utilizando tensões de 100 Pa e 3200 Pa. O tempo de aplicação da tensão é de 1 s e o tempo de relaxamento é de 9 s. O ensaio foi realizado de acordo com as diretrizes normativas da AASHTO TP 70-12.

3.7.6 Estabilidade a estocagem

Para avaliar a estabilidade à estocagem, os ligantes modificados foram submetidos ao ensaio de separação de fases, conforme descrito na norma ASTM D7173-14(2014). Aproximadamente 50 g de amostra foram depositados em tubos de alumínio, e mantidos em posição vertical por 48 h, em estufa, a 163 °C. Em seguida, os tubos foram resfriados a -10 °C, por 4 h. Os tubos foram então divididos em três partes: topo, centro e fundo. A porção central foi descartada e as porções topo e fundo foram submetidos à determinação do ponto de amolecimento e ensaios reológicos de varredura de frequência (0,1 a 100 Hz) em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico, nas temperaturas de 25°C e 60°C.

3.7.7 Ensaio de adesividade

O ensaio de adesividade foi realizado de acordo com a norma DNER 078/94. O ensaio consiste na verificação da capacidade dos agregados permanecerem recobertos pelo ligante logo após serem completamente imersos em água por um período de 72h, a 40 °C. Os agregados utilizados foram separados em um conjunto de peneiras de abertura de 19 mm, ficando retido na peneira de 12,5 mm, pesou-se 500 g, logo após, lavado e colocado em estufa a 120 °C durante 2 h. Pesou-se 17,5 g do ligante asfáltico (modificado e puro) previamente aquecido e misturou-se com 500 g de agregados até completo envolvimento da amostra. Depois de resfriada, a amostra foi colocada em um béquer de 1 L e aquecido em estufa a 40 °C por 72 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os detalhes e análises deste trabalho foram segmentados em capítulos distintos, facilitando a estruturação e compreensão das várias aplicações e propriedades físico-químicas dos geopolímeros. Essa divisão em partes específicas permitiu uma abordagem mais aprofundada sobre as diferentes utilizações e características desses materiais. Cada capítulo se dedicou a explorar um aspecto particular dos geopolímeros, abrangendo desde as características de seus materiais precursores, como suas propriedades estruturais e suas aplicações práticas, evidenciando a diversidade e relevância desses compostos na indústria e na pesquisa científica, permitindo a organização das informações adquiridas em grupos de amostras.

O capítulo 5 trata do aspecto geral dos materiais desenvolvidos, apresentando a síntese dos geopolímeros e discorrendo sobre a caracterização química dos mesmos, avaliando a modificação dos precursores utilizados na produção dos materiais, de forma que as principais propriedades para as amostras possam ser inferidas sobre a viabilidade da reprodução da síntese.

Os capítulos 6 e 7 apresentam os resultados para os materiais preparados discutindo as interferências na razão de óxidos de Si/Al na estrutura dos materiais, bem como a influência do tempo de cura dos geopolímeros.

O capítulo 8 apresenta as sínteses de geopolímeros expandidos, demonstrando a influência de aditivo na pasta geopolimérica na formação/expansão de microporos/mesoporos.

A aplicação desses geopolímeros serão apresentados no capítulo 9, apresentando a influência desses materiais como modificantes de ligante asfáltico. Para finalizar, as principais conclusões do trabalho estão organizadas no capítulo Conclusões Gerais.

5 OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

Os geopolímeros obtidos se apresentam como cilindros, denominados de corpos de prova (CPs), de coloração acinzentada (Figura 9a). Após o período de cura, os CPs foram pulverizados (Figura 9b).

Figura 9. Aspectos das amostras sintetizadas:(a) corpos de prova e (b) material pulverizado.



Fonte: O autor (2023).

Após a síntese, os CPs foram rompidos para teste de resistência a compressão, o material foi macerado e depois pulverizado, passado em uma peneira, com tamanho da abertura médio de 11 μ m (200 mesh), para ajuste granulométrico.

Na Figura 9a é possível observar o aparecimento de manchas brancas provenientes da cristalização de hidróxido de sódio nas extremidades em contato com o ar, o que pode ser resultado do excesso de concentração da substância na solução utilizada.

Esse fenômeno é conhecido por eflorescência e em geopolímeros está relacionado diretamente ao tipo de solução ativadora, concentração molar e temperatura de cura, que se dá pela ocorrência de exsudação nos poros para migração dos álcalis. O hidróxido de sódio, em presença de água, é dissolvido, seu excesso vai para a superfície do material e reage com o dióxido de carbono do ar, surgindo as manchas.¹²⁸

Os materiais utilizados para as aplicações no ligante asfáltico foram as amostras com tempo de cura de 28 dias, por isso as caracterizações em sua maioria foram direcionadas a esses materiais, uma vez que o elevado número de amostras obtidas torna a caracterização de todos os materiais sintetizados impraticável.

5.1 Caracterização dos precursores

A caracterização dos materiais precursores dos geopolímeros, como as cinzas volantes e o metacaulim, é essencial para se avaliar a eficácia e a qualidade dos produtos no desenvolvimento de geopolímeros. A análise detalhada das propriedades físicas e químicas desses precursores é fundamental para garantir a qualidade e o desempenho do geopolímero resultante. A compreensão precisa das características dos materiais precursores permite otimizar as formulações, assegurando não apenas a eficiência mecânica e durabilidade do material, mas também a reprodutibilidade da síntese.¹²⁹

As cinzas volantes, resíduos da queima de carvão em usinas termelétricas, e o metacaulim, derivado da calcinação da caulinita, são escolhas estratégicas de precursores de geopolímeros devido às suas propriedades pozolânicas, de reagirem com hidróxidos para formarem compostos que melhoram a rigidez dos materiais. A cinza volante contribui para a ativação alcalina, enquanto o metacaulim fornece sílica reativa, esses materiais são ricos em óxido de silício e alumínio, que são a matéria-prima para a produção de geopolímeros. Por meio da caracterização, é possível determinar a composição química, a estrutura cristalina, a morfologia, a área superficial e a distribuição de tamanho dos poros, além da identificação de fases cristalinas que podem fornecer informações valiosas sobre a reatividade dos materiais precursores e a formação de fases geopoliméricas durante a cura, possibilitando assim, um entendimento abrangente de suas características intrínsecas, influenciando diretamente no desenvolvimento do material geopolimérico. Dessa forma, a caracterização dos precursores é um passo indispensável para a produção eficiente e sustentável de geopolímeros.

Nesse capítulo serão abordados os resultados obtidos para os precursores dos geopolímero, KA, MK e NMF que foram utilizados no desenvolvimento desses materiais.

5.2 Fluorescências de raios-X (FRX)

A Tabela 2, mostra os dados de FRX, onde é possível verificar a composição elementar das amostras que compõem a cinza (FA), e de suas respectivas frações obtidas nos diferentes tratamentos.

Tabela 2. Composição percentual em massa para as amostras que compõem as cinzas volantes.

Óxidos/ Amostras	FA(%)	WSS(%)	LF(%)	HF(%)	NMF(%)	MF(%)
Al₂O₃	13,200	1,3245	14,975	11,267	19,796	7,4628
SiO₂	38,935	3,2009	45,627	37,648	48,416	17,024
Fe₂O₃	29,601	1,9973	20,712	34,792	8,3226	66,791
K₂O	5,2177	2,8285	7,4744	-	5,2967	1,2940
Na₂O	-	7,5118	-	-	1,8116	3,4828
MgO	-	-	1,4626	-	1,2179	-
CaO	8,0332	46,627	6,7731	7,0536	8,9744	2,7922
SO₃	0,8228	25,732	-	0,1478	0,3212	-
TiO₂	2,6350	-	2,6563	2,3523	3,1036	0,5792
Rb₂O	0,0875	-	-	-	-	-
MnO	0,1711	-	-	0,2270	0,2620	0,1746
SrO	0,8140	1,5665	0,1323	1,0744	1,0187	0,1585
NiO	0,1413	-	-	-	-	-
As₂O₃	0,1138	-	-	-	0,1360	-
ZnO	0,1580	-	0,1209	-	0,1358	0,0513
PbO	-	0,2704	-	-	-	-
MoO₃	-	0,6893	-	-	-	-
BrO	-	-	-	-	-	-
SeO₂	-	1,0799	-	-	-	-
PO₃	-	-	-	-	0,2851	0,1891
CoO	-	-	-	-	0,1098	-
CdO	-	-	-	0,5586	-	-
ClO	0,0690	7,0040	0,0654	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Os dados de FRX indicam uma composição elementar majoritária de silício, ferro e de alumínio para a amostra FA. Embora os dados estejam apresentados na forma de elementos, subentende-se que a presença desses elementos se dá na forma de óxidos, indicando que todas as amostras apresentam potencial para serem utilizadas como substratos na síntese de aluminossilicatos, exceto WSS. É possível observar que o pré-condicionamento promoveu a redução de ferro na amostra. Entretanto, tal procedimento também reduziu o teor de alumínio, o que deve ser levado em consideração para a síntese de geopolímeros com razão molar bem definida. É interessante observar a elevada quantidade de cálcio e de enxofre presente na amostra WSS, podendo esta mostrar-se viável em alguma outra aplicação, como por exemplo recuperação de cálcio. Os dados para amostra de MF mostram alta concentração de ferro, em comparação a amostra NMF, onde houve uma considerável redução desse elemento.

A Tabela 3, apresenta a composição química majoritária das amostras que foram utilizadas para o desenvolvimento dos geopolímeros, bem como as razões molares.

Tabela 3. Composição percentual para as amostras precursoras da síntese dos geopolímeros.

Amostras/Óxidos	SiO₂	Al₂O₃	Si/Al
Caulim (KA)	61,719	33,559	1,6
Metacaulim (MK)	62,404	31,568	1,7
NMF	48,42	19,80	1,1

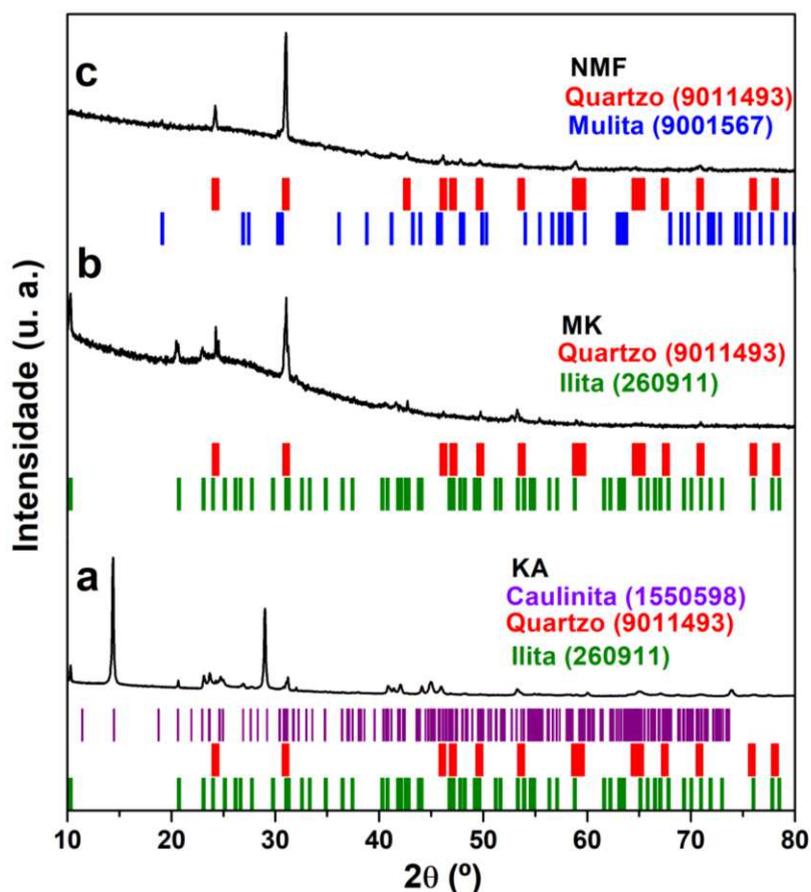
Fonte: O autor (2023).

A partir dos dados de composição elementar dos precursores, é possível inferir a composição majoritária de óxidos de silício e de alumínio, demonstrando que esses materiais são promissores para o desenvolvimento de aluminossilicatos, como os geopolímeros. Na amostra MK, observa-se a diminuição na quantidade de alumínio em relação à amostra KA, algo esperado, tendo em vista que na calcinação a temperaturas na faixa de 650-700°C ocorre a remoção dos grupos hidroxila estruturais e a formação de vapor de água e com isso a reordenação dos óxidos¹³⁰. Por meio das razões Si/Al obtidas, foi possível realizar os cálculos estequiométricos para o gel de síntese e dependendo da razão molar desejada adicionou-se fontes complementares de Si ou Al na forma de reagentes padrões (silicato de sódio ou aluminato de sódio).

5.3 Difração de Raios-X

A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de cinza tratadas. Na Figura 10 é mostrado o difratograma das amostras dos materiais precursores NMF, KA e MK, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas para as amostras

Figura 10. Difratograma de raios-X para as amostras precursoras: (a) KA, (b) MK e (c) NMF.



Fonte: O autor (2023)

A observação dos difratogramas apresentados permite identificar as diferenças sofridas pelo material de origem, caulim, Figura 10a, para formação do material precursor metacaulim (MK) em estudo. A análise do difratograma do MK mostra a existência do argilomineral caulinita como fase majoritária (ICSD 1550598). Dois picos de intensidades muito baixas, relativas às fases agregadas de ilita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ISCD 260911) e Quartzo (SiO_2 , ISCD 9011493) (Figura 10b) e que após o tratamento térmico apresentou fases de Ilita e Quartzo. A composição de fases presentes no caulim é variável, e depende da sua região proveniente, podendo apresentar além da caulinita, outros argilominerais. Algumas dessas fases perdem sua estrutura cristalina após passar por tratamento térmico, como a caulinita, feldspato e gibsita, enquanto as demais (moscovita, anatase, ilita, mica e quartzo) continuam sendo observadas nas amostras tratadas, com intensidades similares às iniciais, indicando sua grande estabilidade frente aos processos utilizados.¹³¹

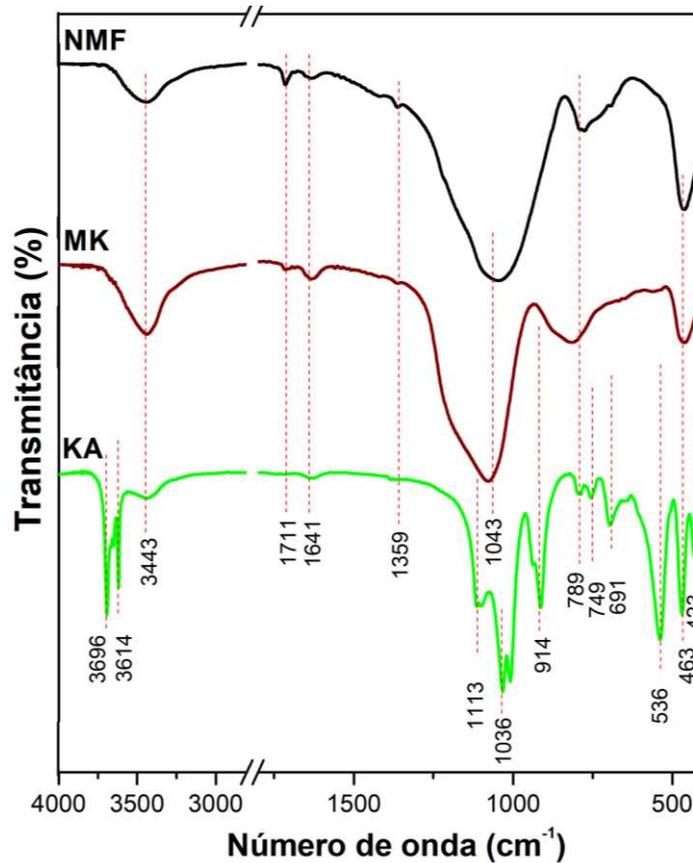
Conforme pode ser observado na Figura 10c, o quartzo aparece como fase majoritária (SiO_2 , ISCD 9011493) para a amostra NMF, o que indica, portanto, viabilidade dessa amostra para ser utilizada como fonte primária de silício na síntese de geopolímero.

5.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras NMF, KA e MK, além da modificação de algumas dessas ligações após a formação dos geopolímeros.

Os espectros de IV dos materiais precursores são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Espectros de IV em KBr para as amostras: KA, MK e NMF.



Fonte: O autor (2023).

Na amostra caulim (KA), as bandas localizadas na região de 3696 a 3443 cm^{-1} representam vibrações de estiramento dos grupos hidroxila da estrutura, sendo que as bandas em 3696 e 3614 cm^{-1} , referem-se ao grupo $-\text{OH}$ que está ligada ao grupo aluminol¹³² e em 3443 cm^{-1} a banda larga e de baixa intensidade corresponde às vibrações de estiramento dos grupos $-\text{OH}$ nas moléculas de água que podem estar nos espaços interlamelares ou adsorvidas na superfície¹³³. Verifica-se ainda em 1641 cm^{-1} uma banda estreita, também de baixa intensidade, indicativa da presença de água.¹³⁴

As bandas em torno de 1114 e 1036 cm^{-1} referem-se ao estiramento assimétrico proveniente das caulinitas ($\text{Si}-\text{O}$)¹³⁵. A banda a 914 cm^{-1} corresponde a deformação $-\text{OH}$ de grupos hidroxila internos, 912 cm^{-1} a deformação OH do grupo hidroxila da superfície interna.¹³⁶ Além disso, as bandas em 691, 536, 430 e 468 cm^{-1} correspondem, respectivamente, as ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, vibração assimétrica $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, vibração $\text{Si}-\text{O}$ e a banda relacionada à vibração $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.¹³⁷

No espectro do MK, Figura 11, essas bandas relativas à água permanecem na região e na intensidade observada, em 3450 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , sendo relacionadas à água adsorvida na estrutura, como esperado por conta do tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida. O espectro para o metacaulim não apresenta as bandas de hidroxilas ligadas ao Al.¹³⁸ A banda presente em 1043 cm^{-1} foi associada ao estiramento do grupo $\text{Si}-\text{O}$. A banda próxima de 814 cm^{-1} foi associada com vibrações dos grupos $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ e a banda presente em vibrações próximas de 465 cm^{-1} refere-se a grupamentos do tipo $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ presentes em aluminossilicatos.¹³⁹

Para a amostra NMF, é possível visualizar bandas de absorção em 3443 e 1641 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico e à deformação angular da ligação $\text{O}-\text{H}$ presente na água. Observa-se a presença de uma banda na região de 1040 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico das ligações $\text{T}-\text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) presentes no quartzo, SiO_2 ¹⁴⁰ Da mesma forma, a banda na região de 782 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ e $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ presentes na cinza. A banda presente em torno de 460 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação $\text{Si}-\text{O}$, o que indica a presença de quartzo.¹⁴¹ As atribuições dos modos vibracionais do espectro infravermelho estão detalhadas na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras materiais precursores em KBr.

Modo Vibracional	Número de onda (cm ⁻¹)		
	KA	MK	NMF
V _(Al-OH) água	3692,3650,3620	-	-
V _(O-H) água	3443	3434	3434
δ _(O-H) água	1644	1644	1625
V _(O-H) interno	-	1404	1044
V _{ass(T-O)}	1115	1080	
V _{s(T-O)}	-	814	781
Si-O	1050	660	-
V _{s(T-O)}	1002	-	-
O-H_{adj}	932		-
δ _{Al-OH}	912	-	-
V _{Al-OH}	792	-	-
δ _(Si-O)	753	-	468
Si-O-Al	691	-	-
V _{Si-O-Al}	538	451	-
δ _{T-O}	470	444	-

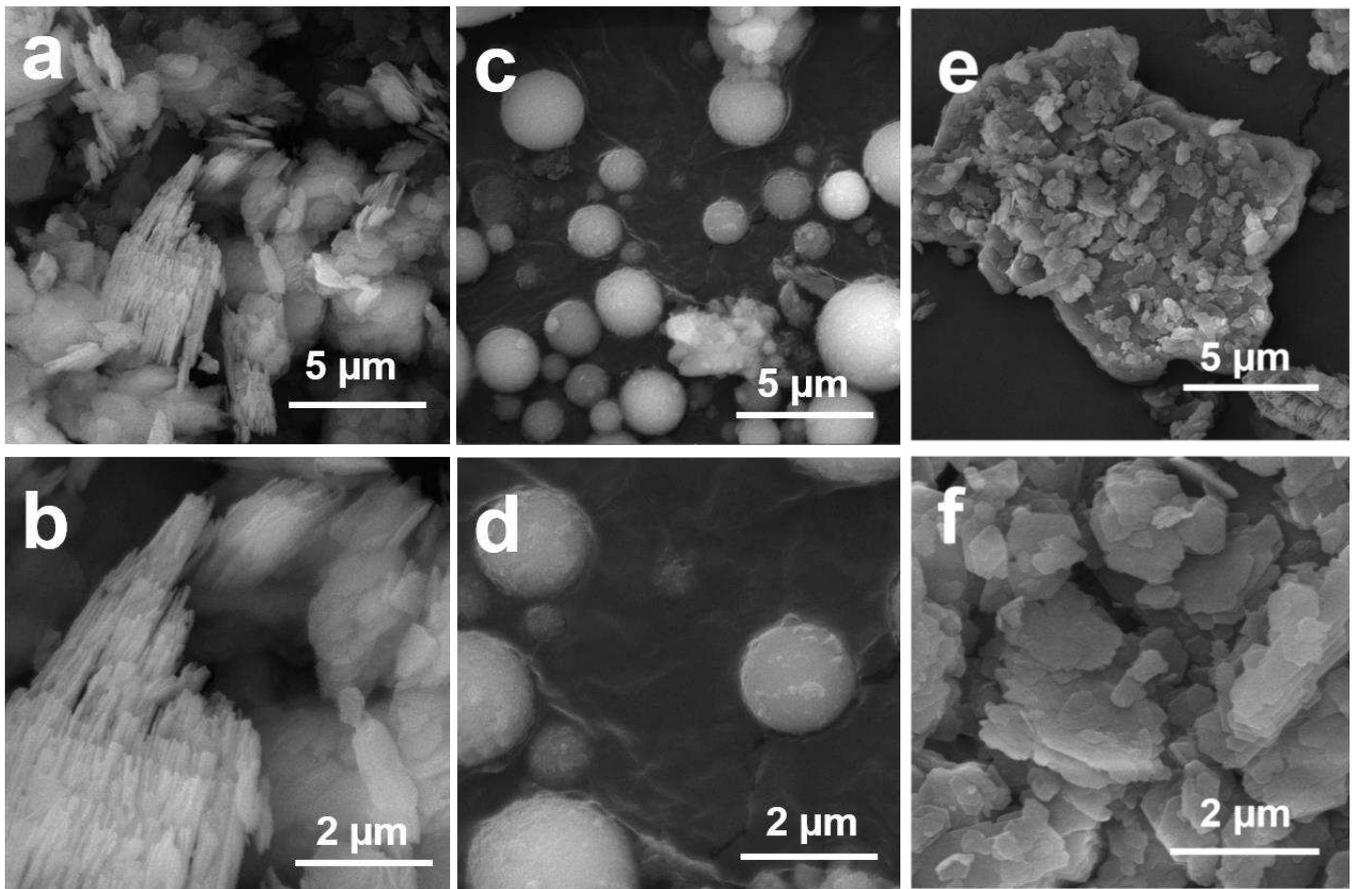
Fonte: O autor (2023)

Os dados obtidos corroboram com os encontrados na literatura.¹³⁰⁻¹⁴¹

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura traz informações sobre a morfologia das amostras, permitindo identificar hábitos cristalinos, além de poder observar que forma se apresenta as estruturas microscópicas dos materiais precursores. Na Figura 12 são apresentadas as micrografias das amostras precursoras da síntese dos geopolímeros, a saber: KA (Figura 12a-b), NMF (Figura 12c-d), MK e (Figura 12e-f).

Figura 12. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: a-b) KA, c-d) NMF e e-f) MK.



Fonte: O autor (2023).

As micrografias mostradas na Figura 12a-b, apresentam as características típicas do Caulim, com uma forma do cristal de caulinita na fase pseudo-hexagonal.¹⁴² A caulinita consiste em folhas de alumina octaédrica e folhas de sílica tetraédrica empilhadas alternadamente.¹⁴³ Essas duas camadas formam uma, com os átomos de oxigênio comuns formando a ligação entre elas.¹⁴⁴

As micrografias mostradas na Figura 12e-f referem-se ao MK, verificou-se que no caulim ocorreram modificações no hábito cristalino, após o tratamento térmico, que estão de acordo com o observado no DRX, adquirindo então uma estrutura parcialmente amorfa.¹⁴⁵

Ainda que não seja possível distinguir com clareza as transformações estruturais ocorridas, uma vez que as duas amostras apresentam estrutura lamelar própria de argilas (com visível contorno hexagonal e tamanhos distintos), o MK apresenta partículas desorganizadas devido à desidroxilação do caulim, ou seja, não sendo possível observar as folhas tetraédricas e octaédricas características das fases que compõem o caulim (KA) majoritariamente.¹⁴⁶

Determinadas características observadas na Figura 12b-c, indicam que as cinzas são compostas por partículas predominantemente esféricas e ocas (cenoesferas). Essas esferas, são formadas quando a expansão dos gases produzidos na queima do carvão são liberados e arrastam os aluminossilicatos presentes, formando esferas ocas¹⁴⁷. Por causa de algumas propriedades distintas, como sua baixa densidade, alta resistência mecânica e sua composição química, as cinzas volantes são adequadas para uma variedade de aplicações em muitos ramos da indústria.¹⁴⁸

5.6 Conclusões

Foram analisados metacaulim e fração não magnética da cinza volante (NMF) como fonte de silício e de alumínio, bem como a concentração destes na síntese do geopolímero. Isto nos permite inferir algumas propriedades ou particularidades quando os materiais são utilizados na síntese, como dureza e resistência.

O pré-tratamento das cinzas volantes permitiu o seu fracionamento em diferentes partes, as quais foram devidamente isoladas, obtendo três produtos iniciais (LF, WSS e HF), sendo que a fração pesada (HF) foi ainda separada em sua fração magnética (MF) e em sua fração não magnética (NMF), essa última utilizada para a síntese dos geopolímeros.

O método de síntese adotado foi bem-sucedido na preparação de geopolímeros, demonstrando que as cinzas volantes se apresentam como uma fonte alternativa de silício e alumínio, como observado pela fluorescência de raios-X, com grande potencial na síntese, mostrando-se uma boa alternativa para o reuso destes resíduos. A partir da difração de raios-X, observou-se as fases cristalinas presentes nos precursores, quartzo e mulita (para NMF), bem como demonstrou a efetivação da mudança estrutural do tratamento térmico do KA em MK a fases mais reativas, ilita e quartzo ante a caulinita.

Os espectros de infravermelho mostram bandas características das ligações químicas presentes nas amostras NMF, KA e MK, com evidente banda de estiramento de Si—O em todas as amostras. Na modificação do KA em MK, algumas bandas se mantêm praticamente inalteradas, com deslocamentos abruptos em bandas relacionadas as vibrações características da fase caulinita, indicando que houve interação e alterações nas ligações, por meio da metacaulinização.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura indicaram a presença de esferoides (presente da amostra NMF) e da parte cristalina do caulim, lamelas pseudo-hexagonal organizadas e a desorganização dessa fase na amostra MK.

Portanto, os materiais precursores estudados se caracterizaram satisfatórios dentro dos propósitos deste trabalho, demonstrando que as cinzas volantes são úteis como fonte alternativa de Si e Al, promovendo uma boa forma de destino de um rejeito industrial e com potencial para síntese de geopolímeros e os resultados obtidos corroboram com a literatura.

6 INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE ÓXIDOS NO GEOPOLÍMERO

As razões molares, envolvendo óxidos de alumínio e silício, desempenham um papel fundamental na formação e propriedades dos geopolímeros. Estas razões referem-se às proporções adequadas de óxidos de alumínio (Al_2O_3) e silício (SiO_2) necessárias para criar uma matriz de ligação química sólida. Quando esses óxidos são combinados em proporções específicas, reagem com agentes ativadores alcalinos, como hidróxido de sódio ou silicato de sódio, para formar uma rede tridimensional de ligações poliméricas. Essas ligações conferem ao geopolímero suas propriedades de resistência mecânica, durabilidade e estabilidade térmica, tornando-o um material inovador e sustentável.¹⁴⁹

A otimização das razões de Davidovits desempenha um papel crucial no desenvolvimento de geopolímeros, permitindo que se adaptem a diversas aplicações, desde concreto, isolamento térmico até materiais adsorventes, com desempenho superior em comparação com materiais tradicionais. A relação entre esses óxidos, muitas vezes expressa como a relação Si/Al, influencia diretamente a estrutura e a estabilidade do geopolímero.¹⁵⁰

Nesse capítulo serão abordados os resultados obtidos para os geopolímeros com 28 dias, que foram os que de forma geral foram utilizados nas aplicações.

6.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 5, mostra os dados de FRX, onde é possível verificar a composição elementar das amostras de geopolímeros com 28 dias de cura e razões de Davidovits (razão molar de óxidos) variando de 2,0 a 4,5 obtidas.

Tabela 5. Composição percentual em massa para as amostras de geopolímeros, expresso na forma de óxidos equivalentes.

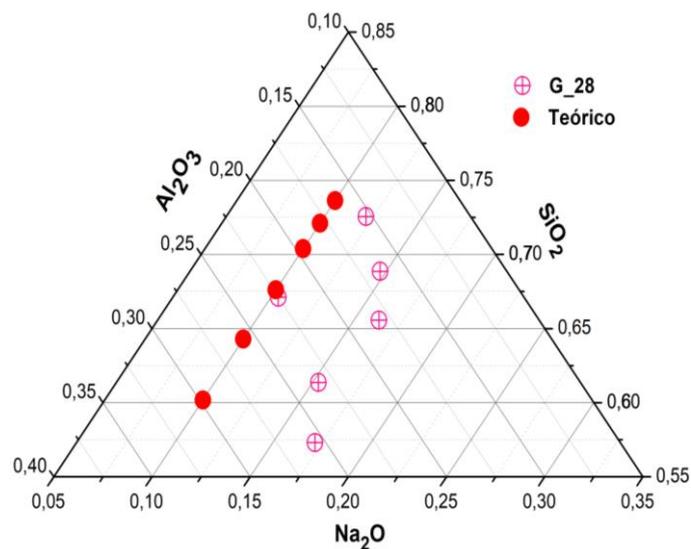
Óxidos/Amostras	G2,0(%)	G2,5(%)	G3,0(%)	G3,5(%)	G4,0(%)	G4,5(%)
Na_2O	13,15	11,79	8,76	12,47	11,36	9,39
Al_2O_3	32,22	29,58	31,29	22,87	20,94	19,55
SiO_2	42,59	45,82	54,97	48,69	51,66	54,52
K_2O	1,96	2,34	1,01	3,19	2,47	2,71
CaO	2,23	2,95	1,56	4,48	5,47	4,53
TiO_2	0,75	0,86	0,54	1,13	1,33	1,33
Fe_2O_3	6,25	6,24	1,87	6,98	6,68	7,93
ZnO	0,80	0,40	-	0,16	0,06	0,02
SrO	0,05	0,03	-	0,03	0,03	0,02

Fonte: O autor (2023)

Os dados de FRX dos geopolímeros indicam uma composição majoritária de óxidos de silício, alumínio e sódio, para todas as amostras estudadas, como era de se esperar, uma vez que estes componentes foram levados em consideração nos cálculos estequiométricos para se atingir as razões de Davidovits definidas no planejamento experimental e levados em consideração para a compreensão da estrutura e formação destes materiais. Embora o pré-condicionamento no NMF tenha reduzido a proporção de óxidos de ferro, potássio e cálcio, como observado no capítulo 5, é possível notar nas amostras quantidade considerável destes, uma vez que a síntese se dá em um sistema fechado, esses componentes tendem a permanecer no meio.

A partir dos dados de FRX, foi construído um diagrama ternário para exibir a composição química de amostras sólidas, permitindo uma visualização clara das composições dos sistemas de múltiplos óxidos comparando os dados teóricos com os obtidos. A representação pode ser observada por meio da Figura 13, onde os dados mais próximos ao eixo referente ao Na_2O , é para a amostra G2,0 seguindo com as demais razões, respectivamente em ordem crescente.

Figura 13. Representação de composições dos geopolímeros em um sistema ternário mostrando os óxidos de silício, alumínio e sódio. *Teórico refere-se aos valores experimentais calculados. *G28, em relação ao tempo de cura das amostras obtidos.



Fonte: O autor (2023).

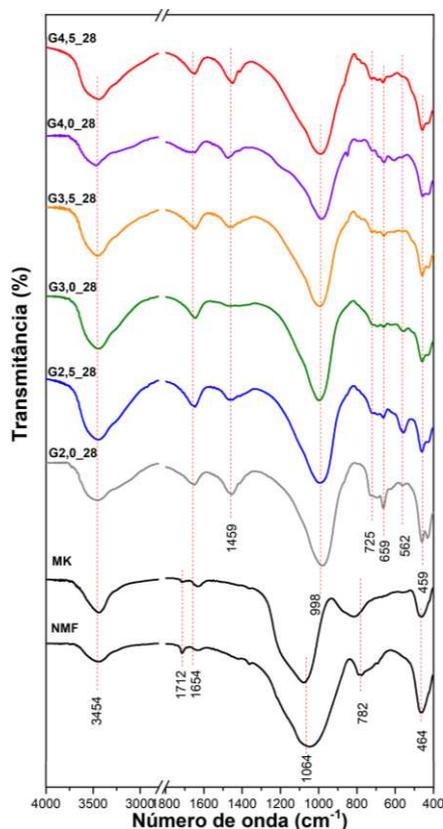
Na Figura 13 observa-se (em pontos vermelhos) os valores calculados para os geopolímeros, com valores fixos para o Na_2O e os valores obtidos após as sínteses. Esses resultados apresentam desvio padrão médio de 0,09% em relação ao calculado, demonstrando que a síntese foi satisfatória. Os valores de Na_2O apresentaram maior desvio, isso pode ocorrer

devido a reações secundárias do NaOH com outros óxidos presentes na cinza (NMF), ou excesso de hidróxidos no meio, uma vez que ocorre a efluorescência.¹⁵¹

6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A Figura 14 apresenta os espectros de IV obtidos para os materiais precursores e os geopolímeros produzidos, onde é possível observar as principais bandas referentes aos modos vibracionais para NMF e MK descritas anteriormente.

Figura 14. Espectros de IV em KBr para as amostras dos geopolímeros.



Fonte: O autor (2023).

No espectro referente às amostras de GP sintetizadas, G2,0_28; G2,5_28; G3,0_28; G3,5_28; G4,0_28 e G4,5_28, pôde-se observar em todos esses a presença de bandas de absorção em números de onda próximos de 3454 cm^{-1} e de 1654 cm^{-1} que foram associados com as moléculas de água adsorvidas na superfície do material.¹⁵²

A banda em 1064 cm^{-1} presente nos precursores é deslocada para 997 cm^{-1} em todas as amostras sintetizadas, um indicativo de alguma mudança do ponto de vista químico, nesse caso em uma modificação de estrutura, uma vez que se refere às ligações do tipo Si–O–Si e Al–O, indicando a ocorrência do efeito da geopolimerização após a ativação da NMF/MK, uma

vez que é nessa região que o SiO_4^{4-} é substituído por AlO_4^{3-} para formar a rede polimérica, formando, ao término das reações de policondensação, estruturas do tipo Al–O–Si.¹⁵³ Os íons Na^+ , K^+ , ou outros íons, dependendo do ativador utilizado, equilibram a diferença de carga.¹⁵⁴ As bandas próximas de 1460 cm^{-1} estão associadas à formação de espécies carbonatadas (Na_2CO_3) sendo formadas devido ao excesso de solução alcalina, que reagem com o CO_2 atmosférico.^{12; 155} Uma banda pouco intensa em 725 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétricos atribuídos aos tetraedros de polímeros inorgânicos formados das ligações Si–OH ou Al–OH¹⁵⁶. As bandas em 659 , 562 e 459 cm^{-1} podem estar relacionadas às vibrações de ligações presentes em cristais de sodalita ou outra fase zeolítica com vibrações simétricas e assimétricas de Si–O Al–O.¹⁵⁷ As atribuições dos modos vibracionais do espectro infravermelho estão detalhadas na Tabela 6.

Tabela 6. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros em KBr.

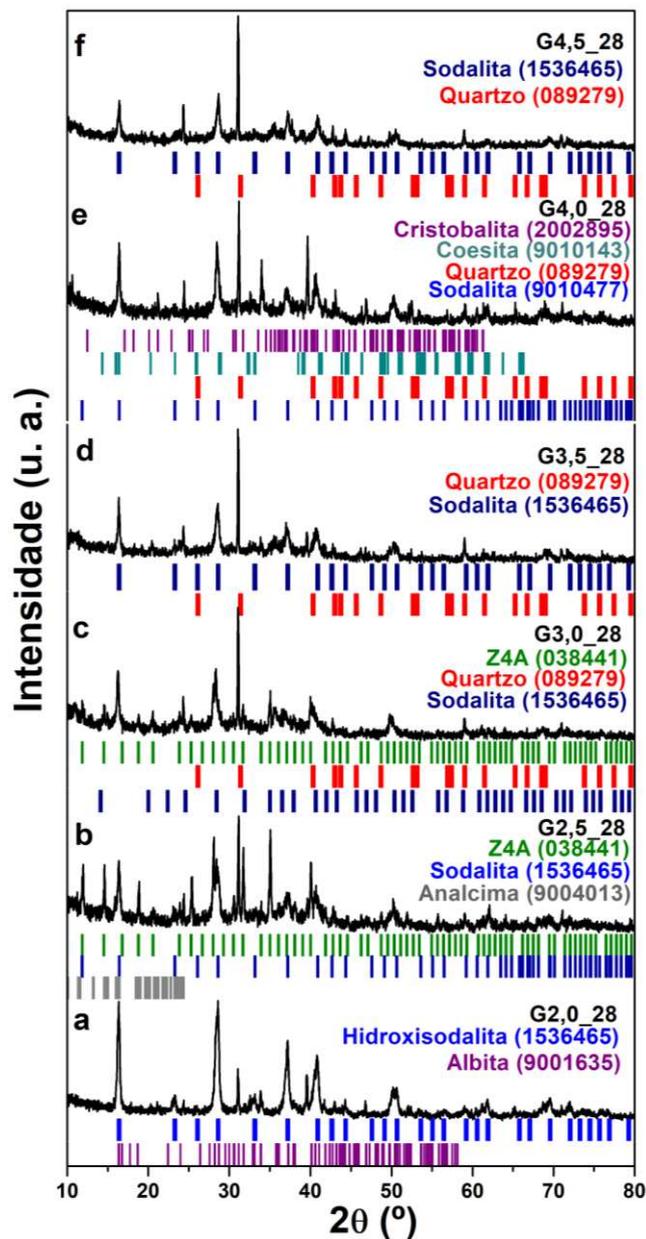
Modo vibracional	Número de onda (cm^{-1})					
	G2,0_28	G2,5_28	G3,0_28	G3,5_28	G4,0_28	G4,5_28
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3454	3454	3431	3425	3454	3454
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1654	1654	1655	1644	1649	1654
O-C-O _{CARBONATOS}	1444	1454	1444	1434	1454	1453
$\nu_{\text{ass}(\text{T-O})}$	997	1001	1002	996	993	992
$\nu_{\text{Si-OH}}$	771	725	770	739	785	776
$\nu_{\text{s}(\text{Al-O})}$	660	659	665	644	677	659
$\nu_{\text{assT-O-T}}$	563	562	559-	561	565	558
$\nu_{\text{Si-O e Al-O}}$	468	459	465	444	466	450

Fonte: O autor (2023).

6.3 Difração de Raios-X

A partir dos resultados de difração de raios-X, foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. Na Figura 15 são mostrados os difratogramas das amostras de geopolímero com diferentes razões molares, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas para as amostras.

Figura 15. Difratogramas de raios-X para as amostras (a) G2,0_28, (b) G2,5_28, (c) G3,0_28; (d) G3,5_28; (e) G4,0_28 e (f) G4,5_28.



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 15a, é apresentado o difratograma da amostra G2,0_28, onde é possível observar que a hidroxisodalita aparece como fase majoritária ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), seguido de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ISCD 9001635). Na Figura 15b G2,5_28, são apresentadas três fases cristalinas: hidroxisodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$, ISCD 9004013) e a zeólita do tipo NaA ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, ISCD 038441). aparece como fase majoritária, com picos bem definidos. As fases cristalinas presentes na amostra G3,0_28, são apresentados na Figura 15c, apresentando 3 fases, a saber: sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, ISCD 1536465), zeólita do tipo NaA ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, ISCD 038441) e quartzo (SiO_2 , ISCD 089279), enquanto a amostra G3,5_28 (Figura 15d) apresentou duas fases: quartzo (SiO_2 , ISCD 089279) e sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, ISCD 1536465), como fase majoritária. A Figura 15e apresenta as 4 fases cristalinas presentes na amostra G4,0_28: cristobalita (SiO_2 , ISCD 2002895) e coesita (SiO_2 , ISCD 9010143) compostos de óxido de silício e sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, ISCD 1536465) e para a amostra G4,5_28, é possível observar duas fases (Figura 15f): quartzo (SiO_2 , ISCD 089279) e sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, ISCD 1536465).

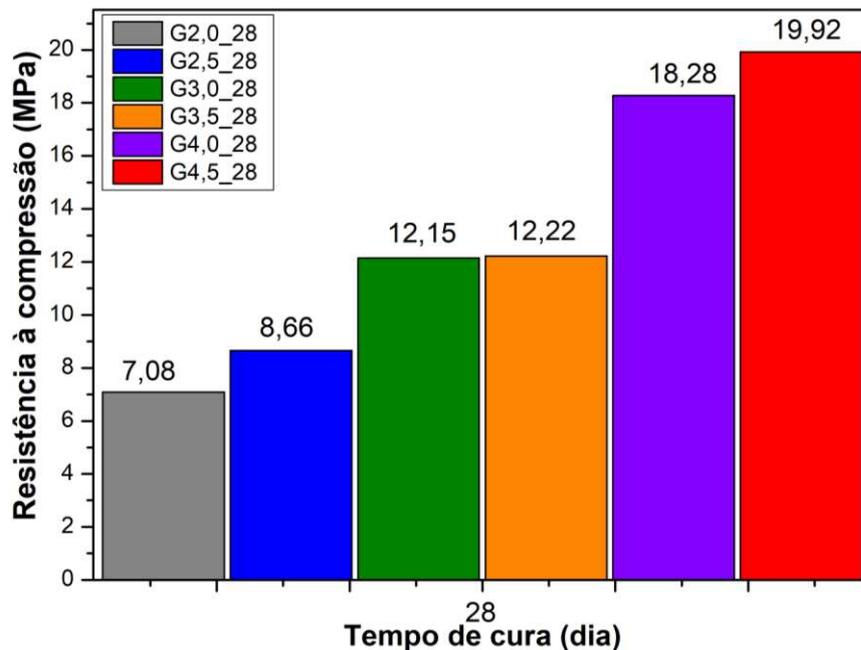
Assim sendo, observa-se que a razões molares influenciam diretamente a formação de fases cristalinas nos geopolímeros uma vez que resulta da reação de aluminossilicatos em soluções alcalinas, conhecida como geopolimerização. Esse processo químico cria redes tridimensionais de ligações Si–O–Al e Si–O–Si, que se assemelham à estrutura cristalina encontrada em minerais naturais.¹⁵⁸

Um valor mais elevado dessa razão promove a formação de fases cristalinas, tais como zeólitas, que podem melhorar a resistência mecânica e a estabilidade química dos geopolímeros. Essas fases cristalinas são essenciais para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho. No entanto, é fundamental encontrar um equilíbrio na razão dos óxidos de alumínio e silício, uma vez que valores altos podem resultar na formação excessiva de fases cristalinas, com altos valores de SiO_2 prejudicando a trabalhabilidade e o desempenho global do material.¹⁵⁹

6.4 Ensaio de Resistência à compressão

A partir dos resultados do ensaio de resistência à compressão foi possível avaliar a capacidade desses materiais de suportar cargas sob pressão. Na Figura 16 é mostrado o gráfico das amostras de geopolímeros com 28 dias de tempo de cura.

Figura 16. Resistência à compressão em função da razão de óxidos, para os geopolímeros produzidos.



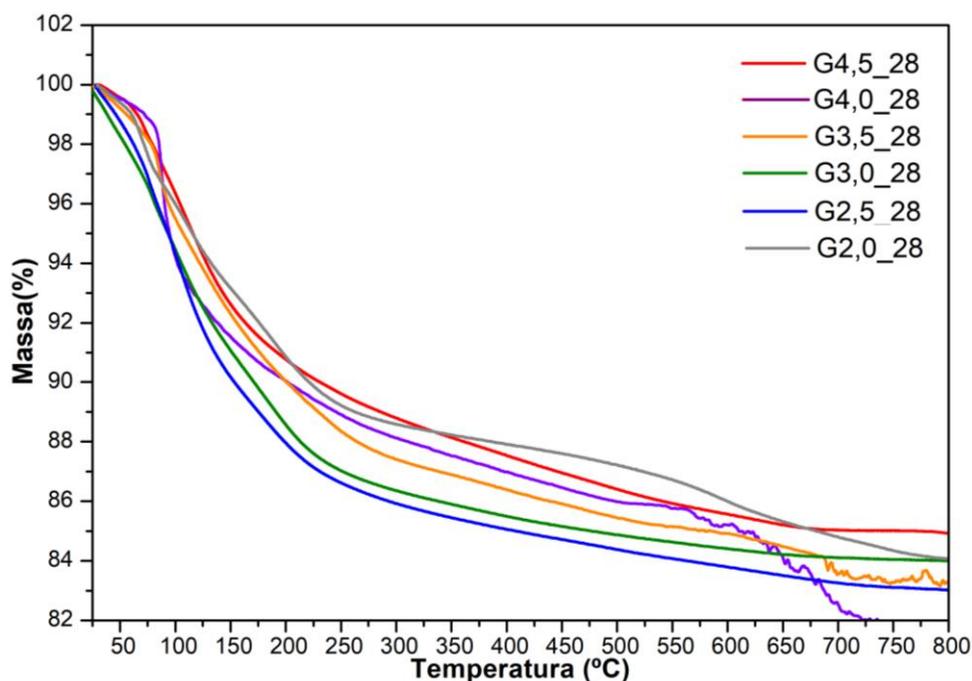
Fonte: O autor (2023)

Como pode se observar na Figura 16, há uma tendência de aumento na resistência com o aumento da razão de óxidos de Si e Al, uma vez que relação Si/Al maior favorece a formação de ligações Si–O–Si, resultando em uma estrutura mais estável, enquanto uma relação Si/Al mais baixa pode levar a ligações Si–O–Al, resultando em uma estrutura menos estável. Um valor adequado de razão de Davidovits é essencial para a formação de ligações químicas e a rede tridimensional que confere ao geopolímero sua resistência e durabilidade. Portanto, o controle preciso dessa relação desempenha um papel crítico na obtenção das propriedades desejadas do geopolímero, como resistência mecânica e resistência química.¹⁶⁰

6.5 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é usada para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos materiais em função da temperatura em atmosfera controlada, nos dando informação quanto a resistência à temperatura. As curvas termogravimétricas obtidas são mostradas na Figura 17, sendo aplicadas temperaturas de 25 a 800 °C.

Figura 17. Curvas termogravimétricas para as amostras em 28 dias.



Fonte: O autor (2023)

Os perfis das curvas termogravimétricas obtidos para as amostras exibem picos endotérmicos associados à perda de massa devido à liberação de água da rede geopolimérica. Observa-se em geral três eventos de perda de massa: as duas primeiras perdas de massa localizada entre 30 e 200 °C, e então o perfil da isoterma permanece um pouco estacionária até 800 °C.¹⁶¹

Os dois primeiros eventos estão limitados à faixa de temperatura de 39 a 120 °C, em todas as amostras, sendo relacionada a maior perda de massa, primeira devido à água livre presente na superfície das amostras, e a segunda por eliminação da água adsorvida (água nos poros ou água fisissorvida) da rede geopolimérica.¹⁶²

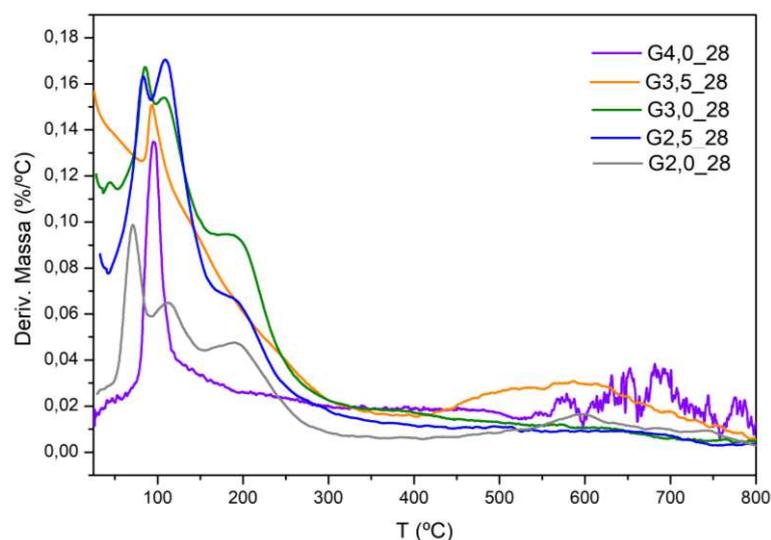
O terceiro evento está na faixa de 150 a 600 °C, essa perda de massa é característica do processo de desidroxilação na estrutura interna dos geopolímeros e quando a temperatura atinge 600 °C, há uma perda completa de água.¹⁶³

Finalmente, nos eventos situados entre 600 e 800 °C, há uma perda de massa que pode ser atribuída à decomposição do carbonato de sódio, formado pela eflorescência.¹⁶⁴

A amostra G4,5 mostra a maior perda de massa inicial, o que explica sua maior resistência à compressão, conforme mostrado anteriormente. Esses geopolímeros têm boa resistência mecânica, capazes de atender aos requisitos de resistência dos materiais de construção típicos para aplicações de desempenho (25–40 MPa).

A Figura 18 apresenta as curvas termogravimétricas derivativas enfatizando os eventos ocorridos nas amostras desenvolvidas.

Figura 18. Curvas termogravimétricas diferencial para as amostras em 28 dias.



6.5.1 Fonte: O autor (2023).

Os eventos de perda de massa para todas as amostras podem ser observados com maiores detalhes na Tabela 7. Por meio desses dados podemos observar que o percentual de perda de massa das amostras é em média 16%, evidenciando que esse material possui água em seus poros, com potencial para ser utilizado na preparação de misturas asfálticas mornas atuando diretamente na diminuição de temperatura de usinagem em ligantes asfálticos.¹⁶⁵

Tabela 7. Dados dos eventos termogravimétricos para as amostras em 28 dias.

Amostras	Evento	T_i(°C)	T_f(°C)	T_{max}(°C)	Perda Parcial (%)	Perda total (%)
G2,0_28	I	59	85	70	3	16
	II	93	130	111	4	
	III	168	216	190	3	
	IV	563	627	596	4	
	V	716	790	745	2	
G2,5_28	I	72	87	79	2	17
	II	90	116	105	1	
	III	159	260	200	12	
	IV	525	752	659	3	
G3,0_28	I	31	47	39	1	16
	II	71	89	81	3	
	III	94	129	104	2	
	IV	157	254	177	7	
	V	583	695	621	3	
G3,5_28	I	68	105	100	3	17
	II	229	364	300	9	
	III	433	765	600	4	
G4,0_28	I	63	120	90	8	18
	II	478	569	500	7	
	III	606	780	673	3	
G4,5_28	I	50	200	101	9	15
	II	500	700	600	5	
	III	760	810	800	1	

Fonte: O autor (2023).

6.6 Conclusões

Foram analisadas nesse capítulo os materiais geopoliméricos com variações em sua razão molar de óxidos de Si e Al com tempos de cura de 28 dias, na busca de se mostrar a relação entre essa razão e as propriedades dos materiais.

Por meio das análises de fluorescência de raios-X foi possível inferir que a composição química desses materiais ficou com valores próximos aos teóricos (planejados), o que demonstra uma eficiência nesse método de síntese e que esses materiais apresentaram composições majoritárias de óxidos de silício, alumínio e sódio. Os óxidos com maiores quantidades, como óxidos de ferro, potássio e cálcio, mantiveram-se presentes em menores quantidades do que encontrada na cinza, mas que não interferiram no processo de geopolimerização.

As análises por difração de raios-X, permitiram observar as fases cristalinas dos materiais sintetizados, como sendo fases de zeólitas e minerais silicosos. Como o aumento da razão de óxidos percebeu-se um aumento de fases cristalinas e quartzo, o que era esperado uma vez que se aumenta a quantidade de silício.

O ensaio de resistência à compressão se mostrou essencial para os geopolímeros, pois permitiu demonstrar a dureza dos materiais em todas as proporções e que com o aumento dessa, houve uma tendência de aumento da resistência demonstrando sua durabilidade e resistência, que os habilitam para utilização em diversas aplicações.

A análise termogravimétrica sugere, com perda de massa frente ao aquecimento, a liberação de água em seus poros, e demonstrou que esses materiais são resistentes termicamente e que com o aumento da proporção de silício, aumentou a estabilidade térmica desse material.

Portanto, a otimização da relação Si/Al é uma consideração crítica no desenvolvimento de geopolímeros com propriedades específicas para atender às necessidades das aplicações desejadas, tornando essas relações de óxidos de alumínio e silício um dos fatores chave no projeto e formulação de geopolímeros.

7 TEMPO DE CURA DOS GEOPOLÍMEROS

O tempo de cura desempenha um papel fundamental na síntese de geopolímeros, essa etapa é crucial para garantir que atinjam suas propriedades desejadas, como resistência mecânica e durabilidade. Durante o período de cura, ocorrem reações químicas complexas que resultam na formação de ligações químicas estáveis na matriz geopolimérica. Um tempo de cura adequado permite que essas ligações se fortaleçam, aumentando a resistência do material.¹⁶⁶

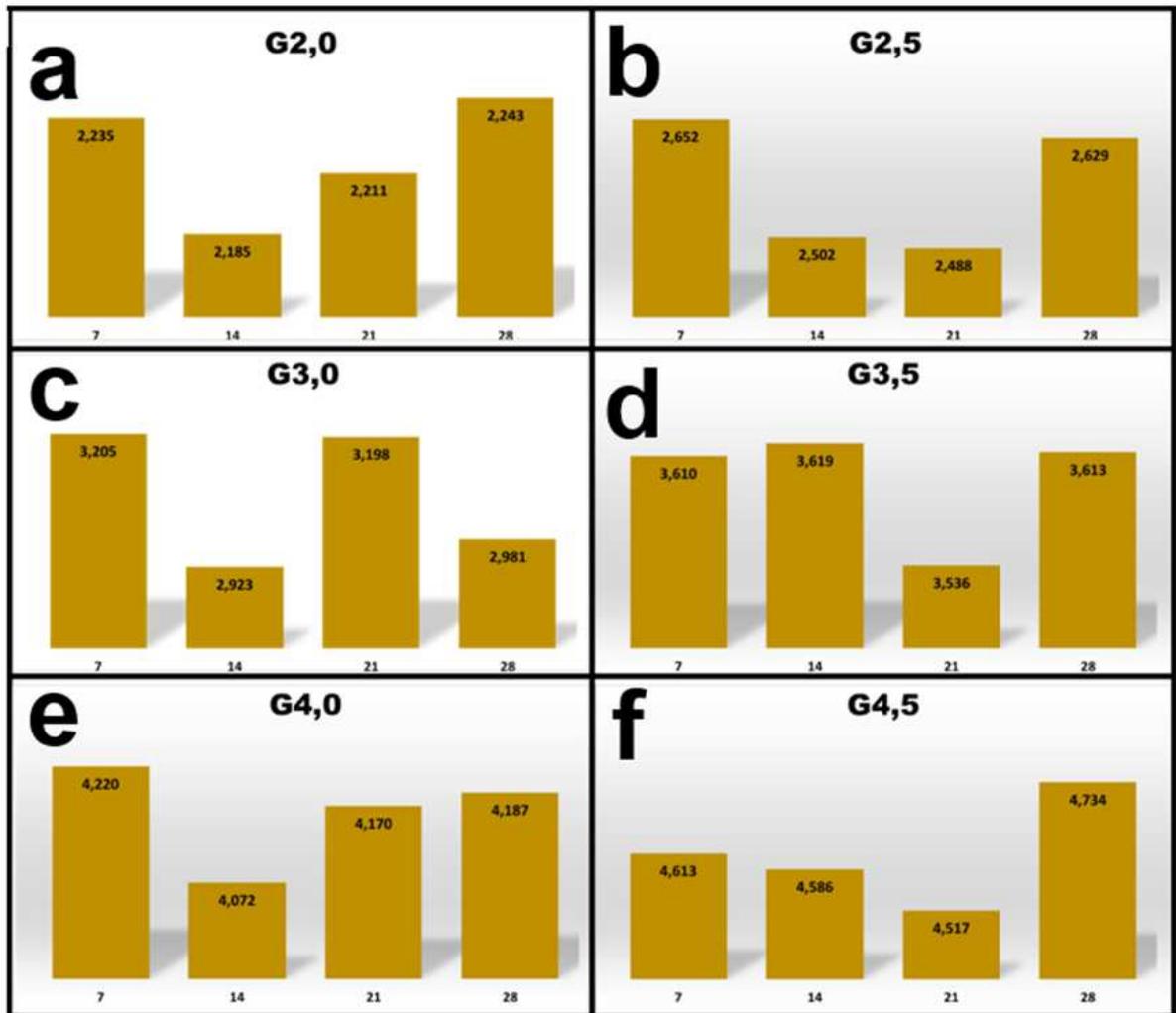
Além disso, o tempo de cura influencia diretamente a microestrutura do geopolímero, afetando sua porosidade e densidade. A cura prolongada pode levar a uma matriz mais compacta e menos porosa, o que contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e da durabilidade do material. Portanto, o controle cuidadoso do tempo de cura é essencial para otimizar o desempenho dos geopolímeros em diversas aplicações, incluindo construção civil, revestimentos, reparos estruturais e adsorção.

Em resumo, o tempo de cura desempenha um papel crítico na síntese de geopolímeros, permitindo que esses materiais inovadores alcancem suas propriedades ideais e sejam uma alternativa sustentável aos materiais tradicionais.¹⁶⁷ Nesse capítulo abordaremos os resultados obtidos para os geopolímeros com tempo de cura de 7, 14, 21 e 28 dias, e abordaremos a relação dos períodos de cura estudados.

7.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A Figura 19 apresenta os valores das razões molares dos óxidos de Si e Al para todas as amostras sintetizadas de geopolímeros, com tempo de cura de 7 a 28 dias e razões de Davidovits variando de 2,0 a 4,5. Esses dados foram obtidos por meio da FRX e calculado suas razões molares.

Figura 19. Razão Molar dos óxidos de Si e Al para as amostras: (a) G2,0, (b) G2,5, (c) G3,0, (d) G3,5, (e) G4,0 e (f) G4,5.



Fonte: O autor (2023).

Como se observa na Figura 19, de uma forma geral, há variações das razões molares em todas as amostras, isso se deve ao fato de que durante a formação do geopolímero, as reações químicas envolvem a ativação de aluminossilicatos presentes em materiais precursores, como cinzas volantes ou metacaulim, utilizando álcalis, essas reações resultam na formação de redes tridimensionais poliméricas. No entanto, a presença de sais solúveis e a migração subsequente para a superfície levam à eflorescência.¹⁶⁸

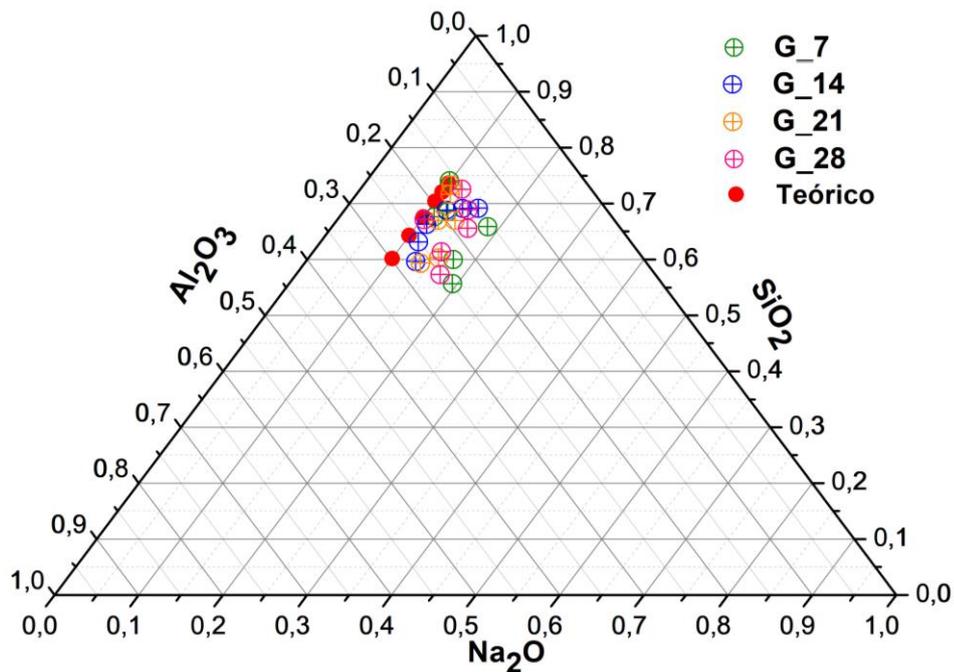
A eflorescência é um fenômeno comum em geopolímeros, resultante da migração de sais solúveis presentes nos reagentes utilizados na formulação do geopolímero para a superfície do material, passando a reagir com o CO_2 presente no ambiente, formando carbonatos e diminuindo sua concentração no meio.¹⁶⁹ Assim sendo, as variações observadas estão relacionadas à dissolução dos sais durante a fase inicial de cura do geopolímero (7 dias), seguida

pela migração desses íons solúveis em direção à superfície do material conforme a água evapora/ reage com o passar do tempo de cura.

Outro ponto que pode ser levado em consideração para essas diferenças nas razões, pode ser algum equívoco no cálculo estequiométrico teórico ou experimental, cálculo de quantidade de NMF, MK ou até mesmo as reações com o NaOH.

A partir dos dados de FRX, foi construído um diagrama ternário (Figura 20), por meio das frações molares, permitindo visualizar a composição química de amostras sólidas, permitindo uma visualização clara das composições dos sistemas de múltiplos óxidos comparando os dados teóricos com os obtidos.

Figura 20. Representação das composições dos geopolímeros em um sistema ternário mostrando os óxidos de silício, de alumínio e de sódio, para todas as amostras obtidas.



Fonte: O autor (2023).

A representação pode ser observada por meio da Figura 20, onde os dados mais próximos ao eixo referente ao Na_2O , são para a amostras G2,0 seguindo com as demais razões, respectivamente em crescente no eixo do óxido de alumínio (Al_2O_3).

Na Figura 20 observa-se (em pontos vermelhos) os valores teóricos obtidos para os geopolímeros, com valor fixo para o Na_2O e os valores obtidos após as sínteses apresentam desvio padrão médio de 0,06% em relação ao calculado, demonstrando que a síntese foi

satisfatória. Os valores de Na_2O apresentaram maior desvio, que pode ter ocorrido devido a reações secundárias do NaOH com outros óxidos presentes na cinza (NMF), ou excesso de hidróxidos no meio, uma vez que ocorre a eflorescência, corroborando com o perfil apresentado nas razões molares obtidos.¹⁷⁰

7.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

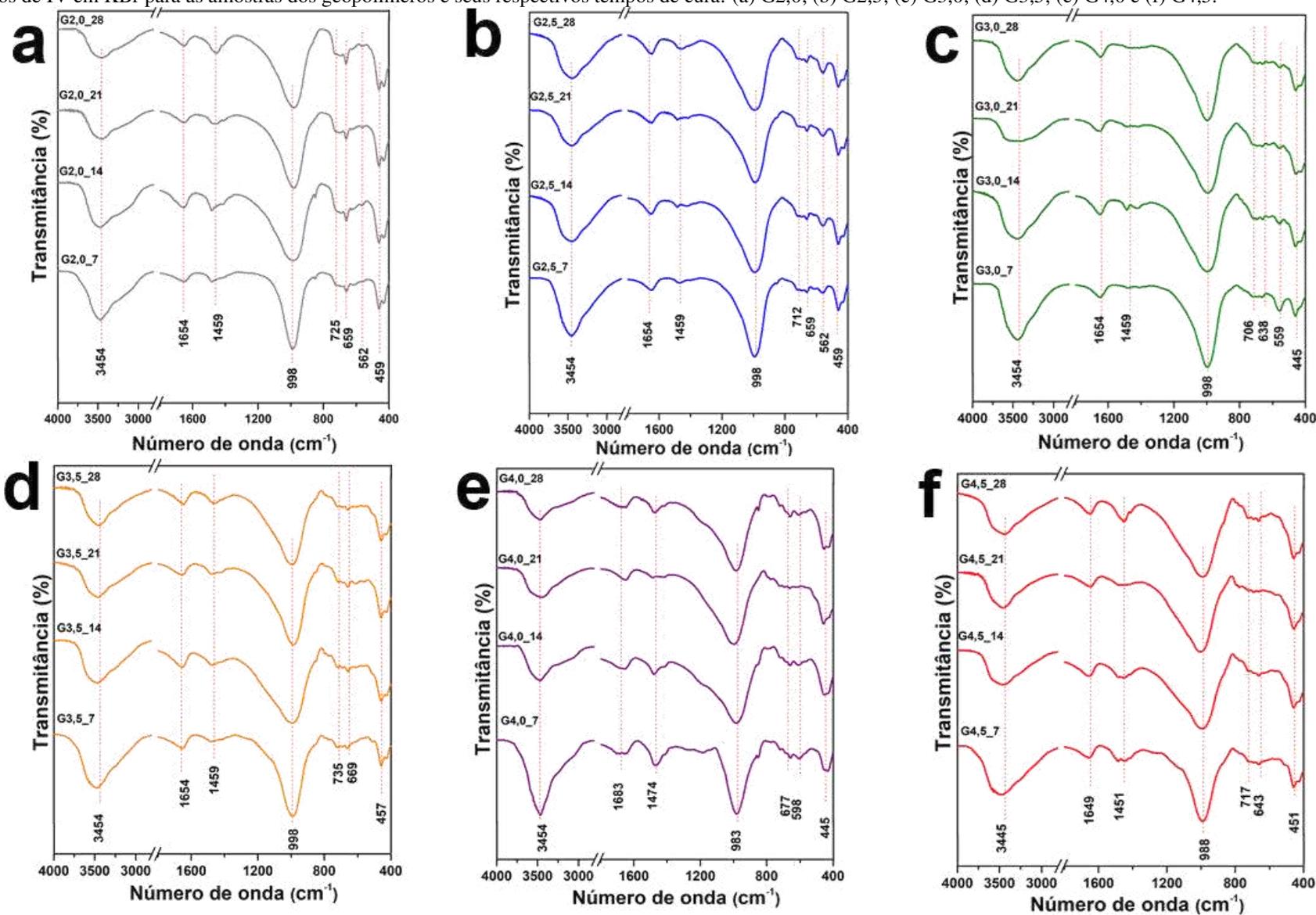
A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras de geopolímero, além da manutenção dessas ligações com o passar dos tempos de cura. Os espectros são apresentados na Figura 21.

Nos espectros referentes às amostras de GP sintetizadas e seus respectivos tempos de cura, observa-se em todos esses, com pequenas mudanças, a presença de bandas de absorção em números de onda próximos de 3454 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} que se associa às moléculas de água adsorvidas na superfície do material. O que era esperado uma vez que essas amostras foram preparadas em meio aquoso e ao final da síntese podem absorver água do meio.¹⁷¹

As bandas próximas de 1460 cm^{-1} estão associadas com a formação de espécies carbonatadas (Na_2CO_3) sendo formadas devido ao excesso de solução alcalina, que reagem com o CO_2 atmosférico.¹⁷² A confirmação do processo de geopolimerização, pode ser observado pelo deslocamento da banda em 1064 cm^{-1} (dos precursores) para 997 cm^{-1} , presente em todas as amostras sintetizadas, isso se dá pelo fato das substituições das ligações do tipo Si-O-Si por ligações de Si-O-Al e Al-O , para formar a rede polimérica, gerando, ao término das reações de policondensação, estruturas do tipo Al-O-Si .¹⁷³

Uma pequena banda em aproximadamente 735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétricos das ligações dos grupos silanol, Si-OH , ou aluminol, Al-OH , presente nos tetraedros de polímeros inorgânicos. Os modos de estiramento são sensíveis à relação Si/Al da estrutura, e as bandas terão poucas mudanças em relação ao tempo de cura, por conta da permanência das ligações presentes em determinadas razões, não havendo quebra ou novas ligações significativas.¹⁷⁴

Figura 21. Espectros de IV em KBr para as amostras dos geopolímeros e seus respectivos tempos de cura: (a) G2,0; (b) G2,5; (c) G3,0; (d) G3,5; (e) G4,0 e (f) G4,5.



Fonte: O autor (2023)

As bandas em 659, 562 e 459 cm^{-1} podem estar relacionadas as vibrações de ligações presentes em fases cristalinas, como sodalita, com vibrações simétricas e assimétricas de Si–O Al–O. Além disso, o formato mais estreito desta faixa no caso do geopolímero, indica que sua rede de silicatos é mais ordenada.¹⁷⁵

Em comparação com todas as amostras, o ligeiro deslocamento e mudança na intensidade das bandas pode ser devido à reorganização estrutural na matriz geopolimérica. Em geral, os espectros dos geopolímeros não mudam significativamente após o tempo de cura, o que significa que suas estruturas são estáveis em condições de temperatura elevadas (até 1000 °C).

As atribuições dos modos vibracionais do espectro infravermelho estão detalhadas na Tabela 8, onde para cada amostra fez-se considerações de que teriam o modo vibracional idêntico e os dados foram dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros em KBr. (*os valores são referentes as amostras com tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias)

Modo vibracional	Número de onda (cm^{-1})					
	G2,0_28*	G2,5_28*	G3,0_28*	G3,5_28*	G4,0_28*	G4,5_28*
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3454	3454	3431	3425	3454	3454
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1654	1654	1655	1644	1649	1654
O-C-O _{CARBONATOS}	1444	1454	1444	1434	1454	1453
$\nu_{\text{ass(T-O)}}$	997	1001	1002	996	993	992
$\nu_{\text{Si-OH}}$	771	725	770	739	785	776
$\nu_{\text{s(Al-O)}}$	660	659	665	644	677	659
$\nu_{\text{assT-O-T}}$	563	562	559-	561	565	558
$\nu_{\text{Si-O e Al-O}}$	468	459	465	444	466	450

Fonte: O autor (2023).

7.3 Difração de Raios-X

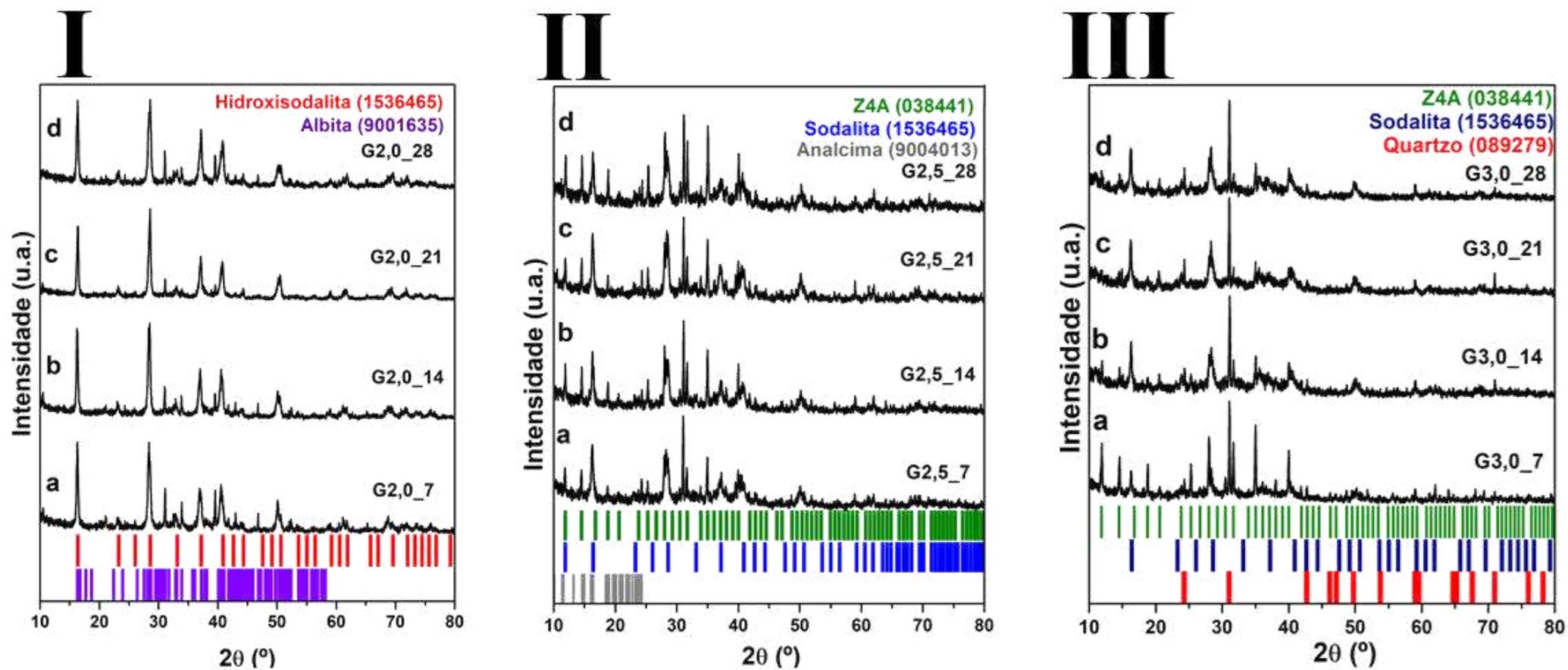
Os difratogramas de raios-X referentes às amostras de geopolímeros são apresentados nas Figura 22 e Figura 23. Eles estão dispostos em conjuntos de amostras referentes aos tempos de cura estudados, 7 14, 21 e 28 dias.

De maneira geral, observa-se que há formação de fases cristalinas de zeólitas em todas as amostras dos geopolímeros obtidos. Isso ocorre devido à interação complexa entre os íons presentes nos precursores e a solução alcalina ativadora, promovendo um meio reacional propício para formação de aluminosilicatos em geral.¹⁷⁶ A alcalinidade da solução ativadora desencadeia a dissolução parcial dos precursores, liberando íons Al^{3+} e Si^{4+} que reagem para formar uma matriz polimérica tridimensional. Concomitantemente, ocorre a nucleação e crescimento de zeólitas secundárias, integrando-se à matriz geopolimérica.¹⁷⁷

Na Figura 22-I, é apresentado o difratograma da amostra G2,0, onde é possível observar que a sodalita aparece como fase majoritária ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), seguido de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ISCD 9001635). Na Figura 22-II, para a amostra G2,5, é apresentado três fases cristalinas: sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), Analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$, 9004013) e a zeólita do tipo NaA ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, ISCD 038441) aparece como fase majoritária, com picos bem definidos.

As fases cristalinas presentes na amostra G3,0_28, são apresentados na Figura 22-III, exibindo 3 fases, sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), zeólita do tipo NaA ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, ISCD 038441) e quartzo (SiO_2 , ISCD 089279). No entanto, observa-se um comportamento de diminuição das intensidades dos picos referentes à zeólita NaA, passando para um perfil no difratograma para fase cristalina de sodalita. Isso se dá possivelmente devido ao caráter metaestável das zeólitas, ou seja, um fenômeno que ocorre quando as zeólitas são submetidas a condições de temperatura e pressão que não são termodinamicamente estáveis, assim sendo, com o meio reacional favorável, como na síntese de geopolímeros, meio aquoso, com íons e temperatura apropriados, essas zeólitas tendem a continuarem reagindo e, assim, apresentar uma estrutura cristalina diferente daquela que seria esperada para as condições termodinamicamente estáveis.¹⁷⁸

Figura 22. Difratoograma de raios-X para o conjunto de amostras com tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias: (I) G2,0; (II) G2,5; (III) G3,0.



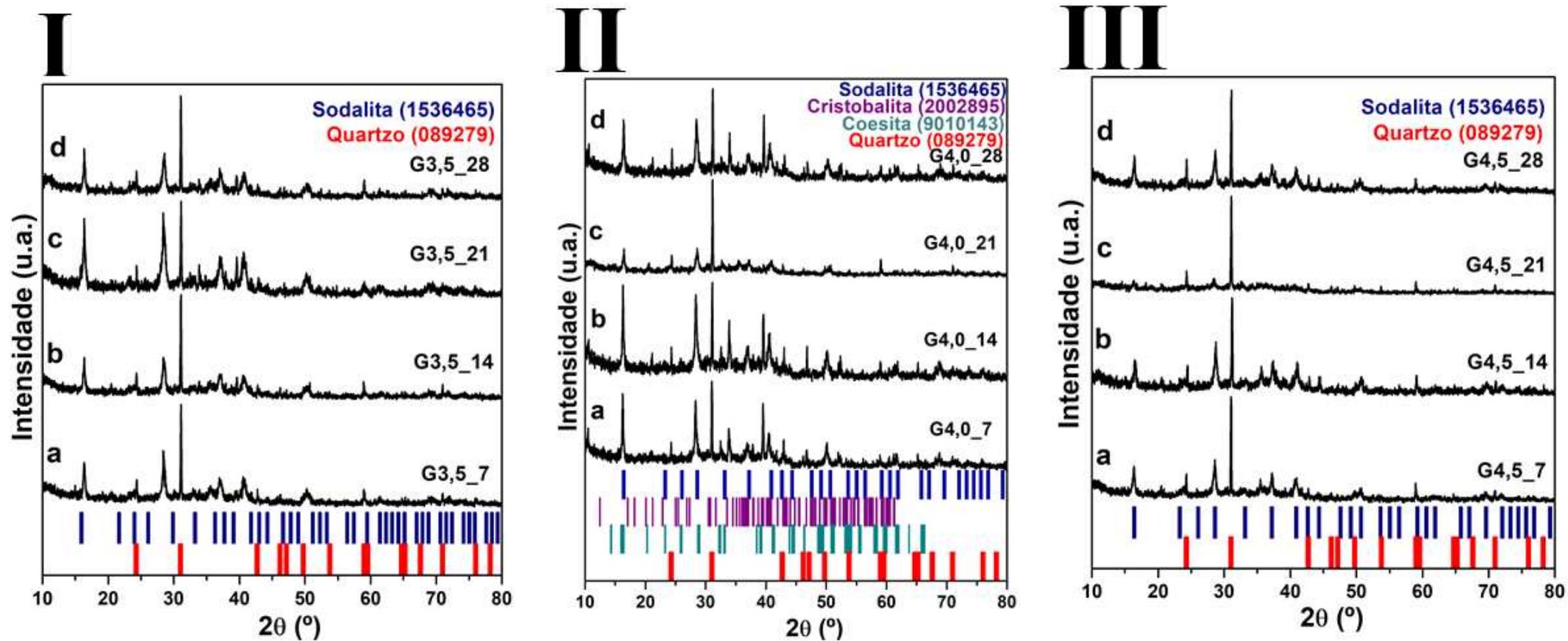
Fonte: O autor (2023).

Os difratogramas para as amostras G3,5, são apresentados na Figura 23-I, indicando duas fases: quartzo (SiO_2 , ISCD 089279) e sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465), como fase majoritária. A Figura 23-II apresenta as 4 fases cristalinas presentes nas amostras G4,0: cristobalita (SiO_2 , ISCD 2002895) e coesita (SiO_2 , ISCD 9010143) compostos de óxido de sílica e sodalita ($8 \text{ Na}_6 \text{ AlSiO}_4$, ISCD 1536465) e para as amostras de G4,5, por meio dos difratogramas da Figura 23-III, observa-se duas fases, quartzo (SiO_2 , ISCD 089279) e sodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ISCD 1536465). Nestes difratogramas da Figura 23 não se observa uma mudança estrutural muito relevante, com diminuição de intensidades dos picos e competições na formação de fases cristalinas.

Um ponto importante relacionado com o tempo de cura é que a síntese de zeólitas é relacionada à pré-nucleação, nucleação e crescimento cristalino, enquanto o processo de geopolimerização envolve etapas de lixiviação, difusão, condensação e endurecimento¹⁷⁹ e que normalmente os geopolímeros curam em temperaturas inferiores às necessárias para a desenvolvimento de zeólitas e em períodos mais longos.¹⁸⁰ Durante o processo de ativação alcalina, as zeólitas fornecem sítios nucleadores que promovem a formação de fases cristalinas, conferindo ao geopolímero uma estrutura tridimensional organizada, tornando sua presença crucial devido à sua capacidade de participar ativamente na polimerização do precursor aluminossilicato amorfo presente no preparo de geopolímeros, conferindo a esses materiais uma estrutura mesclada em relação à cristalinidade.¹⁸¹

O tempo de cura desempenha um papel fundamental na síntese de geopolímeros, pois durante o processo de cura, os precursores alcalinos e silicatos reagem para formar uma matriz tridimensional sólida. A duração da cura tem um impacto direto nas propriedades finais do geopolímero.¹⁸² Um tempo de cura mais longo geralmente resulta em um material com maior resistência mecânica (como visto no capítulo 6), durabilidade e estabilidade química. Isso ocorre porque a cura prolongada permite que mais ligações químicas se formem, aumentando a coesão do material. Por outro lado, tempos de cura mais curtos podem ser vantajosos em aplicações que requerem um processo de produção mais rápido, embora isso possa resultar em propriedades ligeiramente inferiores em comparação com geopolímeros curados por um período mais longo.¹⁸³

Figura 23. Difratoograma de raios-X para o conjunto de amostras com tempos de cura de 7, 14, 21e 28 dias: (I) G3,5; (II) G4,0; (III) G4,5.



Fonte: O autor (2023).

7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

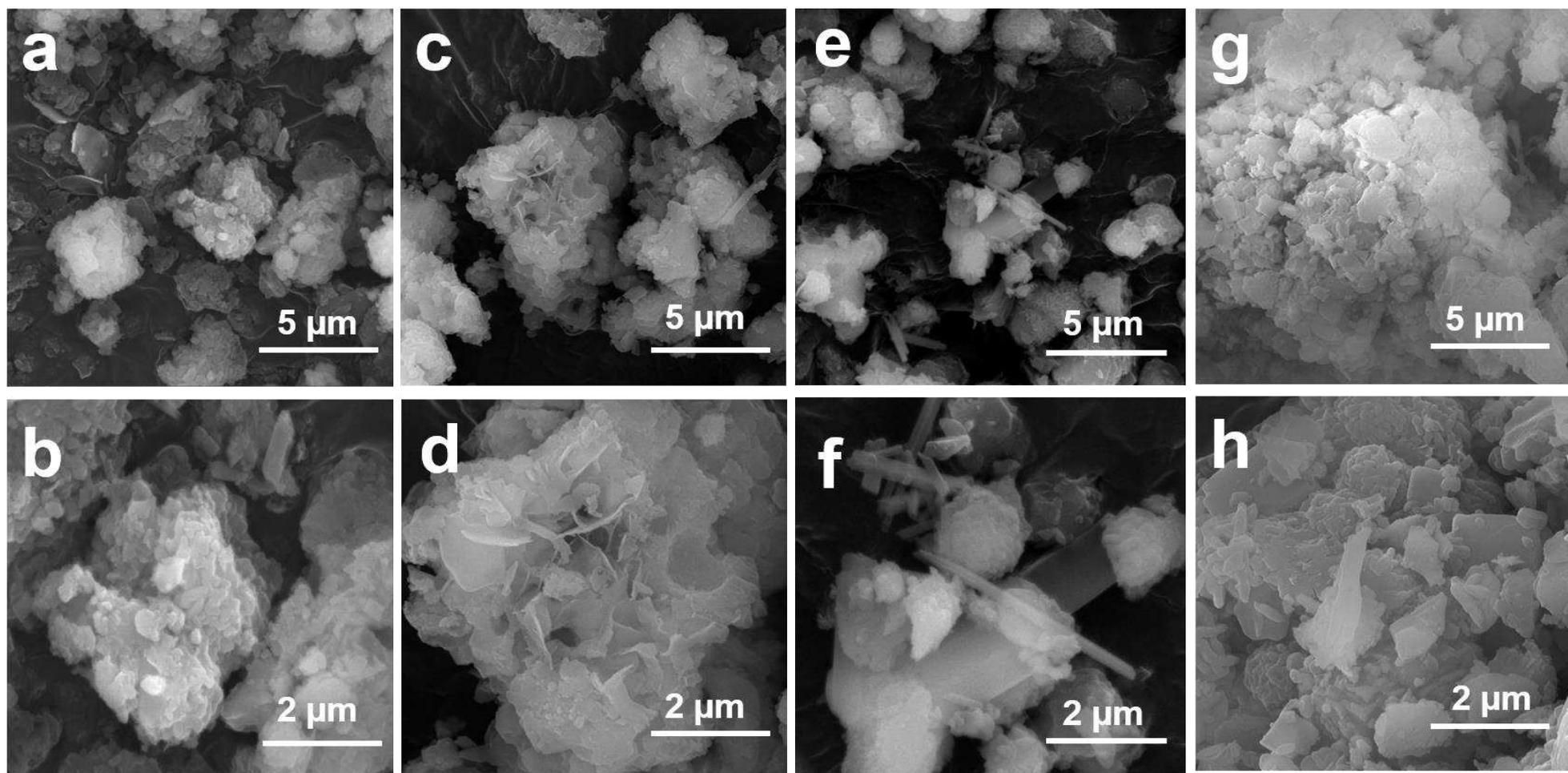
As micrografias dos geopolímeros produzidos em todas as razões estudadas nesse trabalho e com os tempos de cura 7 e 28 dias, estão apresentados nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26. As micrografias revelam uma grande variedade morfológica nas estruturas em todas as amostras sintetizadas, sendo possível observar a formação de algumas fases e a composição de diferentes elementos ou moléculas em relação ao material de partida, ausência de esferóides (presente da amostra NMF) e da parte cristalina do metacaulim indicando que ocorreu a geopolimerização.

Na Figura 24a-b, para a amostra G2,0_7, observa-se formas indefinidas e em comparação do G2,0_28 (Figura 24c-d), com formas aglomeradas e maiores. Na Figura 24e-f, para a amostra G2,5_7, apresenta formas variadas, como hábito tipo agulha e formas esferóides com superfícies rugosas. Já para a amostra G2,5_28 (Figura 24g-h), esses esferóides estão mais bem definidos. Indicando assim que o ativador alcalino atingiu as partículas e ocorreu a dissolução das espécies.¹⁸⁴

A Figura 25 (G3,0_7), mostra a presença de partículas com formato de bastonetes em sua conformação. No entanto, não foi possível perceber a continuidade dessa forma (Figura 25c-d). Para a amostra G3,5_7 (Figura 25e-f), nota-se indícios de cristais em forma de novelos e já para essa amostra com 28 dias (G3,5_28), percebe-se a distribuição homogênea desses cristais em forma de novelo/esferas de morfologia bem definida, característicos da sodalita,¹⁸⁵ (Figura 25g-h), corroborando com os dados apresentados na análise de difração de raios-X (Figura 23-I).

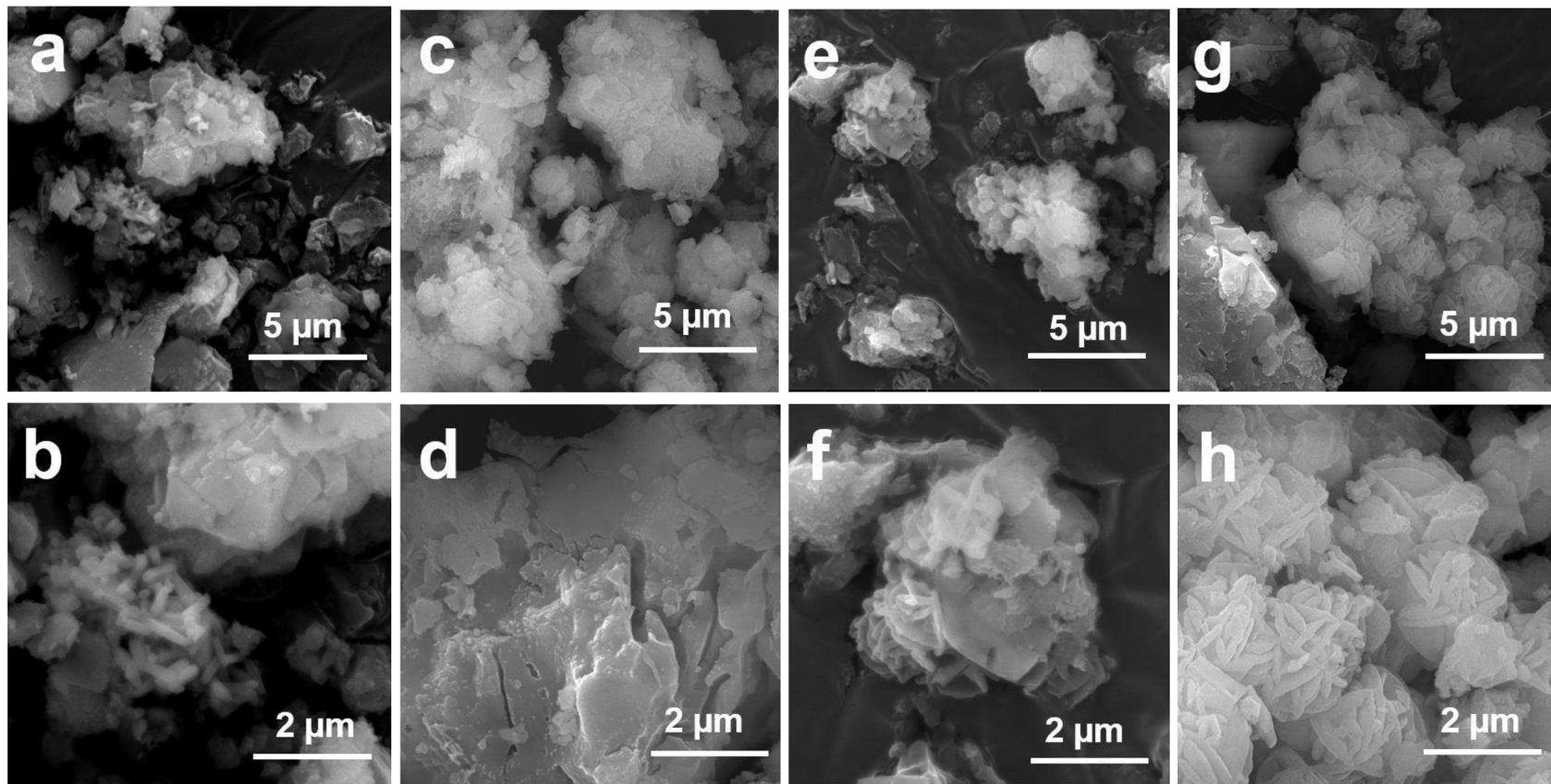
Na Figura 26a-b, para a amostra G4,0_7, observa-se formas indefinidas e cristais em formato de novelo e para essa mesma razão Si/Al com tempo de cura de 28 dias, G4,0_28, percebe-se a formação desses cristais em formato de novelo mais bem distribuídos nessa amostra (Figura 26c-d).¹⁸⁶ Além disso, observa-se também a ocorrência de grãos irregulares a quase retangulares, possivelmente de cristais de coesita e cristobalita, que são polimorfos de quartzo, indo ao encontro com as fases encontradas nos difratogramas da Figura 23-II.¹⁸⁷

Figura 24. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G2,0_7, (c-d) G2,0_28, (e-f) G2,5_7, (g-h) G2,5_28.



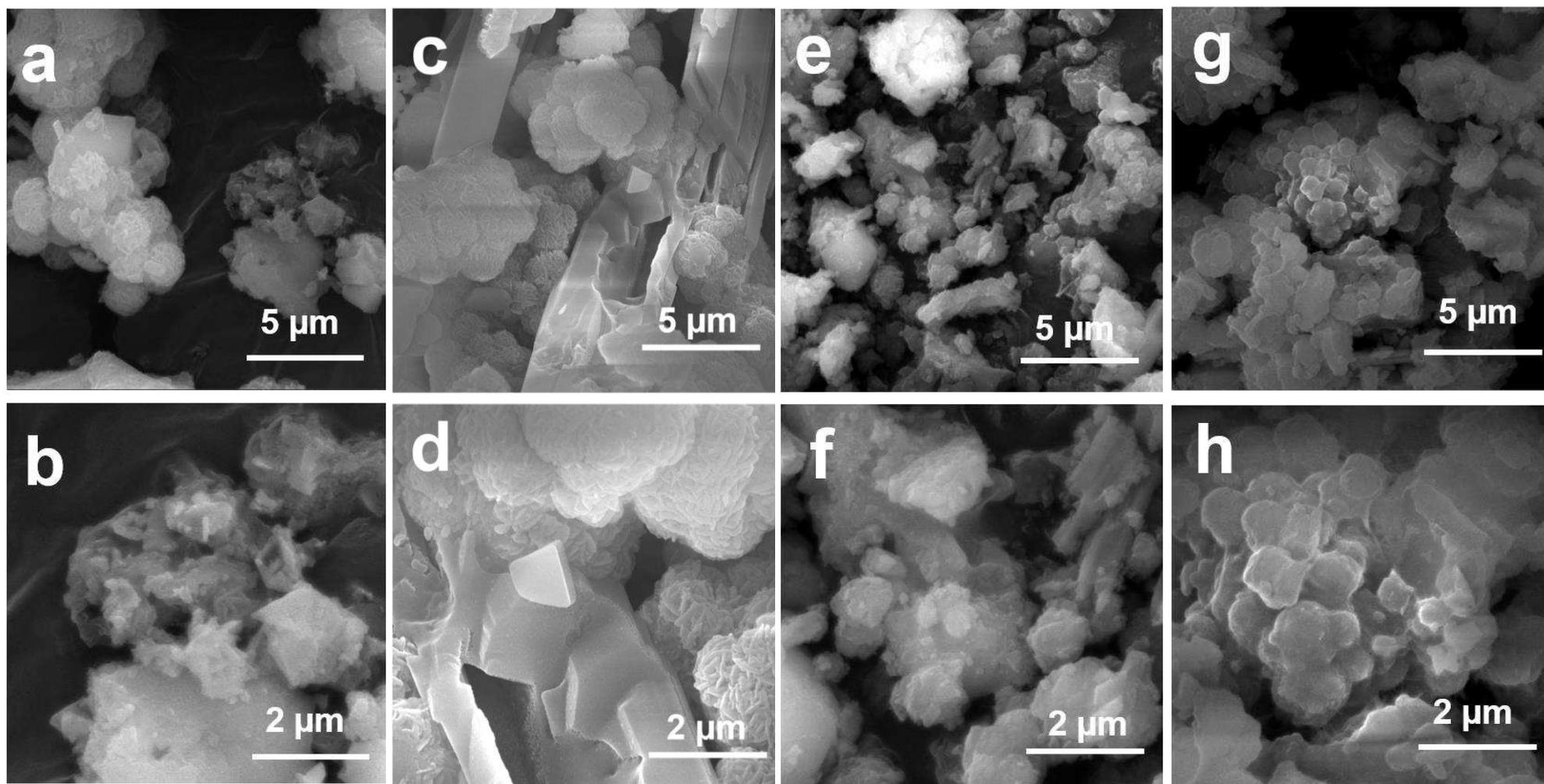
Fonte: O autor (2023).

Figura 25. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G3,0_7, (c-d) G3,0_28, (e-f) G3,5_7, (g-h) G3,5_28.



Fonte: O autor (2023)

Figura 26. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: (a-b) G4,0_7, (c-d) G4,0_28, (e-f) G4,5_7, (g-h) G4,5_28.



Fonte: O autor (2023)

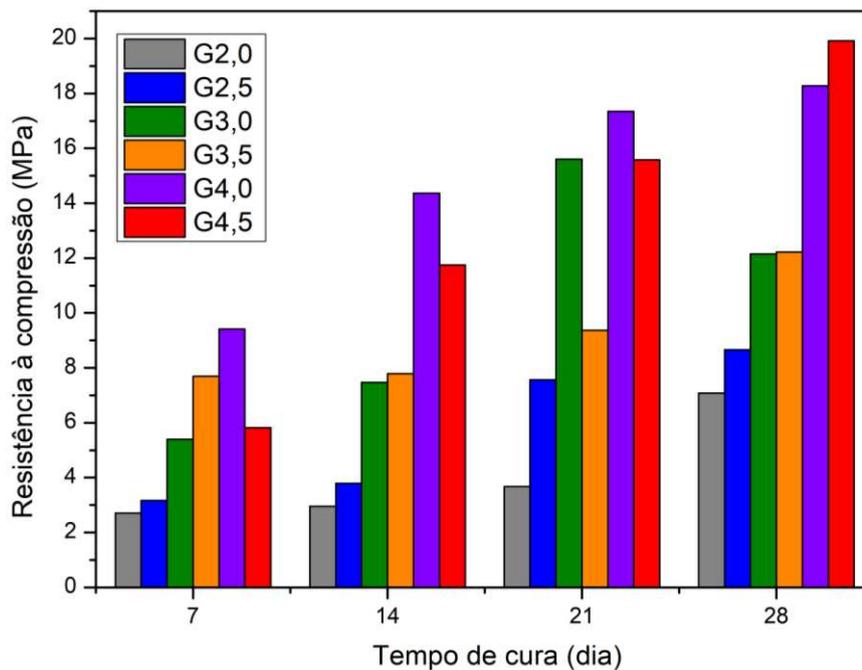
A amostra G4,5_7 (Figura 26e-f) apresenta agregados divergentes e formas variadas em sua composição e para a amostra G4,5_28, observa-se uma forma não definida, porém distribuídas de maneira mais uniforme que a amostra com tempo de cura de 7 dias (Figura 26g-h) com aparente esferoides. Isso pode ter acontecido pois essa amostra apresenta uma maior concentração observada de óxido de silício, sendo comprovado por fluorescência de raios-X. Assim sendo, esses polimorfos de óxido de silício não apresentam somente uma forma característica.¹⁸⁸

Vale ressaltar que o perfil morfológico em relação ao tempo de cura, em todas as amostras, apresentou variações. O tempo de 7 dias de cura levou a formas pouco definidas, enquanto que em 28 dias as formas estão melhor definidas e homogeneamente distribuídas, indicando que ao prolongar o tempo de envelhecimento se dá pelo fato de haver reações com água no meio, sob aquecimento, favorecendo à produção de zeólitas e materiais altamente cristalinos. Além disso, o aumento da razão Si/Al tende à formação de espécies com formas melhor definidas. Essas indicações aparentemente sugerem que a reação geopolimérica começa a reorganizar a estrutura do sistema e se mantém estável após o período de cura.¹⁸⁹

7.5 Ensaio de Resistência à compressão

Esse ensaio indica a resistência à compressão, uma propriedade diretamente ligada à estabilidade e segurança estrutural, que direciona a possível aplicação de geopolímero em cimentos, concretos ou até mesmo em adsorção. A Figura 27 apresenta os resultados de resistência à compressão das amostras em condições de síntese de 7, 14, 21 e 28 dias.

Figura 27. Resistência à compressão em função do tempo de cura, para os geopolímeros produzidos.



Fonte: O autor (2023)

Em geral, houve aumento gradativo da resistência à compressão com o aumento do tempo de cura, com exceção da amostra G3,0_ 21, que apresentou resistência de 15,60 MPa e um diminuição em 28 dias para 12,15 MPa, o que não era esperado, indicando que nesse caso pode não ter havido dissolução completa de sílica e alumina no processo de geopolimerização pois isso é determinante na estabilidade do geopolímero durante o processo de endurecimento contribuindo assim para a resistência à compressão.¹⁹⁰

Pode-se ressaltar, que para os tempos de cura de 28 dias a resistência dos corpos de prova foram maiores que para os tempos de 7 dias; Esse comportamento foi observado em todas as amostras, uma vez que, com perda de água para o meio, ocorre uma cura mais rápida e uma geopolimerização mais completa.¹⁹¹ Em contrapartida, a adição de água indevida e em períodos mais longos de cura podem aumentar a formação de cristais, provavelmente relacionado ao fato de que a reação com cálcio, sódio e silicatos hidratados e a reação geopolimérica vão competir

entre si por silicatos solúveis, uma vez que são metaestáveis, e dar origem a um material composto por duas fases porosas que pode levar à perda de resistência¹⁹² se a concentração de NaOH não for ajustada.

A amostra G4,5 apresentou ponto máximo de resistência de 19,92 MPa. Essa amostra foi a única que necessitou da adição de Si para o ajuste da razão molar. Para Sabir¹⁹³, a adição de silicato de sódio aumenta a resistência à compressão do concreto geopolimérico, uma vez que aumenta o teor de SiO₂ livre para reação em sínteses que sejam provenientes de rejeitos. Com isso, é uma tendência observada que o aumento da razão Si/Al leve ao aumento da resistência à compressão.¹⁹⁴

Em geral, a resistência a compressão dos geopolímeros foi satisfatória com valores próximos as de cimento puro (20-25 MPa) e concreto. Segundo a norma ABNT NBR 8953:2015, concretos não estruturais apresentam valores menores que 20 MPa. A síntese de geopolímeros com vistas a uma resistência previsível ainda não é totalmente conhecida.¹⁹⁵ Os materiais base, ativadores, síntese e cura têm uma grande influência nas características do material final.¹⁹⁶ Os valores de resistência estão resumidos e podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9. Resistência à compressão dos geopolímeros à base de MK e NMF após diferentes dias de cura.

Amostras	Resistência (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
G2,0	2,71	2,96	3,67	7,08
G2,5	3,17	3,79	7,56	8,66
G3,0	5,39	7,47	15,60	12,15
G3,5	7,70	7,79	9,37	12,22
G4,0	9,42	14,37	17,35	18,28
G4,5	5,82	11,75	15,58	19,92

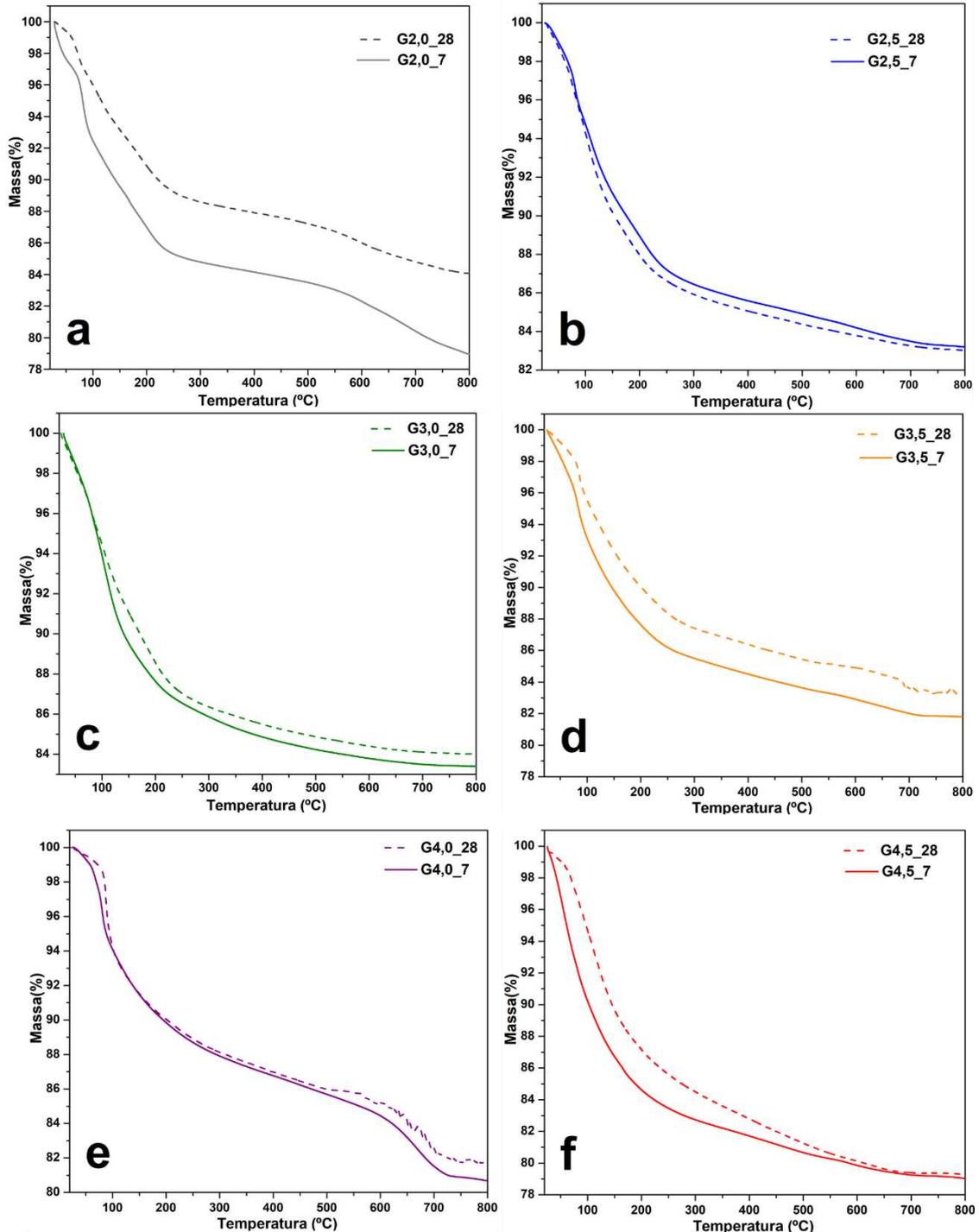
Fonte: O autor (2023).

Em geral, o tempo de cura influencia diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros, com o aumento do tempo de cura resultando em um aumento da resistência mecânica do material. Isso ocorre porque o processo de cura permite que os precursores inorgânicos se polimerizem e formem uma rede tridimensional mais densa e resistente.¹⁹⁷ No entanto, o tempo de cura ideal pode variar dependendo da composição dos precursores inorgânicos e das condições de cura utilizadas.¹⁹⁸

7.6 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 28 são apresentados os termogramas das amostras de geopolímeros produzidos. O gráfico com linha tracejada refere-se às amostras com tempo de cura de 28 dias e a de linha contínua para as amostras com 7 dias de tempo de cura. Todas as amostras foram analisadas em um faixa de temperaturas de 25 a 800 °C.

Figura 28. Curvas termogravimétricas para as amostras de geopolímeros em 7 e 28 dias: (a) G2,0, (b) G2,5, (c) G3,0, (d) G3,5, (e) G4,0 e f) G4,5.



Fonte: O autor (2023).

Os termogramas obtidos para as amostras exibem eventos de perda de massa devido à liberação de água da rede geopolimérica. Ressalta-se que para as amostras com 7 dias, esse evento é mais acentuado para todas as amostras em relação as de 28 dias, o que era esperado uma vez que no início do período de cura, ainda havia certo volume de água superficial que será liberado mais facilmente.¹⁹⁹

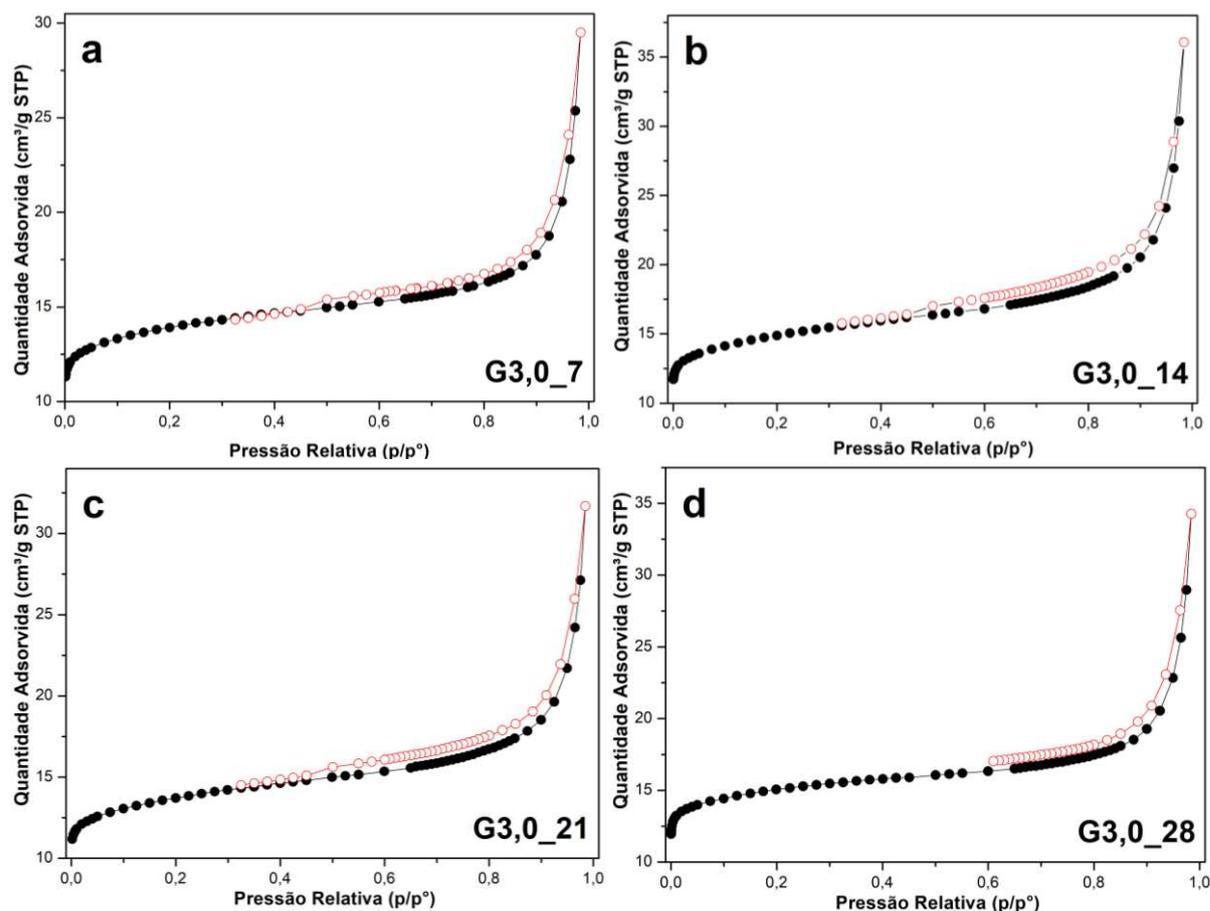
Assim como nas amostras de 28 dias, observa-se em geral três eventos de perda de massa: o primeiro evento relacionado à presença de água superficial das amostras, o segundo devido ao deslocamento de água interna fisissorvida, presente nos poros na rede geopolimérica,²⁰⁰ e o terceiro evento acontece na faixa de 150 a 600 °C, ocasionado pelo processo de desidroxilação na estrutura interna dos poros dos geopolímeros.²⁰¹ Há também um evento atribuído à decomposição do carbonato de sódio, ocasionado pela eflorescência, reação do ativador alcalino com CO₂ do ambiente.²⁰²

Portanto, é notável a estabilidade térmica dos geopolímeros mesmo em temperaturas elevadas, demonstrando que esses materiais têm potencial para aplicações diversas. À medida que o tempo de cura progride, a estrutura do geopolímero continua a se desenvolver, resultando em incrementos nas propriedades mecânicas e na resistência do material, como observada na seção 7.5.

7.7 Fisissorção de N₂

As isotermas de fisissorção de N₂ dos materiais sintetizados G3,0, com seus respectivos tempos de cura, 7, 14, 21 e 28 dias, são apresentadas na Figura 29. É possível observar que o material produzido apresenta uma taxa de adsorção considerável a baixas pressões relativas, tipificando-a, desta forma, como uma isoterma do Tipo II, isoterma característica de sólidos mesoporosos.²⁰³

Figura 29. Isoterma de fisissorção de nitrogênio das amostras: (a) G3,0_7, (b) G3,0_14, (c) G3,0_21 e (d) G3,0_28.

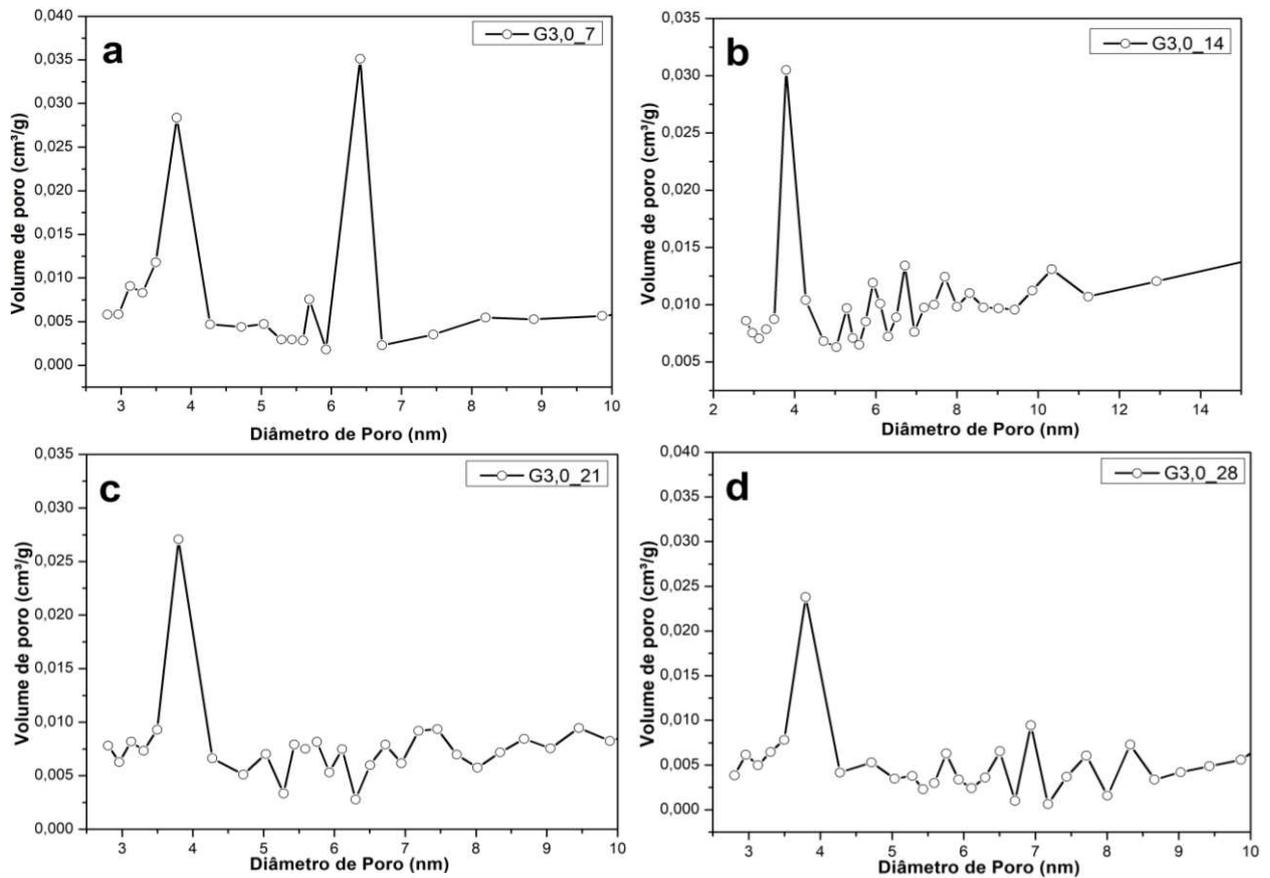


Fonte: O autor (2023).

A isoterma do tipo II é frequentemente associada a materiais adsorventes que exibem uma curva de adsorção caracterizada por uma rápida adsorção inicial seguida por uma desaceleração à medida que a pressão de adsorção aumenta. Esses materiais como visto por meio da MEV, apresentam formas diferentes e com isso, muitas vezes têm sítios de adsorção heterogêneos, o que significa que diferentes sítios na superfície do material têm afinidades diferentes para a adsorção.²⁰⁴

Por meio do gráfico de distribuição de poros (Figura 30) do conjunto de amostras G3,0, é possível observar em todas as amostras a presença de um pico de distribuição bem mais representativo e pronunciado, indicando a presença de poros com diâmetros médios entre 3,0 nm e 4,5 nm em sua maioria. Diâmetros de poros nessas dimensões são condizentes com a presença mesoporosidade intrínseca ao material.²⁰⁵

Figura 30. Distribuição de tamanho de poros das amostras: (a) G3,0_7, G3,0_14, G3,0_21 e G3,0_28.



Fonte: O autor (2023).

Ainda é possível observar, por meio da Tabela 10, que os materiais apresentaram área superficial e volume de poros apreciáveis, cujos valores são compatíveis a materiais mesoporosos, em relação a geopolímeros sintetizados somente por metacaulim.²⁰⁶ Um dos fatores que podem ter influenciado esse valor é a completa cristalinidade ou alguma impureza na amostra.

Observa-se também uma tendência em aumento dessa área com o aumento do tempo de cura. O aumento do tempo de cura geralmente resulta na formação de ligações químicas mais fortes levando a um geopolímero mais resistente e assim aumentando a porosidade, pois a adsorção pode ocorrer em diferentes tamanhos de poros.

Tabela 10. Propriedades texturais das amostras de geopolímero.

Amostras	Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ .g ⁻¹)
G3,0_7	53	0,0175
G3,0_14	56	0,0182
G3,0_21	52	0,0225
G3,0_28	58	0,0242

Fonte: O autor (2023).

7.8 Conclusões

Foram analisadas nesse capítulo, os materiais geopoliméricos com variações em relação aos tempos de cura, relacionando as amostras de 7 com as de 28 dias, na busca de se mostrar a influência entre os períodos de cura com as propriedades desses materiais.

Os resultados das análises de fluorescência de raios-X possibilitaram obter as razões molares reais nas amostras de geopolímeros produzidos e com isso observa-se que em geral, há variações das razões molares em todas as amostras, em relação ao valor calculado. Isso se deve ao fato de que as reações químicas envolvidas na ativação de aluminossilicatos presentes em materiais precursores resultam na formação de redes tridimensionais poliméricas durante a formação do geopolímero e, com isso, com o passar do tempo de cura essas reações podem ter ocorrido por completo ou terem tido reações secundárias.

As análises de infravermelho e difração de raios-X permitiram observar a estrutura dos geopolímeros e sua estabilidade, pois apesar do aumento do período de cura, houve a manutenção das ligações presentes nas amostras com tempos de cura iniciais e a estabilidade das fases cristalinas dos materiais sintetizados com o passar desse período.

As análises de MEV permitiram visualizar os hábitos cristalinos presentes nas amostras, indicando haver uma mistura de fases cristalinas, com predominância de quartzo e de sodalita. A presença dessas fases cristalinas contribuiu para a resistência mecânica do material. Os ensaios de resistência à compressão demonstraram a dureza dos materiais em todas as proporções, além de que com o aumento do período de cura houve uma tendência de aumento da resistência.

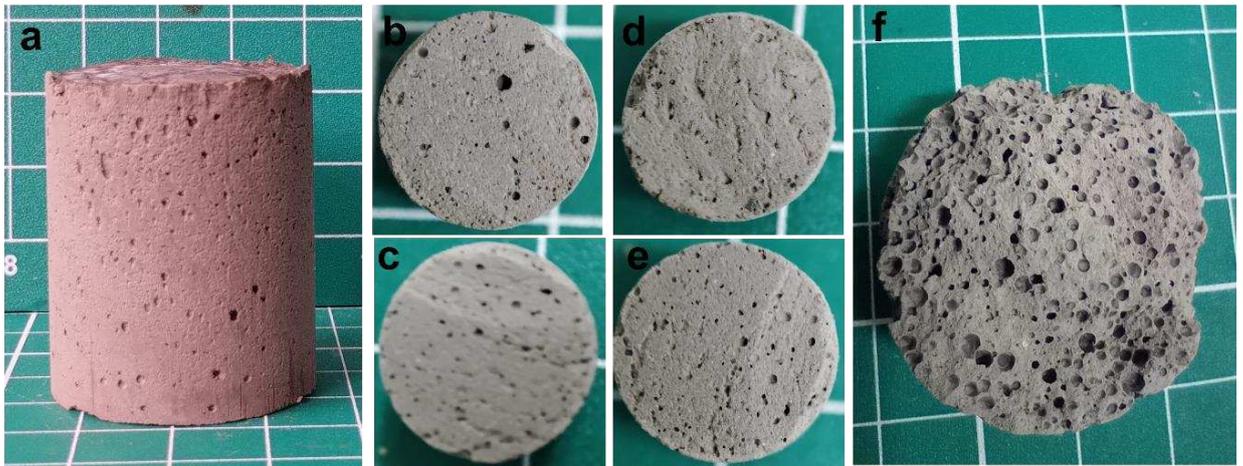
Os resultados das análises termogravimétricas mostraram a liberação de água presente nos poros dos geopolímeros, indicando que esses materiais são resistências termicamente e que com o aumento da proporção de silício, há um aumento da estabilidade térmica. As análises de Fisissorção atestaram a porosidade, permitindo a quantificação das propriedades correspondentes e implicando na possibilidade de aplicações. Além da resistência mecânica, o tempo de cura também pode afetar outras propriedades dos geopolímeros, como a porosidade, a absorção de água e a rede cristalina. Em geral, o aumento do tempo de cura resulta

em um aumento da porosidade do material. Portanto, o tempo de cura ideal pode variar dependendo da aplicação específica do material.

8 GEOPOLÍMEROS EXPANDIDOS

Como intuito de ampliar a porosidade dos geopolímeros obtidos, para fins de aplicação na pavimentação asfáltica, desenvolveu-se a síntese dos geopolímeros expandidos, materiais apresentam uma estrutura única, assemelhando-se a uma esponja (Figura 31), caracterizada por uma matriz tridimensional de poros interconectados.

Figura 31. Aspectos das amostras sintetizadas:(a) corpos de prova; (b-e) material no formato de cartuchos de 1cm; f) corte interno do corpo de prova.



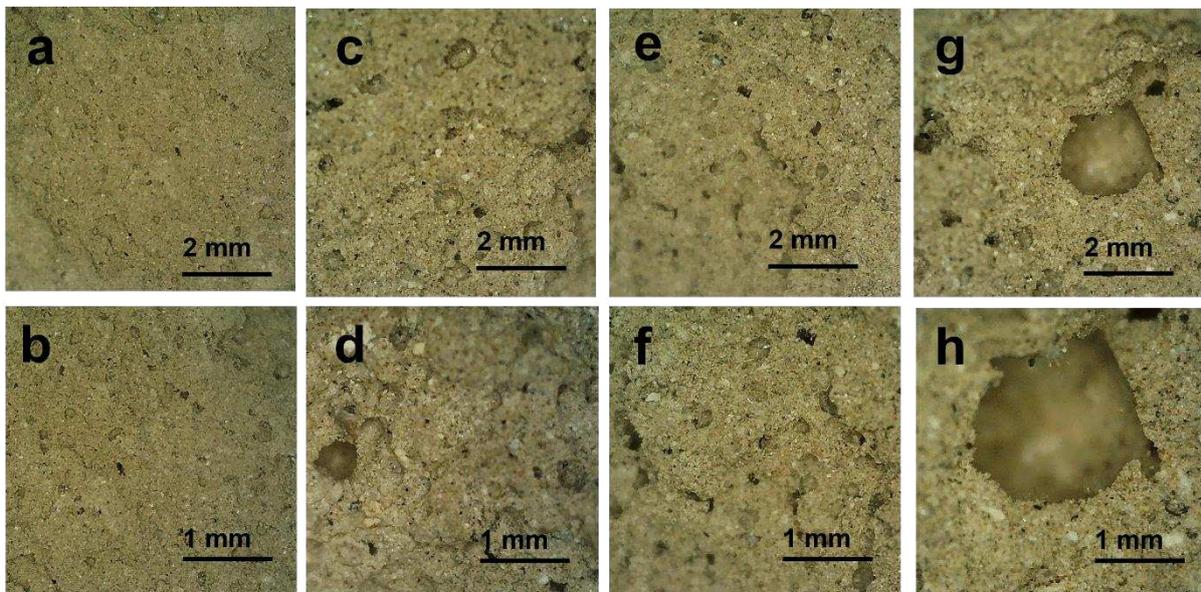
Fonte: O autor (2023).

Esses materiais após sintetizados poderão ser aplicados na forma de pó, como suporte para adsorventes, como zeólitas ou como matriz porosa.²⁰⁷ São materiais mais leves que os convencionais, mas com manutenção de estabilidade térmica e a resistência a compressão. Utilizaremos a partir daqui a nomenclatura GEX (Geopolímero expandido).

8.1 Microscopia digital

Na Figura 32 podemos visualizar as micrografias das amostras GEX3,0, com suas variações de tempo de cura, 7, 14, 21 e 28 dias.

Figura 32; Microscopia eletrônica das amostras em cartucho: (a-b) GEX3_7; (c-d) GEX3_14; (e-f) GEX3_21; (g-h) GEX3_28.



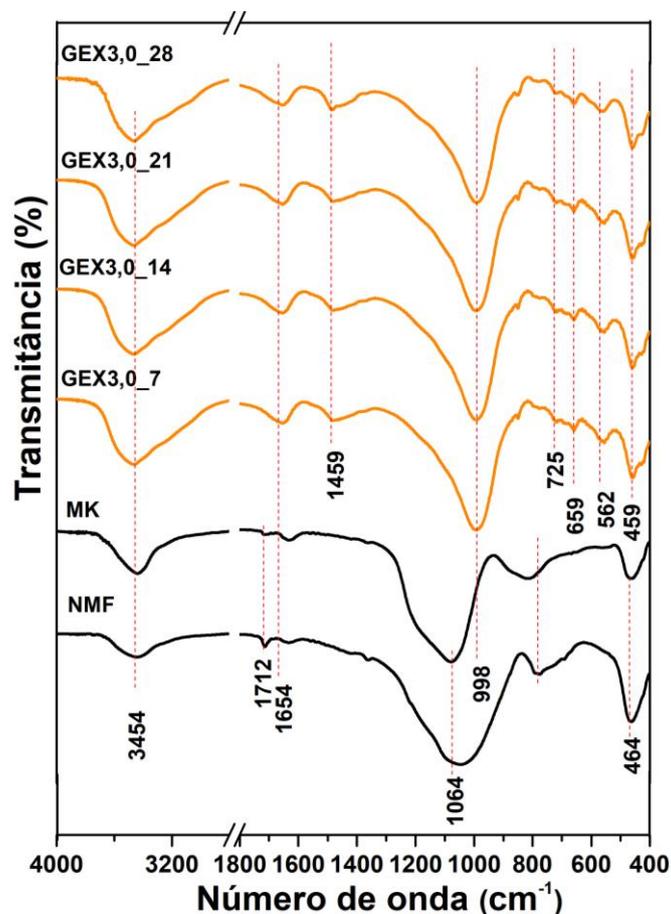
Fonte: O autor (2023).

A partir da Figura 32, podemos visualizar o aspecto geral da superfície das amostras e comprovar a aparente porosidade. Geopolímeros expandidos são materiais que possuem uma estrutura porosa, semelhante a uma esponja, com macroporos visíveis a olho nu. Essa estrutura é formada por uma matriz de geopolímero, assim como a convencional e mantida sua estrutura rígida.²⁰⁸ Essa estrutura porosa é responsável por suas propriedades como absorção de som e isolamento térmico, até sistemas de adsorção, tornando-os adequados para diversas aplicações.²⁰⁹

8.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras de geopolímero expandido, além da manutenção dessas ligações com os tempos de cura. Os espectros são apresentados na Figura 33.

Figura 33. Espectros de IV em KBr para as amostras dos materiais precursores e dos geopolímeros expandidos com seus respectivos tempos de cura.



Fonte: O autor (2023).

Nos espectros referentes às amostras de GEX sintetizadas e seus respectivos tempos de cura, observa-se em todos esses a presença de bandas de absorção em números de onda próximos de 3454 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} que se relacionam às moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Essas bandas também estão presentes nas amostras dos materiais precursores da síntese (MK e NMF - capítulo 5.4), assim como o geopolímero convencional (ver capítulo 7.2). As bandas próximas de 1459 cm^{-1} são referentes à eflorescência, com espécies carbonatadas (Na_2CO_3) sendo formadas através da reação da solução alcalina com o CO_2 atmosférico.²¹⁰ A confirmação do processo de geopolymerização pode ser observado pelo deslocamento da banda em 1064 cm^{-1} , dos precursores, para valores em aproximadamente 998 cm^{-1} , presente em todas as amostras sintetizadas, isso se dá pelo fato das substituições das ligações de policondensação, Si–O e Al–O, na formação da rede polimérica.²¹¹ As atribuições dos modos vibracionais encontram-se detalhadas na Tabela 11.

Tabela 11. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de geopolímeros expandidos em KBr

Modo vibracional	Número de onda (cm⁻¹)			
	GEX3,0_7	GEX3,0_14	GEX3,0_21	GEX3,0_28
v _(O-H) água	3431	3425	3454	3454
δ _(O-H) água	1655	1644	1649	1654
O-C-O _{CARBONATOS}	1444	1434	1454	1453
v _{ass} (T-O)	1002	996	993	992
v _{Si-OH}	770	739	785	776
v _s (Al-O)	665	644	677	659
v _{ass} T-O-T	559-	561	565	558
v _{Si-O} e Al-O	465	444	466	450

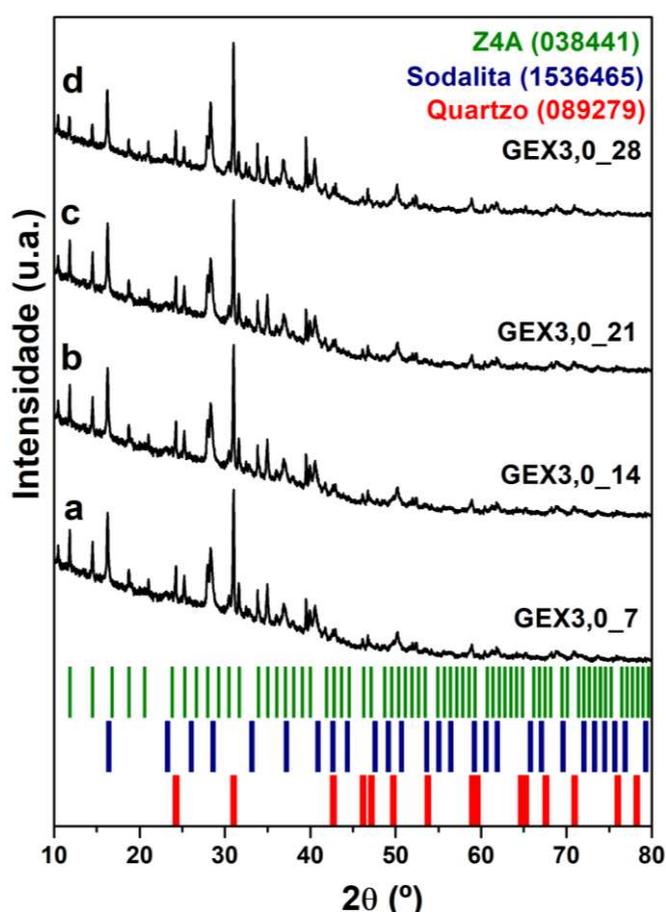
Fonte: O autor (2023).

Em comparação com as amostras convencionais, nota-se a permanência das ligações, embora haja uma mudança estrutural aparente (estrutura esponja) nos GEXs e nas variações de tempo de cura. Com isso, o ligeiro deslocamento e mudança na intensidade das bandas pode ser devido à reorganização estrutural na matriz geopolimérica. Em geral, os espectros dos geopolímeros expandidos mostraram a estabilidade estrutural significativa após o tempo de cura e a adição de agentes expansivos, demonstrando que a razão molar de síntese foi efetiva.

8.3 Difração de Raios-X

A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de geopolímero expandido. Na Figura 34 é mostrado o difratograma da amostra GEX3,0, e suas variações relacionadas a tempo de cura, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas.

Figura 34. Difratograma de raios-X para as amostras (a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.



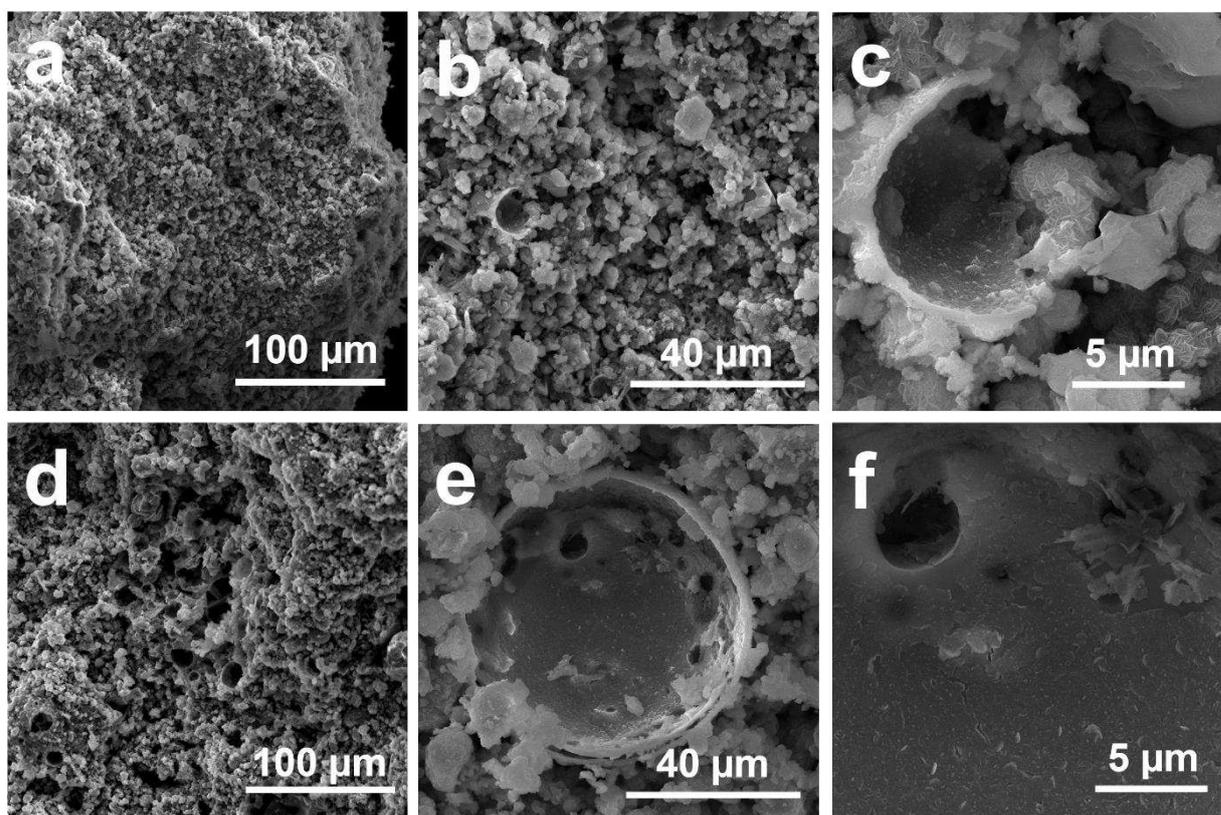
Fonte: O autor (2023).

Para as amostras GEX3,0, foram identificadas 3 fases: sodalita ($8 \text{ Na}_6 \text{ AlSiO}_4$, ISCD 1536465), zeólita do tipo NaA ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, ISCD 038441) e quartzo (SiO_2 , ISCD 089279). Observa-se um perfil no difratograma de aparente fase majoritária para a zeólita A, com picos bem definidos em todas as amostras, mantendo essa estrutura cristalina. Vale ressaltar, que esse é o mesmo perfil para as amostras G3,0, ou seja, mesmo com a expansão dos poros, a manutenção da estrutura cristalina é possível devido à natureza do arranjo atômico nos materiais cristalinos, mantida através da adição de camadas externas de átomos durante o crescimento do cristal.²¹²

8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura traz informações sobre a morfologia das amostras, permitindo identificar possíveis formas cristalinas, além de poder observar que forma se apresenta as estruturas microscópicas dos geopolímeros com síntese convencional, sem expansão e expandido, respectivamente. Na Figura 35 são apresentadas as micrografias das amostras sem expansão, G3,0_28 e com expansão, GEX3,0_28, retiradas a partir da amostra em forma de cartucho, permitindo visualizar a organização estrutural dessas amostras.

Figura 35. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras de geopolímeros: (a-c) G3,0_28 e (d-f) GEX3,0_28



Fonte: O autor (2023).

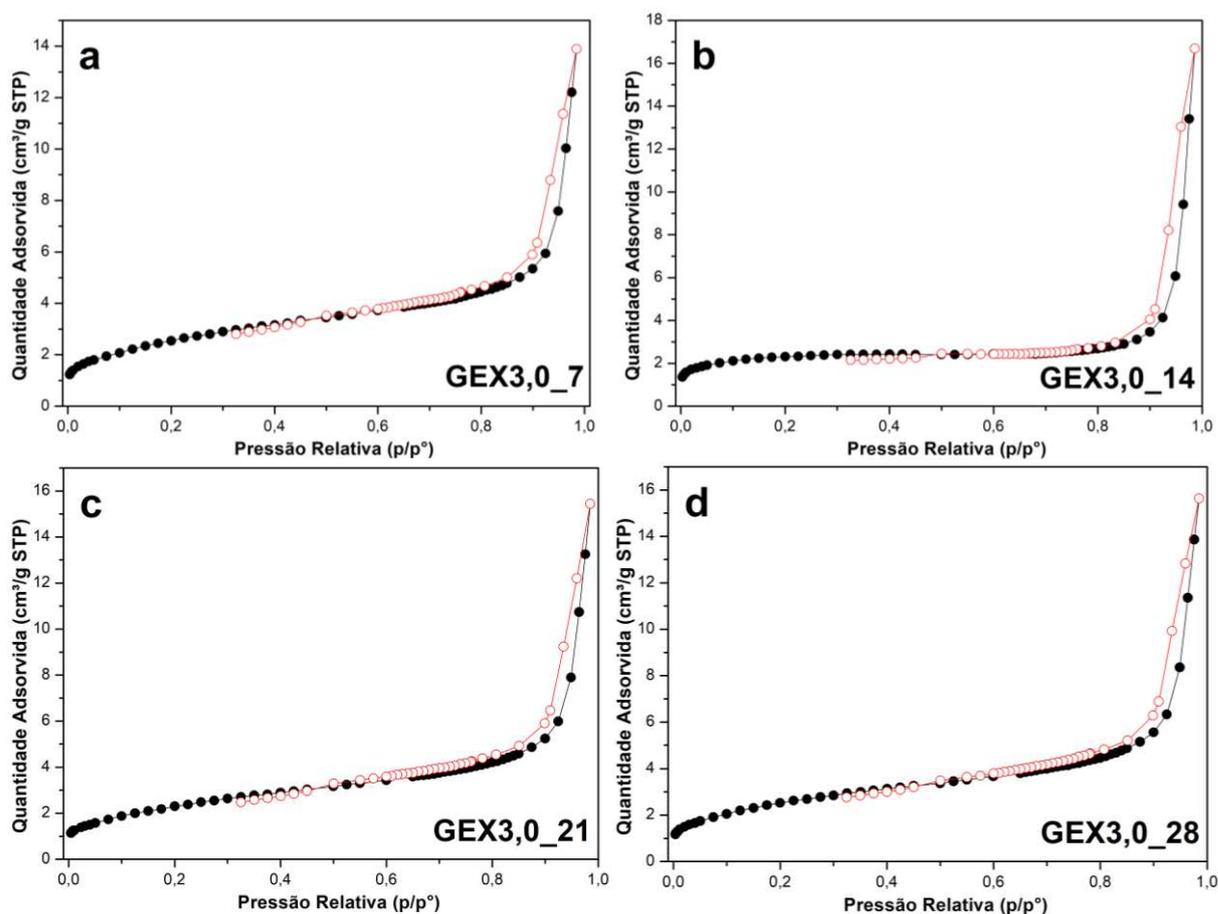
Em comparação entre as amostras, fica evidente a expansão da porosidade do GEX, caracterizada por uma matriz tridimensional de poros aparentes interconectados (Figura 35f). Como a expansão dos geopolímeros se dá pela adição de um agente expansor, peróxido de hidrogênio, que gera O_2 na matriz do geopolímero, tem-se como resultado uma estrutura macroporosa, assemelhando-se a uma esponja.²¹³ Além disso, a estrutura porosa dos geopolímeros expandidos pode ser controlada por meio da variação da quantidade de agente

espumante adicionado, permitindo a obtenção de diferentes tamanhos e distribuições de poros.²¹⁴

8.5 Fisissorção de N₂

As isotermas de fisissorção de N₂ dos geopolímeros expandidos GEX3,0, com seus respectivos tempos de cura, 7, 14, 21 e 28 dias, são apresentadas na Figura 36. Observa-se, para todos os materiais, uma isoterma do tipo II, característica de sólidos mesoporosos-macroporos, onde, para regiões de baixa pressão, mostra uma inclinação crescente, indicando que a quantidade adsorvida está aumentando à medida que a pressão aumenta. Nessa fase, a superfície do material está se tornando mais ocupada com moléculas adsorvidas.²¹⁵

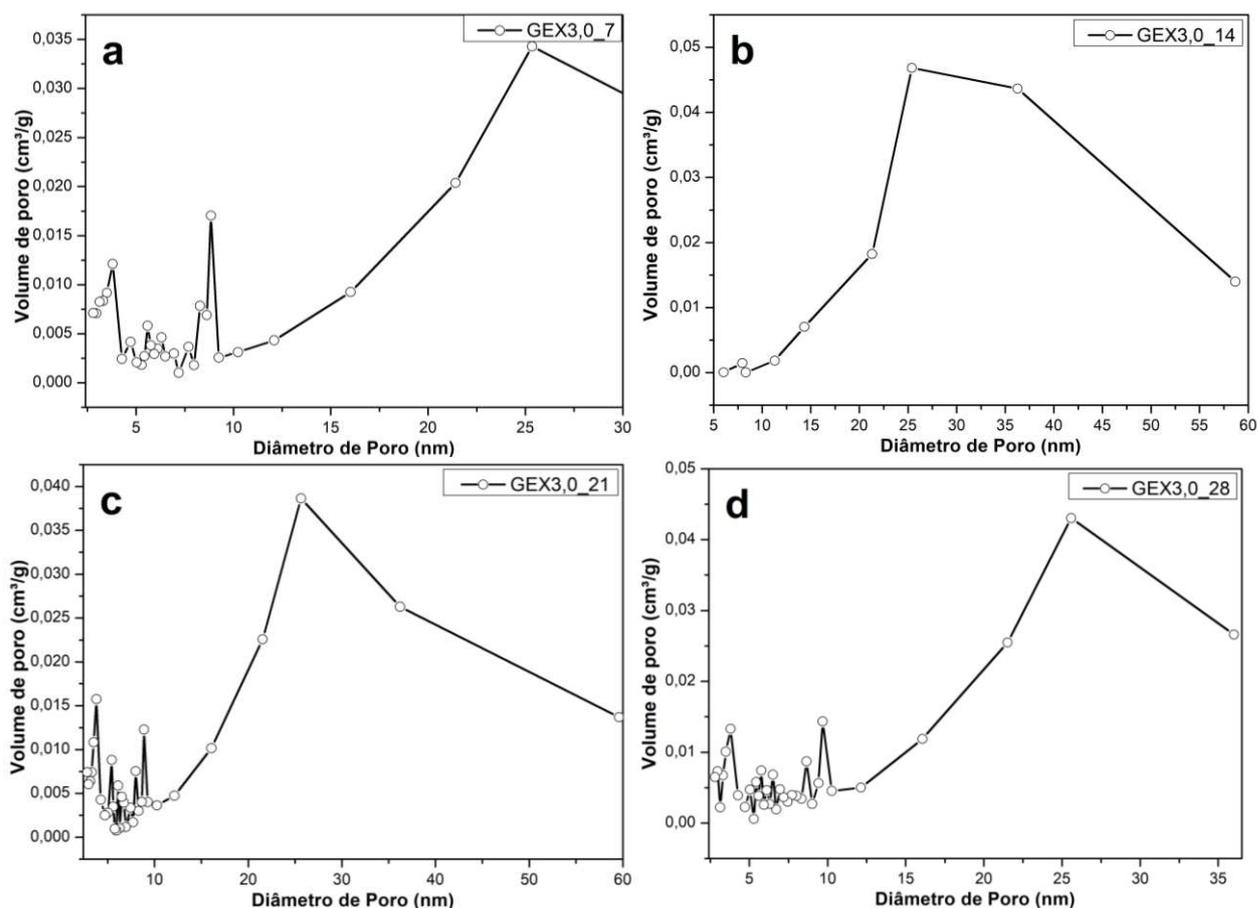
Figura 36. Isoterma de fisissorção de Nitrogênio das amostras:(a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.



Fonte: O auto (2023).

Na Figura 37 é apresentado o gráfico de distribuição de poros, do conjunto de amostras dos geopolímeros expandidos, sendo possível observar em todas as amostras, a presença de picos de distribuições bem variados devido a heterogeneidades na superfície, com poros com diâmetros médios entre 10 nm e 50 nm em sua maioria, demonstrando a presença de mesoporos. Alguns diâmetros de poros são representativos e aparecem acima de 50 nm, indicando o caráter meso-macroporosa dessas amostras.²¹⁶

Figura 37. Distribuição de tamanho de poros das amostras:(a) GEX3,0_7, (b) GEX3,0_14, (c) GEX3,0_21 e (d) GEX3,0_28.



Fonte: O autor (2023).

Por meio da Tabela 12, observa-se que os materiais apresentaram baixa área superficial e volume de poros, em relação aos geopolímeros não expandidos. Um dos fatores que podem ter influenciado esse valor é a que a expansão sofrida nos poros contribui para a geração de macroporosidade, aumentando esse poro, porém diminuindo sua reatividade/seletividade.²¹⁷

Tabela 12. Propriedades texturais das amostras de geopolímero expandido.

Amostras	Área superficial BET (m² g⁻¹)	Volume de Poro (cm³ g⁻¹)
GEX3,0_7	11	0,0043
GEX3,0_14	9	0,0033
GEX3,0_21	10	0,0038
GEX3,0_28	9	0,0043

Fonte: O autor (2023).

8.6 Conclusões

Foram analisadas nesse capítulo, os materiais geopoliméricos expandidos, relacionando as amostras de 7 com as de 28 dias, na busca de se mostrar a influência entre a adição de agente expansor com as propriedades desses materiais.

Os resultados da microscopia eletrônica digital, demonstraram o aumento da porosidade dos geopolímeros expandidos, com macroporos aparentes e distribuição heterógena de tamanhos, em relação aos geopolímeros não expandidos. Estudos mais aprofundados, realizados por meio da microscopia eletrônica de varredura, permitiram visualizar os hábitos cristalinos presentes nas amostras e a interconectividade dos poros.

As análises de infravermelho e de difração de raios-X permitiram observar a estabilidade estrutural dos geopolímeros expandidos, pois, apesar da adição de reagente expansor, as ligações presentes mantiveram-se preservadas em relação àquelas observadas nas amostras G3,0, isto é, amostras não expandidas.

A análise de fisissorção comprovou a porosidade e possibilidade de adsorção desses materiais, demonstrando a regularidade nos valores de área superficial em relação aos tempos de cura distintos, demonstrando que esse material pode servir de suporte poroso e material adsorvente.

Portanto, os geopolímeros expandidos podem ser utilizados em diversas aplicações. No entanto, ainda há desafios a serem superados para a sua aplicação em larga escala, como a falta de padronização na porosidade e a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de caracterização e ensaios que possam ajudar a entender a conectividade dos poros.

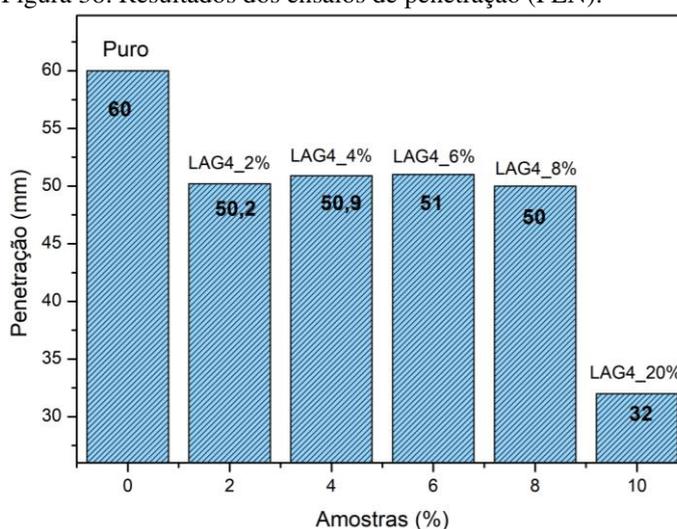
9 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO (LA) PURO E MODIFICADO COM GEOPOLÍMERO

O ligante asfáltico utilizado foi um CAP 50/70, com ponto de penetração e ponto de amolecimento variando de 50 a 70, respectivamente, cedido pela LUBNOR, e o geopolímero utilizado, inicialmente, foi o G4,0_28, devido a testes iniciais com adsorção de CO₂ e testes na modificação se mostrarem promissores.

9.1 Penetração e Ponto de Amolecimento

A Figura 38 apresenta os valores de penetração das amostras de ligante asfáltico puro (LA), modificado com geopolímero (G4,0) com 2,4,6,8 e 20% de GP, respectivamente (LAG4_2%, LAG4_4%, LAG4_6% e LAG4_8%).

Figura 38. Resultados dos ensaios de penetração (PEN).

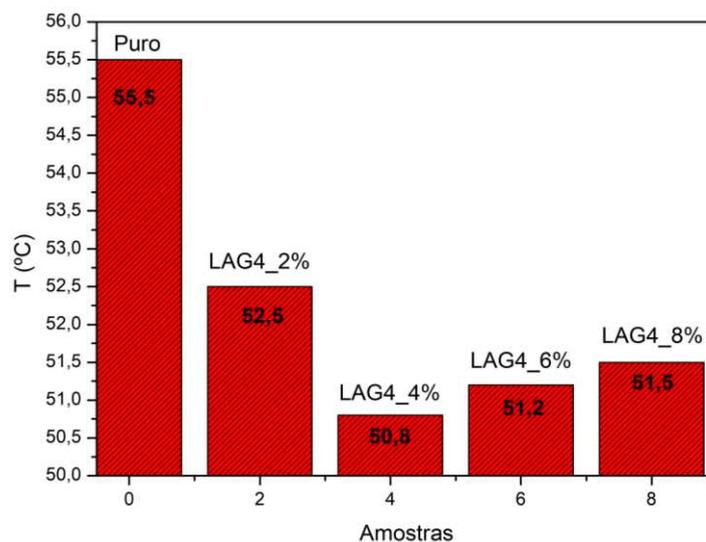


Fonte: O autor (2023).

Os resultados de PEN (Figura 38) e PA (Figura 39) mostram que os ligantes modificados com GP estão dentro das especificações exigidas pela norma DNIT 095/2006–ME. A adição do modificante nas proporções aplicadas reduziu a PEN e aumentou o PA. A redução da penetração é mais intensa com a adição de 20% de GP. A redução do PEN e PA é esperada quando se modifica o LA com material inorgânico sólido,²¹⁸ pois as partículas aumentam sua resistência à penetração. O fato do geopolímero não ter alterado os parâmetros de PEN e PA

pode ser associado com a pequena quantidade de material adicionado, tendo na adição de 2,0% de geopolímero o melhor percentual para ser utilizado.

Figura 39. Resultados dos ensaios de ponto de amolecimento (PA)

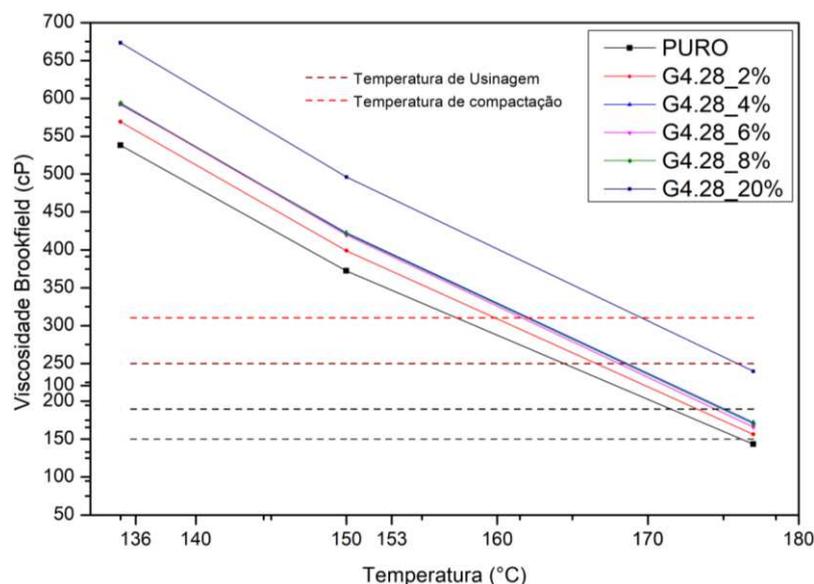


Fonte: O autor (2023).

9.2 Viscosidade Rotacional

A técnica de viscosidade rotacional Brookfield permite avaliar a variação da viscosidade do LA em diferentes temperaturas e o efeito da presença dos aditivos. A Figura 40 mostra que com a adição de GP ocorreu um leve aumento da viscosidade nas temperaturas de 135 e 150 °C. Sendo um material inorgânico, é razoável que sua presença possa elevar a viscosidade do LA. Essa diferença na viscosidade foi menor para amostra LAG4_2%. Esse aumento de viscosidade foi mais acentuado quando o LA foi modificado com adições em quantidades maiores de 8 e 20% de geopolímero.²¹⁹

Figura 40. Viscosidade rotacional em relação às faixas de compactação e usinagem das amostras LA-GP.



Fonte: O autor (2023).

A Tabela 13 compara as faixas de temperatura de compactação (TC) usinagem (TU) para as amostras.

Tabela 13. Faixa de temperatura de usinagem e compactação das amostras LA

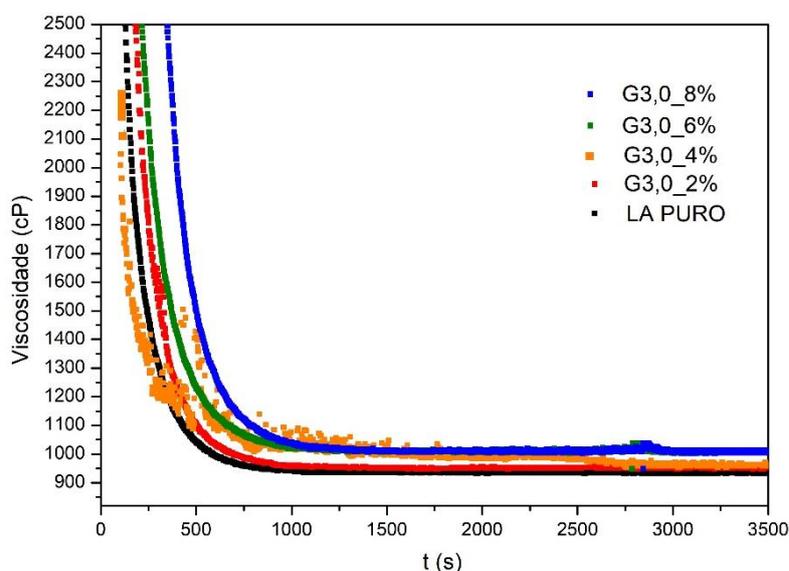
Amostra	Temperatura de usinagem e compactação (°C)	
	Faixa de compactação	Faixa de usinagem
LA	138-143	149-155
LAG4_2%	140-145	152-158
LAG4_4%	142-147	154-160
LAG4_6%	142-146	154-160
LAG4_8%	143-147	155-161
LAG4_20%	149-154	161-168

Fonte: O autor (2023).

A determinação das temperaturas de processamento do LA para aplicação em MAM não deve ser realizada por esse método, pois o mesmo não permite avaliar o efeito de redução da viscosidade, provocada pela microespumação do LA, uma vez que o uso de geopolímeros como aditivo de MAM é baseado na liberação de vapor de água por meio da pressão do vapor, de modo a atingir a redução da temperatura de mistura²²⁰ quando forem aquecidas, ou seja, não se prevê que ocorra redução permanente da viscosidade do LA, mas uma redução momentânea da mesma.²²¹

Para avaliar o efeito da redução das viscosidades pela adição da amostra G3,0 com 2, 4, 6 e 8% em massa, foi necessário realizar um ensaio de viscosidade em função do tempo (Figura 41) sob varredura em temperatura de 90 a 120 °C durante 1 h, na tentativa de se observar o efeito da evolução da liberação de água no processo em relação à redução da viscosidade. O resultado mostra que para o LA puro há variação significativa de viscosidade com o aumento da temperatura, como já era esperado, porém para a amostra modificada G3,0_2%, há uma redução da viscosidade mais acentuada nos primeiros 8 minutos e que se mantém constante durante o ensaio. Essa redução está associada com a liberação de vapor de água pelo GP, promovendo a microespumação do LA.²²² Este fato indica que a liberação de água reduz a viscosidade naquele momento e, conseqüentemente, melhora a trabalhabilidade do LA, permitindo assim a redução das temperaturas de processamento.

Figura 41. viscosidade em função do tempo, para as amostras G3,0.



Fonte: O autor (2023).

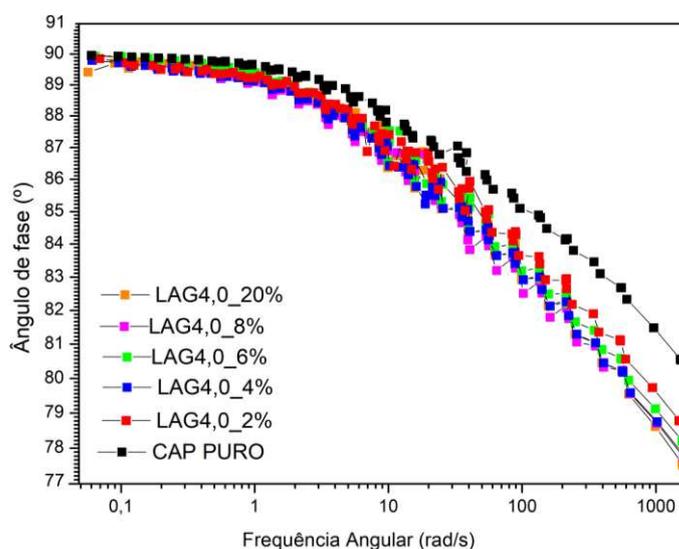
9.3 Ensaio em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)

As amostras de LA puro e modificado com geopolímero G4,0 (optou-se por esse pois foi realizado modificação a temperaturas em 150 °C, não permanecendo água no meio) foram analisadas fazendo uso de varredura de frequência, em relação ao módulo complexo (G^*), ângulo de fase (δ), e o ensaio de tensão e recuperação múltipla (*multy stress creep and recovery*-MSCR). Por meio da construção de curvas mestras, os parâmetros medidos por esses ensaios foram o G^* , associado com a rigidez do LA, o δ , relacionado com o comportamento elástico do LA, o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G''). A curva mestra foi construída a partir dos resultados de varredura de frequência, em diferentes temperaturas, que são superpostas em relação a uma temperatura de referência.

A varredura de frequência realizada para as amostras de LA puro e LAG4,0, tem o intuito de verificar se há mudança significativa no comportamento reológico do LA na presença de GP. As Figura 42 e 43 mostram os gráficos de varredura de frequência. Os parâmetros analisados das amostras LA e LAG4,0 foram G^* e δ .

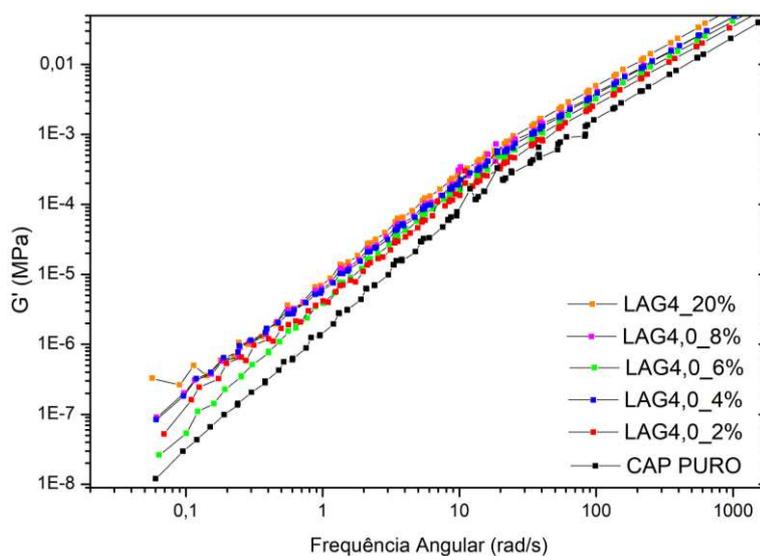
A Figura 42 mostra a relação entre o ângulo de fase e a temperatura. Observa-se o aumento do ângulo de fase com o aumento das temperaturas, indicando um aumento da componente viscosa do LA. O ângulo de fase (δ) foi reduzido consideravelmente após a adição de GPs, indicando um aumento na elasticidade pela presença de partículas inorgânicas. Vale ressaltar que para a amostra LAG4,0_2% essa diminuição foi menos acentuada.

Figura 42. Ângulo de fase (δ) em função da frequência para as amostras de LA e LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.



Fonte: O autor (2023).

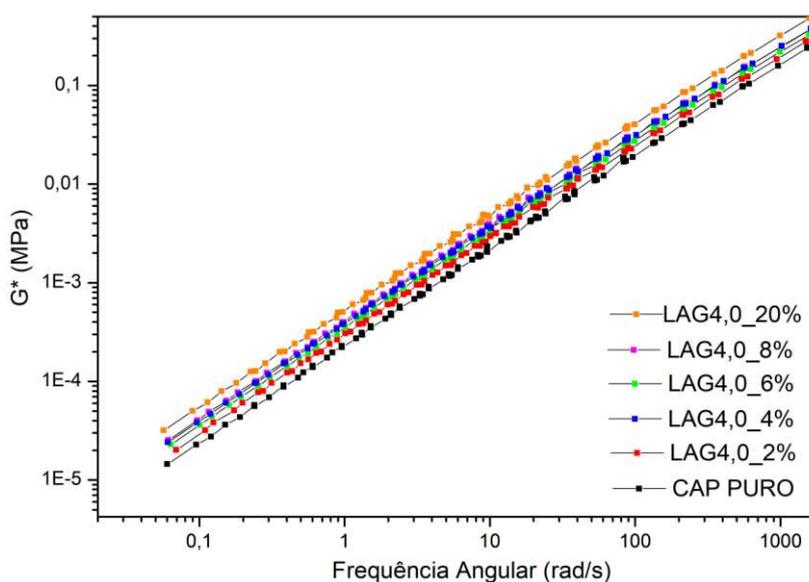
Figura 43. módulo elástico (armazenamento) (G') em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.



Fonte: O autor (2023).

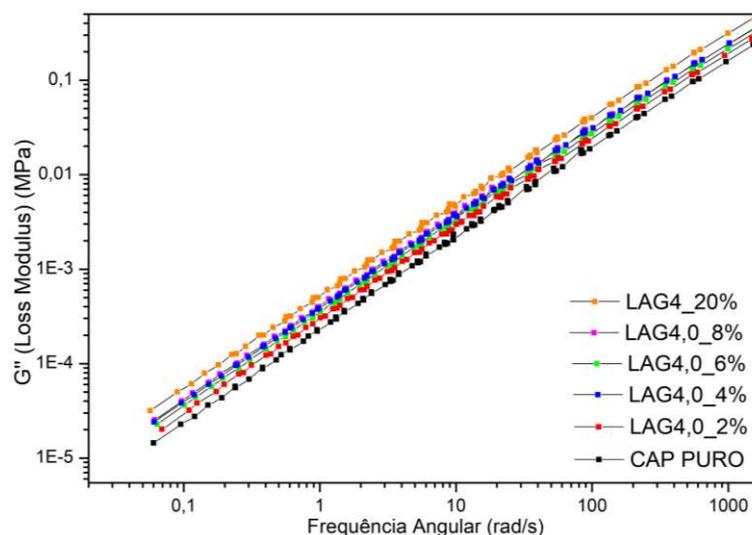
O gráfico de G' , apresentado na Figura 43, pode ser interpretado considerando que: altos valores de frequência estão vinculados a baixas temperaturas e baixos valores de frequência estão vinculados a altas temperaturas. Dessa forma, pode-se dizer que os valores de G^* diminuem com o aumento da temperatura (Figura 44). Observa-se que a adição de GP não altera significativamente esse parâmetro reológico. A redução do G^* com o aumento da temperatura é um efeito esperado, pois o LA se torna mais fluido.²²³

Figura 44. módulo complexo (G^*) em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.



Fonte: O autor (2023).

Figura 45. Módulo viscoso (perda) em função da frequência para as amostras LA e G4,0 com adição de 2, 4, 6 e 8% de GP.



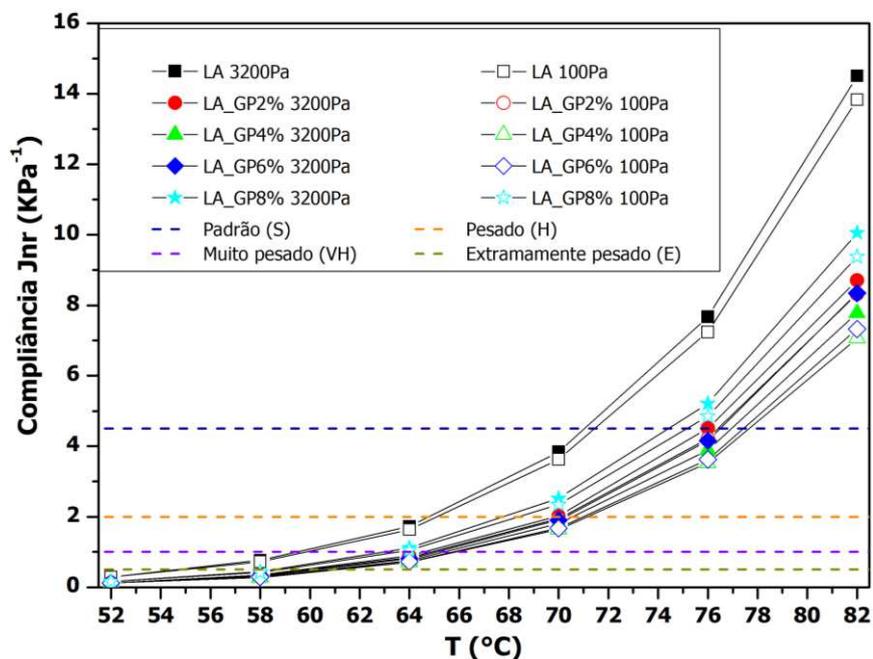
Fonte: O autor (2023).

9.4 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

O ensaio de MSCR foi utilizado para determinar a resistência do LA modificado à deformação permanente e classifica a amostra de LA quanto a sua resistência à deformação em diferentes intensidades de tráfego. O parâmetro utilizado para essa classificação foi a compliância não recuperável (J_{nr}). O ensaio consistiu em aplicar uma tensão constante na amostra de LA (1 s) e deixar a amostra em repouso por um período de 9 s. Nesse repouso, o LA por ser viscoelástico recupera uma parte da deformação sofrida pela tensão. A parte recuperada é considerada a compliância recuperável (R) e a parte não recuperada é a compliância não recuperável.

O resultado de MSCR, classifica as amostras de LA puro e modificado quanto ao nível de tráfego que o LA pode suportar, e permite avaliar a possibilidade de aplicação em temperaturas diferentes da PG. O ensaio foi realizado em duas tensões diferentes ($0,1$ kPa e $3,2$ kPa), sendo utilizada a tensão de $3,2$ kPa para classificação das amostras. A Figura 46 mostra os resultados do MSCR das amostras LA puro, LAG4,0_2, 4, 6 e 8%.

Figura 46. Valores de J_{nr} e classificação por MSCR das amostras LA puro e modificados.



Fonte: O autor (2023).

Os ligantes modificados com GP apresentam menor valor de J_{nr} , significando que há uma redução na deformação residual, causando uma redução na deformação viscosa e, conseqüentemente, melhorando a deformação permanente.²²⁴

Os resultados do teste MSCR de ligantes asfálticos puros e modificados realizados em diferentes níveis de tensão (0,1 e 3,2 kPa) são mostrados na Figura 46 e na Tabela 14. Valores mais baixos de conformidade de fluência não recuperável (J_{nr}) indicam menor suscetibilidade a sulcos ou deformação permanente. Foi observada uma redução nos valores de J_{nr} em todas as faixas de temperatura e carregamento após a modificação do ligante asfáltico. Os LA modificados com GP apresentam menor valor de J_{nr} , significando que há redução da deformação residual, causando redução da deformação viscosa e conseqüentemente melhorando a deformação permanente.

Com base na norma AASHTO M 332, há uma classificação de ligantes asfálticos para diferentes níveis de tráfego e taxas de carregamento. Diante disso, os ligantes modificados com geopolímeros foram classificados a partir dos valores de j_{nr} obtidos a níveis de tensão 0,1 e 3,2 kPa, como apresentado na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de $J_{nr3.2}$ (kPa^{-1}) por MSCR das amostras LA puro e modificados.

Amostras	$J_{nr3.2}$ (kPa^{-1})					
	Temperature ($^{\circ}C$)					
	52	58	64	70	76	82
LA	0.30(E)	0.76(V)	1.73(H)	3.84(S)	7.67(--)	14.51(--)
LA2G4	0.12(E)	0.35(E)	0.89(V)	2.03(S)	4.50(S)	8.71(--)
LA4G4	0.12(E)	0.29(E)	0.76(V)	1.81(H)	3.89(S)	7.78(--)
LA6G4	0.11(E)	0.32(E)	0.81(V)	1.90(H)	4.16(S)	8.34(--)
LA8G4	0.11(E)	0.44(E)	1.10(H)	2.53(S)	5.22(--)	10.06(--)

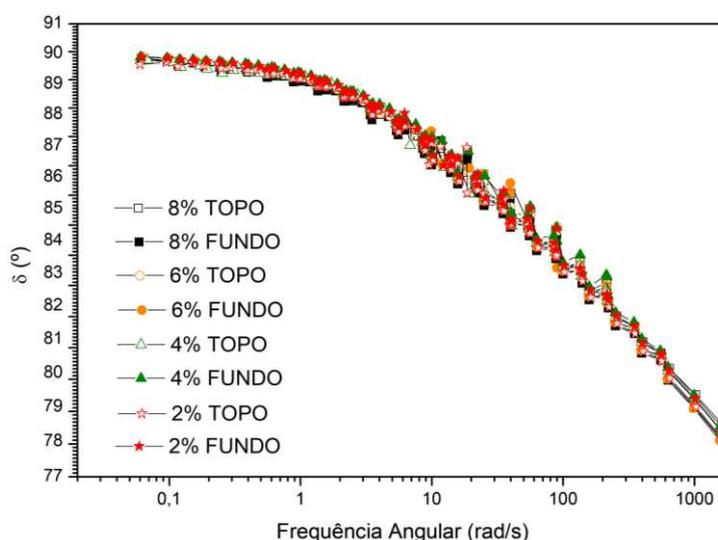
Fonte: O autor (2023).

O parâmetro para os níveis de tráfego das pistas está exibido no AASHTO M320. A Tabela 14 apresenta, de acordo com a classificação MSCR, o nível de tráfego sugerido para diferentes temperaturas. Todos os ligantes asfálticos investigados poderiam ser usados em níveis de tráfego pesado e padrão a 70 $^{\circ}C$. Na temperatura de 76 $^{\circ}C$ apenas o ligante asfáltico modificado com 2, 4 e 6% em massa de GP apresentaram nível de tráfego padrão. Após esta temperatura não foi possível observar a classificação MSCR para os níveis de tráfego. Todas as modificações do ligante asfáltico com GP podem ser utilizadas em regiões mais quentes.

9.5 Estabilidade a estocagem

A estabilidade à estocagem do ligante modificado com o geopolímero (G4,0) nos teores de 2, 4, 6 e 8% foi avaliada por meio das variações nos parâmetros reológicos (G^* , δ) das porções fundo e topo. As isothermas a 25 °C e 60 °C, do ângulo de fase das porções topo e fundo do ligante modificado são apresentados na Figura 47. As isothermas do módulo complexo nessas mesmas condições podem ser visualizadas na Figura 48.

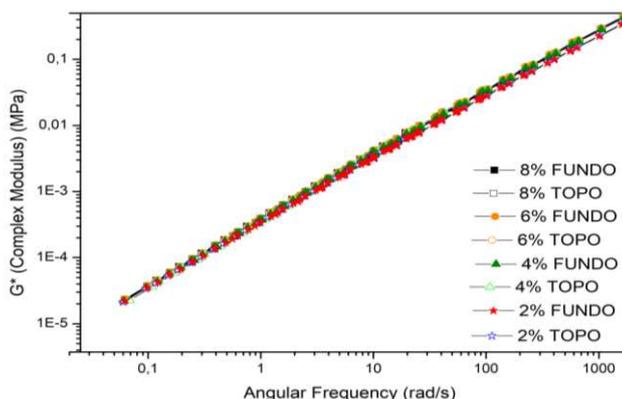
Figura 47. Isothermas de δ em função da frequência após ensaio de separação de fase.



Fonte: O autor (2023).

Os gráficos relativos ao módulo complexo e ao ângulo de fase não exibiram variações aparentes entre as porções topo e fundo com adição dos GPs, não havendo variações visíveis entre os módulos complexos das fases topo e fundo, em nenhuma das amostras, mas foram registradas algumas variações no ângulo de fase, portanto, estável à estocagem.²²⁵

Figura 48. Isothermas de G^* em função da frequência após ensaio de separação de fase.



Fonte: O autor (2023).

O índice de separação (IS) é definido como o logaritmo da razão entre os módulos complexos topo e fundo (G^*). Quanto mais próximo o valor de IS estiver de zero, menor será a tendência de separação de fases entre o ligante asfáltico e os geopolímeros. A Tabela 15 mostra os valores de topo e fundo de G^* para as amostras estudadas e seus respectivos valores de IS. Os baixos valores dos resultados para os ligantes modificados mostram que o geopolímero incorporado apresenta compatibilidade com o ligante asfáltico.

Tabela 15. Índices de separação para o ligante modificado com G3,0_28.

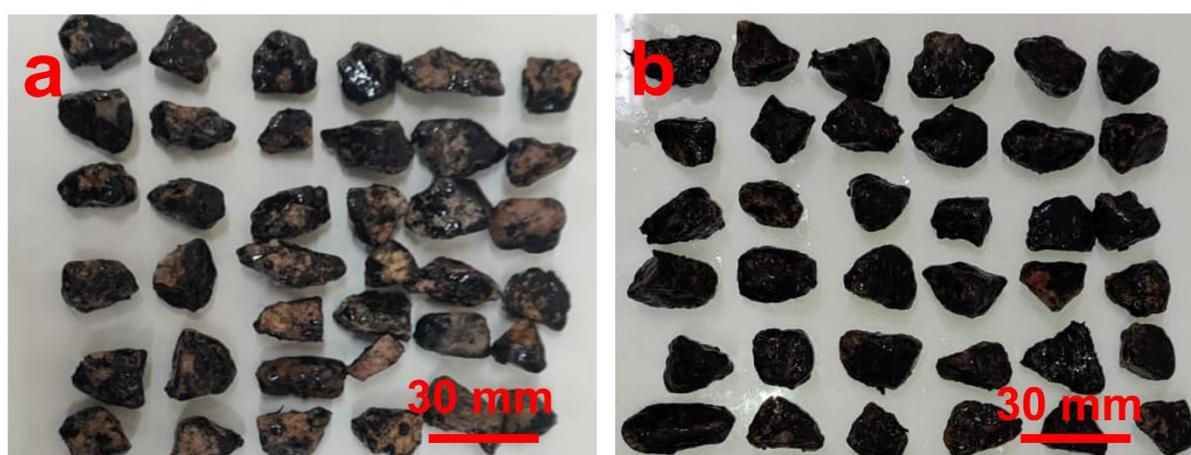
Amostras	G^* (Topo)	G^* (Fundo)	IS (10 rad/s)
LAG4_28_2%	3.32×10^{-3}	3.13×10^{-3}	-0.02
LAG4_28_4%	3.06×10^{-3}	3.23×10^{-3}	0.02
LAG4_28_6%	3.25×10^{-3}	3.57×10^{-3}	0.04
LAG4_28_8%	3.68×10^{-3}	3.34×10^{-3}	-0.04

Fonte: O autor (2023).

9.6 Ensaio de adesividade

O ensaio de adesividade foi executado, sendo a análise visual utilizada como expressão dos resultados com o ligante asfáltico puro (Figura 49a) e modificado (Figura 49b) com geopolímero G3,0_28_2% para efeito de comparação. O objetivo deste ensaio é avaliar o recobrimento dos agregados pelos ligantes.

Figura 49. Ensaio de adesividade ao agregado graúdo: (a) agregado com ligante puro (b) agregado com LAG3,0_28_2%.



Fonte: O autor (2023)

Observou-se que para o ligante asfáltico puro (Figura 49a), houve um deslocamento considerável da película betuminosa que recobre o agregado, já para o LAG3,0_28, percebe-se

que houve um melhor recobrimento dos agregados pelos ligantes quando comparado com o não modificado, como pode ser visto na Figura 49b. Um melhor recobrimento dos agregados pelos ligantes asfáltico é considerado um bom resultado para a utilização dos aditivos em misturas asfálticas, além de reduzir o uso de aditivos melhoradores de adesividade. Esse resultado era esperado pois materiais silicatados tendem a incrementar a adesividade por meio da formação de ligação Si-OH. A adesividade agregado-ligante em misturas asfálticas é afetada pelas propriedades físico-químicas dos agregados e do ligante asfáltico.²²⁶

A boa adesividade do ligante ao agregado está diretamente relacionada à diferença de polaridade destes materiais. Quando a adesividade é baixa, as misturas asfálticas apresentam rápida desagregação, tendo em vista o descolamento da película de ligante aderida ao agregado.²²⁷ Quando a interação entre agregado e ligante é insatisfatória, a falha de adesividade é acelerada quando o pavimento é submetido ao contato com a água.²²⁸

9.7 Conclusões

O LA foi modificado com sucesso pelo geopolímero com o LA modificado apresentando aparência homogênea após a adição de 2, 4, 6 e 8% m/m de geopolímero. Os geopolímeros apresentaram bons resultados como aditivo de mistura morna, promovendo a redução de viscosidade por microespumação.

O efeito da presença do geopolímero adicionado ao LA foi observado por meio de ensaio no viscosímetro Brookfield, medindo-se a viscosidade do LA em relação ao tempo. O ensaio mostrou que ocorre uma redução da viscosidade com o tempo até que seja atingido a estabilidade. Esse fenômeno foi associado à liberação de água pelo material geopolimérico disperso na amostra de LA, que provoca o intumescimento do ligante, reduz a sua viscosidade e, conseqüentemente, melhora a sua trabalhabilidade, sugerindo a aplicação na produção de misturas mornas.

Os parâmetros reológicos analisados mostraram que a adição de 2% m/m de geopolímero ao LA apresentou valores de G^* e δ , respectivamente levemente menores e mais próximos de 90° , indicando uma menor resistência à deformação da amostra modificada.

O ensaio de MSCR demonstrou que a amostra, LA-4,0_2%, é mais resistente à deformação permanente do que a amostra de LA puro, possibilitando sua classificação como apropriada para ser aplicada em pavimento com volume de tráfego em níveis pesado e muito pesado. No ensaio de estabilidade à estocagem, os baixos valores dos resultados do índice de separação para os ligantes modificados mostram que o geopolímero incorporado apresenta compatibilidade e boa dispersão com o ligante asfáltico e com isso não apresentou separação de fases.

Tomados em conjunto, estes resultados mostram que os geopolímeros produzidos podem ser utilizados como modificadores para o ligante asfáltico, sugerindo que há uma diminuição da viscosidade pontual e permite melhor adesividade entre os materiais, promovendo melhoria significativa nas propriedades do LA, com potencial de reduzir custos e liberação de poluentes industriais, demonstrando que a produção desses GP são uma promissora forma de se reutilizar um rejeito, dando uma finalidade quimicamente sustentável.

10 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver geopolímeros com diferentes razões molares, a partir de cinzas volantes de carvão a serem utilizados como modificador de ligante asfáltico e avaliar a interação desse sólido inorgânico por meio de diferentes técnicas de caracterização.

A investigação dos precursores revelou as características básicas desses materiais e que para a FA, foi necessário um pré-tratamento que permitiu o seu fracionamento em diferentes partes, as quais foram devidamente isoladas, obtendo três produtos iniciais (LF, WSS e HF), sendo que a fração pesada (HF) foi ainda separada em sua fração magnética (MF) e em sua fração não magnética (NMF), essa última utilizada para a síntese dos geopolímeros.

Observou-se que o método de síntese de geopolímeros adotado foi bem-sucedido, demonstrando que as cinzas volantes se apresentam como uma fonte alternativa de silício e alumínio, demonstrando-se como uma boa alternativa para o reuso destes resíduos. Os materiais precursores apresentaram composição química favorável, com composição majoritária de Si e Al, para o desenvolvimento de aluminossilicatos.

Os espectros de infravermelho mostraram bandas características das ligações tanto dos componentes da cinza e caulim quanto para os geopolímeros. Para os componentes das cinzas o evidente deslocamento das bandas nas diferentes porções em relação a amostra FA, demonstra as peculiaridades da composição das frações evidenciadas após o pré-tratamento.

Na formação dos GPs, algumas bandas se mantêm praticamente inalteradas, com deslocamentos abruptos em bandas relacionadas às vibrações características dos precursores, indicando que houve interação dos dois materiais e alterações nas ligações, por meio da geopolimerização, tanto em relação do tempo de cura, quanto na variação da razão molar.

A formação estrutural desses materiais foi obtida por meio da técnica de difração de raios-X, onde se observou uma tendência a se formar cristais de sodalita com o aumento da razão molar e uma estabilidade de fases em relação ao período de cura. Evidenciado pela microscopia eletrônica de varredura, se observou uma heterogeneidade no hábito cristalino e uma reorganização da estrutura do sistema, enfatizado pela ausência de esferóides (presente da amostra NMF) e da parte cristalina do metacaulim.

Os geopolímeros desenvolvidos apresentaram uma considerável resistência à compressão, com o crescimento dessa propriedade mecânica diretamente proporcional ao aumento da razão Si/Al. A análise de fisissorção evidenciou que o material obtido é mesoporoso, em todas as proporções.

Os materiais produzidos apresentam elevada estabilidade térmica com eventos de perda de massa relativos à água adsorvida e estrutural, bem como os carbonatos presentes. A análise termogravimétrica comprovou a liberação de água nos poros do geopolímero, indicando que esse material tem potencial como aditivo do LA.

O ligante asfáltico foi modificado com geopolímero, onde LA modificado apresentou uma aparência homogênea após a adição de 2, 4, 6 e 8% m/m de geopolímero. Os geopolímeros apresentaram bons resultados como aditivo de mistura morna, promovendo a redução de viscosidade por microespumação. Os parâmetros reológicos analisados mostraram que a adição de 2% m/m de geopolímero ao LA apresentou valores de G^* e δ , respectivamente levemente menores e mais próximos de 90° , indicando uma menor resistência a deformação da amostra modificada.

No geral, este estudo reforça a ideia de que os materiais obtidos se caracterizaram satisfatórios demonstrando que as cinzas volantes são úteis como fonte alternativa de Si e Al, promovendo uma boa forma de destino de um rejeito industrial e que os geopolímeros tem potencial para diversas aplicações, como na mistura asfáltica.

11 TRABALHOS DERIVADOS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho surgiram diferentes ideias e possibilidades em relação aos materiais geopoliméricos, mostrando as grandes perspectivas para futuros projetos de pesquisa nesta área e de forma a complementar o estudo já desenvolvido, seguem algumas sugestões e recomendações para execução de trabalhos futuros e trabalhos em andamento:

- a) Testes de adsorção em meio aquoso para outros cátions metálicos de reconhecida utilização.
- b) Testar eficiência do monólito de geopolímero expandido em experimentos de fluxo contínuo para adsorção de cátions e gases.
- c) Avaliar o emprego de geopolímero expandido em relação a adesividade do ligante asfáltico modificado e possíveis ensaios na mistura asfáltica.
- d) Propor novas metodologias de síntese com cinzas volantes e/ou escória, de forma a utilizar de forma majoritária os rejeitos industriais.

Sobre os temas estudados e discutidos nesta tese, outros estudos estão em andamento utilizando os mesmos materiais:

- a) Trabalho de iniciação científica com vistas a aplicação dos geopolímeros pulverizados e em batelada para adsorção de metais pesados em água residual de indústria têxtil.
- b) Trabalho em nível de mestrado onde um dos materiais estudados é um composto de geopolímero e zeólita para aplicação em leito fixo para adsorção de metais pesados em água residual de indústria.
- c) Trabalho em nível de doutorado, em que o material geopolimérico em estudo está sendo aplicado a fim de adsorver urânio em água de poço em região do Ceará.
- d) Trabalho em nível de doutorado, com geopolímero expandido no formato de *beads* para adsorção de gases.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, W. J.; TANG, Q.; GAO, B. Exploration of CO₂ emission reduction pathways: identification of influencing factors of CO₂ emission and CO₂ emission reduction potential of power industry. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 25, n. 5, p. 1589-1603, Jul 2023. ISSN 1618-954X. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000899554900001](https://doi.org/10.1007/s10241-023-01000-1) . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 2 DEJA, J.; ULIASZ-BOCHENCZYK, A.; MOKRZYCKI, E. CO₂ emissions from Polish cement industry. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 4, p. 583-588, Jul 2010. ISSN 1750-5836. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000279185700001](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.07.001) . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 3 TAYEH, B. A. et al. Durability and mechanical properties of cement concrete comprising pozzolanic materials with alkali-activated binder: A comprehensive review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. 17, Dec 2022. ISSN 2214-5095. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000852049200006](https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.101117) . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 4 ZAJAC, M. et al. CO₂ Mineralization Methods in Cement and Concrete Industry. **Energies**, v. 15, n. 10, p. 26, May 2022. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000801696200001](https://doi.org/10.3390/en151026) . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 5 NGUYEN, X. P. et al. Record decline in global CO₂ emissions prompted by COVID-19 pandemic and its implications on future climate change policies. **Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects**, 2021 Jan 2021. ISSN 1556-7036. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000612699800001](https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1911111) . Acesso em: 20 de out . de 2023
- 6 NIKOLOV, A.; BARBOV, B.; TACHEVA, E. Geopolymer mortars based on natural zeolite. **Spisanie Na B Lgarskoto Geologichesko Druzhestvo-Review of the Bulgarian Geological Society**, v. 82, p. 25-27, 2021. ISSN 0007-3938. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000756220000004](https://doi.org/10.1080/00073938.2021.1911111) . Acesso em: 20 de out . de 2023
- 7 SINGH, S.; SHARMA, S. K.; AKBAR, M. A. Developing zero carbon emission pavements with geopolymer concrete: A comprehensive review. **Transportation Research Part D-Transport and Environment**, v. 110, p. 21, Sep 2022. ISSN 1361-9209. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000862882600001](https://doi.org/10.1016/j.trd.2022.102701) . Acesso em: 20 de out . de 2023
- 8 GLID, M. et al. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12641-12650, Oct 2017. ISSN 0272-8842. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000408287900144](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.044) . Acesso em: 20 de out . de 2023
- 9 SABBATINI, A. et al. Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers. **Materials & Design**, v. 116, p. 374-385, Feb 2017. ISSN 0264-1275. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000393726600042](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.042) . Acesso em: 20 de out . de 2023
- 10 ALBIDAH, A. S. Influence of reclaimed asphalt pavement aggregate on the performance of metakaolin-based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 402, Oct 2023. ISSN 0950-

0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:001060960400001. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 11 DAVIDOVITS, J. GEOPOLYMERS AND GEOPOLYMERIC MATERIALS. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, n. 2, p. 429-441, Mar-Apr 1989. ISSN 0368-4466. Disponível em: Go to ISI>://WOS:A1989AL72900014. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 12 ARIOZ, E.; ARIOZ, O.; KOCKAR, O. M. An experimental study on the mechanical and microstructural properties of geopolymers. **Chisa** **2012**, v. 42, p. 100-105, 2012. ISSN 1877-7058. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000392862500010. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 13 FENG, J. J. et al. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. **Materials & Design**, v. 65, p. 529-533, Jan 2015. ISSN 0264-1275. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000345520000066. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 14 CABALLERO, L. R. et al. Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 22, n. 3, 2019. ISSN 1516-1439. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000468668300001. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 15 ADJEI, S. et al. Geopolymer as the future oil-well cement: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, Jan 2022. ISSN 0920-4105. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000704553900001. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 16 ANKUR, N.; SINGH, N. Performance of cement mortars and concretes containing coal bottom ash: A comprehensive review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 29, Oct 2021. ISSN 1364-0321. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000684939900001. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 17 TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, Jun 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000319232900013. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 18 KALING TAKIA et al. Reappraisal review on geopolymer: A new era of aluminosilicate binder for metal immobilization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 2020. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 19 HOSSINEY, N. et al. Geopolymer concrete paving blocks made with Recycled Asphalt Pavement (RAP) aggregates towards sustainable urban mobility development. **Cogent Engineering**, v. 7, n. 1, p. 25, Jan 2020. ISSN 2331-1916. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000575193900001. Acesso em: 20 de out . de 2023
- 20 ZAILANI, W. W. A. et al. **Compressive and Bonding Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar**. Conference on Green Construction and Engineering Education (GCEE). Malang, INDONESIA: Amer Inst Physics. Aug 08-09, 2017. p.
- 21 DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, May 2007. ISSN 0022-2461. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000246387700002. Acesso em: 20 de out . de 2023

- 22 KARA, I. et al. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 184-193, Sep 2018. ISSN 0169-1317. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000436916600023](https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.011). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 23 ARDHIRA, P. J. et al. A review on structural performance of geopolymer beam and geopolymer for strengthening the beam. **Materials Today-Proceedings**, v. 64, p. 74-78, 2022. ISSN 2214-7853. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000886005600013](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 24 LUHAR, I.; LUHAR, S. A Comprehensive Review on Fly Ash-Based Geopolymer. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 8, p. 59, Aug 2022. ISSN 2504-477X. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000846625900001](https://doi.org/10.3390/composites6080059). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 25 QAIDI, S. M. A. et al. A review of the sustainable utilisation of red mud and fly ash for the production of geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 350, p. 23, Oct 2022. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000848237800002](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129002). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 26 BAI, C. Y. et al. High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3251-3259, Sep 2017. ISSN 0884-2914. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000412720300005](https://doi.org/10.1111/jmr.13805). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 27 KAKALI, G. et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 1-2, p. 73-80, Sep 2001. ISSN 0169-1317. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000171063400007](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00007-7). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 28 ZHUANG, X. Y. et al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 253-267, Jul 2016. ISSN 0959-6526. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000376697500022](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.022). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 29 ZHANG, X. H. et al. Porous geopolymer composites: A review. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, v. 150, p. 25, Nov 2021. ISSN 1359-835X. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000702521300003](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106503). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 30 GUO, B. et al. Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 123-130, Mar 2017. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000393726700015](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.015). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 31 WAN, Q. et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement & Concrete Composites**, v. 79, p. 45-52, May 2017. ISSN 0958-9465. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000396948800005](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.005). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 32 QIAO, Y. J. et al. Effects of surfactants/stabilizing agents on the microstructure and properties of porous geopolymers by direct foaming. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 9, n. 1, p. 412-423, Jan 2021. ISSN 2187-0764. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000607904500001](https://doi.org/10.1016/j.jascer.2020.12.001). Acesso em: 20 de out . de 2023

- 33 ZHANG, Z. H. et al. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 113-127, Apr 2014. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000334010800014](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.014). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 34 AL BAKRI, A. M. M. et al. Microstructure study on optimization of high strength fly ash based geopolymer. **New Materials and Processes, Pts 1-3**, v. 476-478, p. 2173-+, 2012. ISSN 1022-6680. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000312277301085](https://doi.org/10.1016/j.nmp.2012.12.005). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 35 CUI, C. et al. Effect of Activator Concentration on the Properties of Metakaolin-Based Geopolymer. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 11, n. 11, p. 1566-1573, Nov 2019. ISSN 1941-4900. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000535760100010](https://doi.org/10.1016/j.nsl.2019.11.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 36 AROKIASAMY, P. et al. Metakaolin/sludge based geopolymer adsorbent on high removal efficiency of Cu²⁺. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, Dec 2022. ISSN 2214-5095. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000859395100005](https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.100005). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 37 DE GASPERI, J. et al. Temporal dynamics of rheological properties of metakaolin-based geopolymers: Effects of synthesis parameters. **Construction and Building Materials**, v. 289, Jun 2021. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000655701900011](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123456). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 38 SANTA, R.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 145-153, Nov 2016. ISSN 0304-3894. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000383003200018](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 39 HOUNSI, A. D. et al. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 8953-8962, Aug 2014. ISSN 0272-8842. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000337015200003](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 40 TAN, T. H. et al. Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 22, May 2020. ISSN 2352-1864. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000531652600014](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.05.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 41 LIEW, Y. M. et al. Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 9-18, Dec 2017. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000413879400002](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.001). Acesso em: 20 de out . de 2023
- 42 JONBI, J.; FULAZZAKY, M. A. Modeling the water absorption and compressive strength of geopolymer paving block: An empirical approach. **Measurement**, v. 158, p. 7, Jul 2020. ISSN 0263-2241. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000524745700042](https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108002).
- 43 RACANELLI, L. D. et al. Use of Bauxite Washout Reagent for the Manufacture of Geopolymer Binders. **Materia-Rio De Janeiro**, v. 25, n. 1, 2020. ISSN 1517-7076. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000523658000049](https://doi.org/10.1590/1517-7076.2020.000049). Acesso em: 20 de out. de 2023

- 44 GE, Y. Y. et al. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 244-251, Feb 2015. ISSN 0304-3894. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000347494200030. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 45 SUN, Z. Q. et al. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 281-287, Dec 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000329080900034. Acesso em: 25 de out. de 2023
- 46 MUSTOFA. **The Effect of Si/Al Ratio to Compressive Strength and Water Absorption of Ferronickel Slag-based Geopolymer**. PINTOWANTORO, S. The 2nd International Seminar on Science and Technology 2016. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 47 LI, P. R. et al. Development of sustainable concrete incorporating seawater: A critical review on cement hydration, microstructure and mechanical strength. **Cement & Concrete Composites**, v. 121, p. 17, Aug 2021. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000663640600002. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 48 SIYAL, A. A. et al. Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 232-243, Aug 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000472695200021. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 49 YUAN, J. K.; HE, P. G.; JIA, D. C. **The Effect of Si/Al on Mechanical Properties and Fracture Behavior of Stainless Steel Mesh/Grp Reinforced Geopolymer Composites**. Engineering Technology International Conference (ETIC). Ho Chi Minh City, VIETNAM. Aug 05-06, 2016. p. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 50 ZHANG, M. et al. A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Cement & Concrete Composites**, v. 78, p. 21-32, Apr 2017. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000394484900003. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 51 OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192-10198, Sep 2015. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000356549100131. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 52 NATH, S. K. et al. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 758-765, May 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000374074000079.
- 53 LU, M. et al. Potentiality of the porous geopolymer sphere in adsorption of Pb (II) from aqueous solutions: Behaviors and mechanisms. **Ceramics International**, v. 49, n. 1, p. 698-706, Jan 2023. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000931979300075. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 54 SIYAL, A. A. et al. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v.

- 224, p. 327-339, Oct 2018. ISSN 0301-4797. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000442058700035. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 55 KOSOR, T.; NAKIC-ALFIREVIC, B.; SVILOVIC, S. Geopolymer depolymerization index. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 143-148, Sep 2016. ISSN 0924-2031. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000384865000020. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 56 MCLELLAN, B. C. et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9-10, p. 1080-1090, Jun-Jul 2011. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000290702800018. Acesso em: 25 de set. de 2023
- 57 H., A. P. **Production of geopolymers using rice husk ash as supplementary source of silica**. *Cerâmica* 66: 172-178 p. 2020.
- 58 AZEVEDO, A. G. D.; STRECKER, K. Brazilian fly ash based inorganic polymers production using different alkali activator solutions. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9012-9018, Aug 2017. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000402584900066. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 59 AMRAN, Y. H. M. et al. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, Apr 2020. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000510823700032. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 60 MA, C. K.; AWANG, A. Z.; OMAR, W. Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 90-102, Oct 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000445983300010. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 61 MALEKI, A. et al. A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1233-1245, Apr 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000459358300104. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 62 EMDADI, Z. et al. Development of Green Geopolymer Using Agricultural and Industrial Waste Materials with High Water Absorbency. **Applied Sciences-Basel**, v. 7, n. 5, p. 15, May 2017. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000404449000076.
- 63 PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 70-80, Jan 2013. ISSN 0008-8846. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000313850200007. Acesso em: 20 de set. de 2023
- 64 ZHANG, P. et al. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 270, Oct 2020. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000579071300058 .
- 65 SOLOUKI, A.; TATARANNI, P.; SANGIORGI, C. Thermally Treated Waste Silt as Geopolymer Grouting Material and Filler for Semiflexible Pavements. **Infrastructures**, v. 7, n. 8, p. 14, Aug 2022. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000846573700001. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 66 SAMANTASINGHAR, S.; SINGH, S. P. Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 225-234, May 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000431158200022. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 67 KOUAMO, H. T. et al. Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1613-1621, Mar 2013. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000313379400093. Acesso em: 20 de ago. de 2023
- 68 SITARZ, M.; CASTRO-GOMES, J.; HAGER, I. Strength and Microstructure Characteristics of Blended Fly Ash and Ground Granulated Blast Furnace Slag Geopolymer Mortars with Na and K Silicate Solution. **Materials**, v. 15, n. 1, Jan 2022. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000758623000001. Acesso em: 20 de ago. de 2023
- 69 YE, N. et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 123-130, Nov 2017. ISSN 0008-8846. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000413127300012. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 70 KE, X. Y. et al. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 5-11, Jan 2015. ISSN 0002-7820. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000347302000002.
- 71 SOMNA, K. et al. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2118-2124, Jun 2011. ISSN 0016-2361. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000289259500007. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 72 ZHANG, M. et al. Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1468-1478, Oct 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000325232600163. Acesso em: 20 de ago. de 2023
- 73 KUMAR, S.; KUMAR, R.; MEHROTRA, S. P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 607-615, Feb 2010. ISSN 0022-2461. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000273033700006. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 74 ZHANG, Z. H. et al. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 62, p. 97-105, Sep 2015. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000361577800012. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 75 DAO, D. V. et al. Artificial Intelligence Approaches for Prediction of Compressive Strength of Geopolymer Concrete. **Materials**, v. 12, n. 6, Mar 2019. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000464368100008 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 76 NOUSHINI, A. et al. Mechanical and flexural performance of synthetic fibre reinforced geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 454-475, Oct 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000445983300039. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 77 ZHOU, S. K. et al. Immobilization of uranium soils with alkali-activated coal gangue-based geopolymer. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 329, n. 3, p. 1155-1166, Sep 2021. ISSN 0236-5731. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000680341400001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 78 BEGHOURA, I.; CASTRO-GOMES, J. Design of alkali-activated aluminium powder foamed materials for precursors with different particle sizes. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 682-690, Nov 2019. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000487572800058. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 79 KOČI, V.; CERNÝ, R. Directly foamed geopolymers: A review of recent studies. **Cement & Concrete Composites**, v. 130, Jul 2022. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000806181200001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 80 DUCMAN, V.; KORAT, L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H_2O_2 as foaming agents. **Materials Characterization**, v. 113, p. 207-213, Mar 2016. ISSN 1044-5803. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000371937500025.
- 81 NOVAIS, R. M. et al. Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers. **Materials & Design**, v. 108, p. 551-559, Oct 2016. ISSN 0264-1275. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000382793200061.
- 82 KORAT, L.; DUCMAN, V. The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali-activated fly-ash based foams. **Cement & Concrete Composites**, v. 80, p. 168-174, Jul 2017. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000403123000016. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 83 HEMALATHA, T.; RAMASWAMY, A. A review on fly ash characteristics - Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 546-559, Mar 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000395602600051. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 84 GOLLAKOTA, A. R. K.; VOLLI, V.; SHU, C. M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. **Science of the Total Environment**, v. 672, p. 951-989, Jul 2019. ISSN 0048-9697. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000466979400088.
- 85 GIERGICZNY, Z. Fly ash and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 124, Oct 2019. ISSN 0008-8846. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000495142700031.
- 86 XU, G.; SHI, X. M. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. **Resources Conservation and Recycling**, v. 136, p. 95-109, Sep 2018. ISSN 0921-3449. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000437079300012. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 87 ETTLER, V. et al. Leaching behaviour of slag and fly ash from laterite nickel ore smelting (Niquelandia, Brazil). **Applied Geochemistry**, v. 64, p. 118-127, Jan 2016. ISSN 0883-2927. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000366648200011.
- 88 AL-MASHHADANI, M. M. et al. Mechanical and microstructural characterization of fiber reinforced fly ash based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 505-513, Apr 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000430897200046. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 100 HARTATI et al. A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 67, n. 6, p. 911-936, Jun 2020. ISSN 0009-4536. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000526171900001.
- 101 AGARWAL, A. et al. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 194, Nov 2020. ISSN 0920-4105. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000565555000005. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 102 BERNAL, S. A. et al. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477-5486, Aug 2011. ISSN 0022-2461. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000290940400022 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 103 LUUKKONEN, T. et al. Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 266-276, Jan 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000366539000011.
- 104 YADAV, A. L. et al. Synthesis and characterization of geopolymer from metakaolin and sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 258, Oct 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000571168700008. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 105 MEDRI, V. et al. Metakaolin-based geopolymer beads: Production methods and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, Jan 2020. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000503172600123. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 106 DONG, T. et al. Properties and characterization of a metakaolin phosphate acid-based geopolymer synthesized in a humid environment. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, n. 1, p. 175-184, Mar 2020. ISSN 2510-1560. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000519391800019. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 107 PELISSER, F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, Dec 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000329080900062. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 108 DATTA, U.; DESSOUKY, S.; PAPAGIANNAKIS, A. T. **Thermal Energy Harvesting from Asphalt Roadway Pavement**. 1st GeoMEast International Congress and Exhibition on Sustainable Civil Infrastructures. Sharm El Sheikh, EGYPT: Springer International Publishing Ag. Jul 15-19, 2017. 272-286 p.
- 109 PAPAGIANNAKIS, A. T. et al. Energy Harvesting from Roadways. **7th International Conference on Ambient Systems, Networks and Technologies (Ant 2016) / the 6th International Conference on Sustainable Energy Information Technology (Seit-2016) / Affiliated Workshops**, v. 83, p. 758-765, 2016. ISSN 1877-0509. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000387655000100.
- 110 WANG, H.; JASIM, A.; CHEN, X. D. Energy harvesting technologies in roadway and bridge for different applications - A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 212, p. 1083-1094, Feb 2018. ISSN 0306-2619. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000425200700081. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 111 AJAM, H. et al. Mechanical and healing properties of asphalt mixes reinforced with different types of waste and commercial metal particles. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 138-150, Aug 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000435619400011.
- 112 HAQ, M. F. U. et al. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: a review. **Emerging Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 234-247, Jun 2020. ISSN 2046-0147. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000546172600002.
- 113 GUO, F. C. et al. Study on the adhesion property between asphalt binder and aggregate: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 21, Sep 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000540841400070. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 114 TANG, N. et al. Geopolymer as an additive of warm mix asphalt: Preparation and properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 906-915, Aug 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000435619400079.
- 115 UCHOA, A. F. J. et al. Bio-based palm oil as an additive for asphalt binder: Chemical characterization and rheological properties. **Construction and Building Materials**, v. 285, p. 12, May 2021. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000647561400012. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 116 XIAO, F. P.; PUNITH, V. S.; AMIRKHANDANIAN, S. N. Effects of non-foaming WMA additives on asphalt binders at high performance temperatures. **Fuel**, v. 94, n. 1, p. 144-155, Apr 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000300497300015.
- 117 KELECHI, S. E. et al. A comprehensive review on coal fly ash and its application in the construction industry. **Cogent Engineering**, v. 9, n. 1, p. 26, Dec 2022. ISSN 2331-1916. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000853280200001.
- 118 BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1-23, Jul 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000303979400001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 119 NATH, S. K.; KUMAR, S. Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 924-930, Jan 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000313767900102.
- 120 VASSILEV, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. **Fuel**, v. 83, n. 4-5, p. 585-603, Mar 2004. ISSN 0016-2361. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000188123900020.
- 121 ZHA, X. X. et al. Turning Waste drilling fluids into a new, sustainable soil resources for landscaping. **Ecological Engineering**, v. 121, p. 130-136, Oct 2018. ISSN 0925-8574. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000444920400017. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 122 VASSILEVA, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and

- char concentrates. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1563-1583, Aug 2004. ISSN 0016-2361. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000222231000015. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 123 AYODELE, O. B. et al. Influence of metakaolinization temperature on the structure and activity of metakaolin supported Ni catalyst in dry methane reforming. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 8, Feb 2020. ISSN 2213-2929. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000515128500020. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 124 DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, Nov 2005. ISSN 0927-7757. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000233262200007. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 125 KONG, D. L. Y.; SANJAYAN, J. G. Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 334-339, Feb 2010. ISSN 0008-8846. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000274221600017. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 126 BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 658-670, Apr 2005. ISSN 0008-8846. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000228679700006.
- 127 SUN, Z. J. et al. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 496-504, Jan 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000367635900057.
- 128 KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 25-33, Jan 2012. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000297965800004.
- 129 GU, G. H. et al. Influence of precast foam on the pore structure and properties of fly ash-based geopolymer foams. **Construction and Building Materials**, v. 256, Sep 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000540841400029.
- 130 ZHANG, Z. H. et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 31-41, Jan 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000366538900005 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 131 TAKEDA, H. et al. Characterization of Zeolite in Zeolite-Geopolymer Hybrid Bulk Materials Derived from Kaolinitic Clays. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1767-1778, May 2013. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000319440600013 >.
- 132 ILIC, B. R.; MITROVIC, A. A.; MILICIC, L. R. THERMAL TREATMENT OF KAOLIN CLAY TO OBTAIN METAKAOLIN. **Hemijaska Industrija**, v. 64, n. 4, p. 351-356, Jul-Aug 2010. ISSN 0367-598X. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000282550400011. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 133 NAGHSH, M.; SHAMS, K. Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 238-245, Sep 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000407655000031 >. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 134 HE, P. G. et al. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14416-14422, Oct 2016. ISSN 0272-8842. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000381171600015](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.075).
- 135 SKVARA, F. et al. A WEAK ALKALI BOND IN (N, K)-A-S-H GELS: EVIDENCE FROM LEACHING AND MODELING. **Ceramics-Silikaty**, v. 56, n. 4, p. 374-382, 2012. ISSN 0862-5468. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000316240700012](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.001).
- 136 LAN, T. et al. Efficient adsorption of Cd²⁺ from aqueous solution using metakaolin geopolymers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 32, p. 33555-33567, Nov 2019. ISSN 0944-1344. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000489489300003](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05888-8). Acesso em: 20 de out. de 2023
- 137 DE ROSSI, A. et al. In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. **Materials Letters**, v. 236, p. 644-648, Feb 2019. ISSN 0167-577X. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000450594300163](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.045).
- 138 RASHAD, A. M. et al. Valorization of sugar beet waste as a foaming agent for metakaolin geopolymer activated with phosphoric acid. **Construction and Building Materials**, v. 344, p. 16, Aug 2022. ISSN 0950-0618. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000864738700005](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128688).
- 139 MORO, D. et al. Thermal, X-ray Diffraction and Oedometric Analyses of Silt-Waste/NaOH-Activated Metakaolin Geopolymer Composite. **Journal of Composites Science**, v. 5, n. 10, p. 13, Oct 2021. ISSN 2504-477X. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000713669000001](https://doi.org/10.3390/com510013). Acesso em: 20 de out. de 2023
- 140 AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, Jun 2010. ISSN 0360-1285. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000276146900002](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.05.002).
- 141 LI, X. J. et al. Cost, energy, and greenhouse gas analysis of fly ash stabilised cold in-place recycled asphalt pavement. **Road Materials and Pavement Design**, v. 14, n. 3, p. 537-550, Sep 2013. ISSN 1468-0629. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000325915100006](https://doi.org/10.1080/14680629.2013.828888). Acesso em: 20 de out. de 2023
- 142 OYEBANJO, O.; BUKALO, N.; EKOSSE, G. I. Provenance and Paleoenvironmental Studies of Cretaceous African and South American Kaolins: Similarities and Differences. **Minerals**, v. 11, n. 10, p. 14, Oct 2021. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000712823700001](https://doi.org/10.3390/min1110014). Acesso em: 20 de out. de 2023
- 143 HE, Y. et al. Research progress on green synthesis of various high-purity zeolites from natural material-kaolin. **Journal of Cleaner Production**, v. 306, p. 18, Jul 2021. ISSN 0959-6526. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000657703600015](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127488).
- 144 PAPA, E. et al. Geopolymer-hydrotalcite composites for CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 12, Nov 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000483462700024](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117888). Acesso em: 20 de out. de 2023
- 145 SKVARA, F. et al. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 711-720, Sep 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: [Go to ISI>://WOS:000268200700018](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.045).

- 146 LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B-Engineering**, v. 182, p. 15, Feb 2020. ISSN 1359-8368. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000509629400044.
- 147 IZIDORO, J. D. et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, May 2012. ISSN 0378-3820. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000302042600006. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 148 GOLOVKO, A. K. et al. Cracking of Heavy Oils Using Catalytic Additives Based on Coal Fly Ash Ferrospheres. **Catalysis in Industry**, v. 7, n. 4, p. 293-300, Oct 2015. ISSN 2070-0504. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000372437900008. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 149 XU, Z. H. et al. Immobilization of strontium-loaded zeolite A by metakaolin based-geopolymer. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4434-4439, Apr 2017. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000394073800066.
- 150 WANG, Y. G. et al. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, Jan 2020. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000503172600095.
- 151 PASUPATHY, K.; RAMAKRISHNAN, S.; SANJAYAN, J. Effect of hydrophobic surface-modified fine aggregates on efflorescence control in geopolymer. **Cement & Concrete Composites**, v. 126, Feb 2022. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000806181800001.
- 152 HARDJITO, D. et al. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. **Aci Materials Journal**, v. 101, n. 6, p. 467-472, Nov-Dec 2004. ISSN 0889-325X. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000225228100005. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 153 EL ALOUANI, M. et al. Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 14, 2019. ISSN 2090-9063. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000471028000001.
- 154 GE, X. N.; HU, X.; SHI, C. J. Mechanical properties and microstructure of circulating fluidized bed fly ash and red mud-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 340, p. 16, Jul 2022. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000829919300006. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 155 XIAO, R. et al. Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 12, Apr 2020. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000516777200013.
- 156 ROZEK, P.; KROL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557-579, Sep 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000474676300050. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 157 TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner**

- Production**, v. 90, p. 397-408, Mar 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000350084000038. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 158 LIU, X. M.; LIU, E. R.; FU, Y. T. Reduction in Drying Shrinkage and Efflorescence of Recycled Brick and Concrete Fine Powder-Slag-Based Geopolymer. **Applied Sciences-Basel**, v. 13, n. 5, Mar 2023. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000946976800001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 159 REES, C. A. et al. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. **Langmuir**, v. 23, n. 15, p. 8170-8179, Jul 2007. ISSN 0743-7463. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000247893600045.
- 160 SHAHMANSOURI, A. A. et al. Artificial neural network model to predict the compressive strength of eco-friendly geopolymer concrete incorporating silica fume and natural zeolite. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, Jan 2021. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000595258500009.
- 161 ZHANG, H. Y. et al. Characterizing the bond strength of geopolymers at ambient and elevated temperatures. **Cement & Concrete Composites**, v. 58, p. 40-49, Apr 2015. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000351971200005.
- 162 ZHANG, Z. H. et al. Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 194-201, Feb 2014. ISSN 0169-1317. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000331773400026. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 163 HOY, M.; HORPIBULSUK, S.; ARULRAJAH, A. Strength development of Recycled Asphalt Pavement - Fly ash geopolymer as a road construction material. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 209-219, Aug 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000377921600023.
- 164 STURM, P. et al. The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites. **Thermochimica Acta**, v. 635, p. 41-58, Jul 2016. ISSN 0040-6031. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000377834500007. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 165 GREISER, S. et al. Differentiation of the solid-state NMR signals of gel, zeolite phases and water species in geopolymer-zeolite composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2202-2208, Feb 2017. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000390732100079. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 166 HADI, M. N. S.; ZHANG, H. Q.; PARKINSON, S. Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability. **Journal of Building Engineering**, v. 23, p. 301-313, May 2019. ISSN 2352-7102. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000461445700027.
- 167 ALIABDO, A. A.; ABD ELMOATY, A. M.; SALEM, H. A. Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 581-593, Oct 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000383813000064.
- 168 CATAURO, M. et al. Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. **Materials**

- Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 18, n. 4, p. 698-705, Jul-Aug 2015. ISSN 1516-1439. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000361059800005.
- 169 WU, B. et al. Characteristics and mechanism of efflorescence in fly ash-based geopolymer mortars under quasi-natural condition. **Journal of Building Engineering**, v. 55, Sep 2022. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000811242600002. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 170 HAMIDI, R. M.; MAN, Z.; AZIZLI, K. A. Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. **Proceeding of 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (Icpeam 2016)**, v. 148, p. 189-193, 2016. ISSN 1877-7058. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000387712600028.
- 171 HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 2, p. 384-392, May 2011. ISSN 0021-9797. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000289179500018.
- 172 DJANGANG, C. N. et al. Improved microstructure and free efflorescence geopolymer binders. **Sn Applied Sciences**, v. 2, n. 12, Dec 2020. ISSN 2523-3963. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000597315100002. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 173 XUE, X. et al. Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification. **Cement & Concrete Composites**, v. 94, p. 43-52, Nov 2018. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000451493000005.
- 174 ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1176-1183, Jul 2010. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000278039400011. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 175 LI, Y. C. et al. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. **Waste Management**, v. 83, p. 202-208, Jan 2019. ISSN 0956-053X. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000454371400022.
- 176 SHAHMANSOURI, A. A.; BENGAR, H. A.; GHANBARI, S. Compressive strength prediction of eco-efficient GGBS-based geopolymer concrete using GEP method. **Journal of Building Engineering**, v. 31, Sep 2020. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000541164300005.
- 177 RASAKI, S. A. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42-58, Mar 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000461132600003. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 178 SALAS, D. A. et al. Life cycle assessment of geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 170-177, Nov 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000451104900015. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 179 SHAHMANSOURI, A. A.; NEMATZADEH, M.; BEHNOOD, A. Mechanical properties of GGBFS-based geopolymer concrete incorporating natural zeolite and

- silica fume with an optimum design using response surface method. **Journal of Building Engineering**, v. 36, Apr 2021. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000624447700002. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 180 ABDELRAHMAN, E. A. et al. Utilization of rice husk and waste aluminum cans for the synthesis of some nanosized zeolite, zeolite/zeolite, and geopolymer/zeolite products for the efficient removal of Co(II), Cu(II), and Zn(II) ions from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, Jan 2021. ISSN 0304-3894. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000581684900174.
- 181 ABDELBASET, H. S. et al. Utilisation of wastes for low-cost synthesis of chitosan composites with nanosized sodium aluminium silicate hydrate and geopolymer/zeolite A for the removal of Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous media. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 19, ISSN 0306-7319. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000598956300001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 182 JAVADIAN, H. et al. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 837-849, Nov 2015. ISSN 1878-5352. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000363090300012.
- 183 PANDA, B. et al. Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 281-288, Nov 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000413128100026 .
- 184 DAVIDOVITS, J.; HUAMAN, L.; DAVIDOVITS, R. Ancient organo-mineral geopolymer in South-American Monuments: Organic matter in andesite stone. SEM and petrographic evidence. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7385-7389, Apr 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000460492200101.
- 185 FELSCHE, J.; LUGER, S.; BAERLOCHER, C. CRYSTAL-STRUCTURES OF THE HYDRO-SODALITE NA6 ALSIO4 6.8H2O AND OF THE ANHYDROUS SODALITE NA6 ALSIO4 6. **Zeolites**, v. 6, n. 5, p. 367-372, Sep 1986. ISSN 0144-2449. Disponível em: Go to ISI>://WOS:A1986E274100005.
- 186 ALLISON, P. G. et al. Nanoindentation and SEM/EDX characterization of the geopolymer-to-steel interfacial transition zone for a reactive porcelain enamel coating. **Composites Part B-Engineering**, v. 78, p. 131-137, Sep 2015. ISSN 1359-8368. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000356988000013. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 187 CANTAREL, V.; YAMAGISHI, I. Geopolymer and ordinary Portland cement interface analyzed by micro-Raman and SEM. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 59, n. 7, p. 888-897, Jul 2022. ISSN 0022-3131. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000740575100001.
- 188 ZHU, Z. D. et al. Correlations between unconfined compressive strength, sorptivity and pore structures for geopolymer based on SEM and MIP measurements. **Journal of Building Engineering**, v. 67, May 2023. Disponível em: Go to ISI>://WOS:001006933100001. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 189 MORO, D.; ULIAN, G.; VALDRÈ, G. Fibre-Reinforced Geopolymer Composites Micro-Nanochemistry by SEM-EDS Simulations. **Journal of Composites Science**, v.

- 5, n. 8, Aug 2021. ISSN 2504-477X. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000691199100001.
- 190 PHOO-NGERNKHAM, T. et al. Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 1-8, Aug 2015. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000356118300001.
- 191 KHAN, M. A. et al. Compressive Strength of Fly-Ash-Based Geopolymer Concrete by Gene Expression Programming and Random Forest. **Advances in Civil Engineering**, v. 2021, Jan 2021. ISSN 1687-8086. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000617619500009. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 192 GUO, X. L.; SHI, H. S.; DICK, W. A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 142-147, Feb 2010. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000274990600007.
- 193 SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441-454, Dec 2001. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000171000000002.
- 194 NATH, P.; SARKER, P. K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 163-171, Sep 2014. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000340688200020.
- 195 SUPIT, S. W. M.; OLIVIA, M. **Compressive strength and sulfate resistance of metakaolin-based geopolymer mortar with different ratio of alkaline activator**. 14th AUN/SEED-Net Regional Conference on Materials (RCM) / 4th International Postgraduate Conference on Materials, Minerals and Polymer (MAMIP). Electr Network: Elsevier. Dec 01-02, 2021. 2776-2779 p. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 196 DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864-3869, Dec 2008. ISSN 0002-7820. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000261714700006. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 197 AHMAD, A. et al. Compressive strength prediction of fly ash-based geopolymer concrete via advanced machine learning techniques. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, Jun 2022. ISSN 2214-5095. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000740934300004. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 198 NG, C. et al. A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 550-576, Oct 2018. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000445983300047.
- 199 ARIFFIN, M. A. M. et al. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 80-86, Jun 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000319232900008.

- 200 ZUHUA, Z. et al. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 218-223, Feb 2009. ISSN 0169-1317. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000263390200012.
- 201 ZHANG, H. Y. et al. Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 109, p. 17-24, Apr 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000371841500003.
- 202 FERONE, C. et al. Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 195-204, Apr 2015. ISSN 0169-1317. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000351645600025.
- 203 AL-ZBOON, K.; AL-HARAHSEH, M. S.; HANI, F. B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 414-421, Apr 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000289334300056.
- 204 ROSSATTO, D. L. et al. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, Jun 2020. ISSN 2213-2929. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000545338000007.
- 205 EL ALOUANI, M. et al. Influence of the Nature and Rate of Alkaline Activator on the Physicochemical Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. **Advances in Civil Engineering**, v. 2020, p. 13, Sep 2020. ISSN 1687-8086. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000587812000001.
- 206 _____. Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 24, Apr 2021. ISSN 2213-2929. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000624479600003. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 207 BAI, C. Y. et al. High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macroporous structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4243-4249, Dec 2016. ISSN 0955-2219. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000382595600049. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 208 NOVAIS, R. M.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. Geopolymer foams: An overview of recent advancements. **Progress in Materials Science**, v. 109, Apr 2020. ISSN 0079-6425. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000508652300002. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 209 DHASINDRAKRISHNA, K. et al. Progress, current thinking and challenges in geopolymer foam concrete technology. **Cement & Concrete Composites**, v. 116, Feb 2021. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000608488900001.
- 210 PASUPATHY, K.; RAMAKRISHNAN, S.; SANJAYAN, J. Formulating eco-friendly geopolymer foam concrete by alkali-activation of ground brick waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 325, Nov 2021. ISSN 0959-6526. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000728381500003. Acesso em: 20 de out. de 2023

- 211 LIU, M. Y. J. et al. Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 112-122, Sep 2016. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000380084100013. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 212 FELSCHE, J.; LUGER, S. STRUCTURAL COLLAPSE OR EXPANSION OF THE HYDRO-SODALITE SERIES $Na_8 AlSiO_4 \cdot 6(OH)_2 \cdot NH_2O$ AND $Na_6 AlSiO_4 \cdot 6.NH_2O$ UPON DEHYDRATATION. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 90, n. 8, p. 731-736, Aug 1986. ISSN 0005-9021. Disponível em: Go to ISI>://WOS:A1986E008600020 .
- 213 HAJIMOHAMMADI, A.; NGO, T.; MENDIS, P. How does aluminium foaming agent impact the geopolymer formation mechanism? **Cement & Concrete Composites**, v. 80, p. 277-286, Jul 2017. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000403123000026 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 214 KRÄNZLEIN, E.; PÖLLMANN, H.; KRCCMAR, W. Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na/Al ratio. **Cement & Concrete Composites**, v. 90, p. 161-168, Jul 2018. ISSN 0958-9465. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000433647400015 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 215 HAJIMOHAMMADI, A. et al. High strength/density ratio in a syntactic foam made from one-part mix geopolymer and cenospheres. **Composites Part B-Engineering**, v. 173, Sep 2019. ISSN 1359-8368. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000483631200038 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 216 ELICHE-QUESADA, D. et al. Dust filter of secondary aluminium industry as raw material of geopolymer foams. **Journal of Building Engineering**, v. 32, Nov 2020. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000588052000154 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 217 SZABÓ, R. et al. EFFECT OF GRINDING FINENESS OF FLY ASH ON THE PROPERTIES OF GEOPOLYMER FOAM. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 62, n. 2, p. 1257-1261, Jun 2017. ISSN 1733-3490. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000406180900120 .
- 218 CROVETTI, J. A.; TRB. Construction and performance of fly ash-stabilized cold in-place recycled asphalt pavement in Wisconsin. In: (Ed.). **Issues in Pavement Design and Rehabilitation: Pavement Design Management and Performance**. Washington: Transportation Research Board Natl Research Council, 2000. p.161-166. (Transportation Research Record). ISBN 0-309-06732-4.
- 219 AMONI, B. D. et al. A method for NaA zeolite synthesis from coal fly ash and its application in warm mix asphalt. **Road Materials and Pavement Design**, p. 10, ISSN 1468-0629. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000473843400001 .
- 220 ORESKOVIC, M. et al. Quantitative assessment of the parameters linked to the blending between reclaimed asphalt binder and recycling agent: A literature review. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 14, Feb 2020. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000514748700002 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 221 SHIVAPRASAD, P. V.; XIAO, F. P.; AMIRKHANIAN, S. N. Performance of Warm-Mix Asphalt Mixtures Containing Recycled Coal Ash and Roofing Shingles with

- Moist Aggregates for Low-Volume Roads. **Transportation Research Record**, n. 2205, p. 48-57, 2011. ISSN 0361-1981. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000294743500008 .
- 222 BENNERT, T.; MAHER, A.; SAUBER, R. Influence of Production Temperature and Aggregate Moisture Content on the Initial Performance of Warm-Mix Asphalt. **Transportation Research Record**, n. 2208, p. 97-107, 2011. ISSN 0361-1981. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000299590100013 .
- 223 LILKOV, V.; PETROV, O.; TZVETANOVA, Y. Rheological, porosimetric, and SEM studies of cements with additions of natural zeolites. **Clay Minerals**, v. 46, n. 2, p. 225-232, Jun 2011. ISSN 0009-8558. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000293257700007 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 224 LIU, H. Q. et al. Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review. **Construction and Building Materials**, v. 269, p. 16, Feb 2021. ISSN 0950-0618. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000604773000092 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 225 IBRAHIM, A. N. H. et al. PHYSICAL PROPERTIES AND STORAGE STABILITY OF GEOPOLYMER MODIFIED ASPHALT BINDER. **Jurnal Teknologi**, v. 78, n. 7-2, p. 133-138, 2016. ISSN 0127-9696. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000390856500018 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 226 SHEN, S. H.; CHIU, H. M.; HUANG, H. Characterization of Fatigue and Healing in Asphalt Binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. 9, p. 846-852, Sep 2010. ISSN 0899-1561. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000280952200003 . Acesso em: 20 de out. de 2023
- 227 MCDERMOTT, M. K. et al. Mechanical properties of biomimetic tissue adhesive based on the microbial transglutaminase-catalyzed crosslinking of gelatin. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1270-1279, Jul-Aug 2004. ISSN 1525-7797. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000222668500017 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 228 DANIEL, J. S.; KIM, Y. R. Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of asphalt mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 13, n. 6, p. 434-440, Nov-Dec 2001. ISSN 0899-1561. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000172303100006 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- MCDERMOTT, M. K. et al. Mechanical properties of biomimetic tissue adhesive based on the microbial transglutaminase-catalyzed crosslinking of gelatin. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1270-1279, Jul-Aug 2004. ISSN 1525-7797. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000222668500017 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- 228 DANIEL, J. S.; KIM, Y. R. Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of asphalt mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 13, n. 6, p. 434-440, Nov-Dec 2001. ISSN 0899-1561. Disponível em: Go to ISI>://WOS:000172303100006 >. Acesso em: 20 de out. de 2023
- MCDERMOTT, M. K. et al. Mechanical properties of biomimetic tissue adhesive based on the microbial transglutaminase-catalyzed crosslinking of gelatin. **Biomacromolecules**,

v. 5, n. 4, p. 1270-1279, Jul-Aug 2004. ISSN 1525-7797. Disponível em: Go to
ISI>://WOS:000222668500017 >. Acesso em: 20 de out. de 2023

228

DANIEL, J. S.; KIM, Y. R. Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of
asphalt mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 13, n. 6, p. 434-440,
Nov-Dec 2001. ISSN 0899-1561. Disponível em: Go to
ISI>://WOS:000172303100006 >. Acesso em: 20 de out. de 2023