

## **LIGANTES ÁLCALI – ATIVADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL – UMA REVISÃO GERAL DO TEMA**

**Fabianne Silva Moreira**

Graduada em Engenharia Civil  
Universidade Federal da Bahia  
eng.fabianne@gmail.com

**Francisco Gabriel Silva Santos**

Doutor em Engenharia Civil  
Universidade Federal da Bahia  
fgabriel.ufba@gmail.com

**Raildo Alves Fiuza Júnior**

Doutor em Química  
Universidade Federal da Bahia  
raildofiuza@gmail.com

**Danilo Carvalho de Lima**

Graduado em Engenharia Civil  
Universidade Federal da Bahia  
dcarvalhoetm@gmail.com

## Resumo

Um dos maiores causadores de impactos ambientais no mundo é o concreto, devido a sua alta demanda, já que é o segundo recurso mais consumido no planeta, atrás somente da água. Contudo, a produção de cimento provoca a emissão de toneladas gigantescas de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Para mitigar esses impactos ambientais, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais alternativos na construção civil, como os aglomerantes álcalis ativados (AAA), têm sido explorados. Este artigo resume um breve histórico e revisão bibliográfica da tecnologia dos materiais álcalis ativados a fim de demonstrar suas principais propriedades e fundamentos que descrevem inúmeras possibilidades de materiais que podem ser sintetizados através da reação alcalina. São apresentadas as características e estruturas químicas comuns a todos os materiais álcali ativados, bem como o processo de polimerização decorrente da interação correta e específica da matéria prima. Também será apresentado como resultados, as aplicações mais recentes deste material na construção civil.

**Palavras-chave:** Cimento Álcali Ativado. Geopolímero. Cimento Inorgânico. Construção Civil.

## Abstract

One of the biggest causes of environmental impacts in the world is concrete, due to its high demand, as it is the second most consumed resource on the planet, behind only water. However, cement production causes gigantic tons of CO<sub>2</sub> to be emitted into the atmosphere. To mitigate these environmental impacts, research and development of alternative materials in construction, such as alkali activated binders (AAA), were explored. This article summarizes a brief history and bibliographical review of the technology of alkali activated materials in order to demonstrate its main properties and fundamentals that describe numerous possibilities of materials that can be synthesized through alkaline occurrence. The characteristics and chemical structures common to all alkali activated materials are presented, as well as the polymerization process resulting from the correct and specific interaction of the raw material. The most recent applications of this material in civil construction will also be presented as results.

**Keywords:** Activated Alkali Cement. Geopolymer. Inorganic cement. Civil Construction

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de cimento Portland é uma das principais fontes de emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na indústria de construção, que corresponde a quase o total de (GEE) gases de efeito estufa, emitidos. Dessa indústria são estimados cerca de 5% do total da emissão mundial de carbono. (WBCSD, 2010).

O clínquer é um dos principais ingredientes do cimento Portland e sua produção é intensiva em termos de energia e emissões de CO<sub>2</sub>. O cimento é obtido a partir da moagem do clínquer e adições minerais. O clínquer é produzido principalmente a partir de calcário e argila, que são moídos, britados e misturados em proporções definidas.

Esse material é levado a altas temperaturas em fornos especiais. Portanto, o processo produtivo é, de forma simplificada, o beneficiamento e exploração de substâncias minerais, transformadas por meio do calor. (ABDI,2012).

A maior parte das emissões de carbono da produção do cimento, cerca de 90%, é oriunda da geração de energia térmica e da descarbonatação do calcário, etapa do processo industrial onde o calcário, por meio das reações químicas libera carbono para produção de clínquer. Estes processos estimam-se que sejam responsáveis respectivamente, por 40% e 50% das emissões. Os 10% restantes distribuem-se entre transporte e consumo de energia elétrica na fábrica. (ABDI,2012).

Para mitigar esses impactos ambientais, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais alternativos não convencionais na construção civil, como o cimento álcali ativado (CAA), têm sido explorados.

Os CAA são um subconjunto da classe mais ampla de ligantes ativados por álcalis (SHI *et al.*, 2006), que também inclui materiais formados por ativação por álcali, silicato, carbonato ou sulfato de escórias metalúrgicas e dando um produto que é predominantemente cálcio. hidrato de silicato. A característica definidora de um CAA é que a fase de ligação compreende um gel de alumínio silicato alcalino, com alumínio e silício ligados em uma estrutura de gel tetraédrica tridimensional que é relativamente resistente à dissolução em água (REES *et al.*, 2007).

A principal área de aplicação da tecnologia dos CAA está atualmente no desenvolvimento de materiais de construção de alto desempenho e com CO<sub>2</sub> reduzido como substituição total ou parcial do cimento à base de Portland (silicato de cálcio). (DUXSON *et al.*, 2007a).

Pesquisas realizadas demonstram que a produção de aglomerantes álcalis ativados (AAA) podem chegar a uma redução de 80% na emissão de CO<sub>2</sub>, comparado ao clínquer do cimento Portland (DAVIDOVITS, 2015).

A associação das vantagens ecológicas evidentes com a possibilidade de ser produzidos a temperatura ambiente (ou até 80°C), sem aparente liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera e as características físico-químicas que garantem propriedades especiais, tais como rápido desenvolvimento de resistência mecânica e excelente durabilidade química, tem um futuro promissor e elevado potencial na substituição de cimentos em argamassas e concretos na construção civil.

O desenvolvimento da microestrutura do cimento geopolimérico depende diretamente das características das matérias-primas de parâmetros do processo, especialmente da concentração alcalina da solução ativadora utilizada e da temperatura de cura (YAHYA *et al.*, 2017).

Subprodutos ou resíduos industriais e minerais são utilizados nos dias atuais como aditivos minerais em concretos como substituição ou complementação do cimento. A melhora das propriedades, e além disso a produção com resíduos descartados aumenta a necessidade ambiental, contribuindo para redução de grandes impactos e criação de um produto de alta competitividade comercial.

O emprego de subprodutos de outras indústrias, tais como extrações minerais, são altamente significativos no setor, como redução de consumo de energia, custos de produção minerais, e redução de extração de matéria-prima, (SONG *et al.*, 2016), fornecendo ainda, conforme Furlan Júnior (2006), uma destinação adequada aos resíduos, redução ou eliminação dos riscos de poluição e potencial geração de novas atividades, sendo a tecnologia dos aglomerante álcali-ativados capaz de reutilizar diversos tipos de resíduos que não possuem aplicação em nenhuma outra área (HABERT, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; 2011).

Nesse contexto, dentre os resíduos de outras indústrias, destacam-se fontes de alumínio, cálcio e silício, que contribuem na produção dos aglomerantes álcali-ativados.

Exemplos de materiais utilizados são: cinzas volantes, escória de alto forno, cinza de bagaço de cana, cinzas de cascas de arroz. (SULTHAN, 2019).

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Desde a descoberta dos principais elementos de ligantes alcalinos por Glukhovsky em 1967, extensas pesquisas têm sido conduzidas na área da ativação alcalina. Uma variedade ampla de matérias-primas naturais, subprodutos industriais e aluminossilicatos reciclados pode ser empregada como constituintes alcalinos do cimento (PROVIS E VAN DEVENTER, 2009). Isso inclui metacaulim, pozolanas, escória de alto forno, escória de fósforo, cinzas volantes, resíduos de vidro e combinações de dois ou mais desses materiais (KALINKIN *et al.*, 2012).

Embora as propriedades dos materiais utilizados e o teor alcalino dos ativadores desempenhem um papel significativo na hidratação e no desenvolvimento microestrutural dos ligantes resultantes, junto com variações correspondentes em sua resistência mecânica, é importante destacar que cimentos e concretos ativados adequadamente por álcalis têm o potencial de apresentar um desempenho superior em relação aos concretos baseados em cimento Portland em aspectos físicos, químicos e mecânicos (LONGHI, 2015).

A alcali-ativação é um processo que envolve a criação de ligantes por meio da combinação de materiais ricos em sílica, alumina e/ou cálcio (metacaulim, sílica ativa, escória de alto forno e cinza volante) com soluções alcalinas, como NaOH, KOH, silicatos, entre outros (SEVERO *et al.*, 2013). Os CAA são gerados como resultado de uma reação química alcalina de ativação dos aluminossilicatos, que podem ser amorfos ou vítreos. Quando esses materiais são misturados com ativadores alcalinos, eles se solidificam e endurecem, resultando em um material com excelentes propriedades de ligação (PROVIS, 2013).

## 2.1. CONTEXTO HISTÓRICO

Os primeiros estudos sobre cimento álcali ativado começaram a surgir no final da década de 1940. Pesquisadores na Europa, particularmente na Suécia, começaram a investigar a possibilidade de ativar materiais como cinzas volantes (um resíduo da queima de carvão) com soluções alcalinas para produzir materiais de construção alternativos.

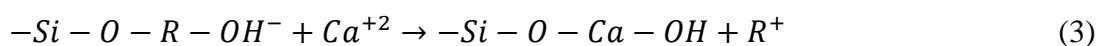
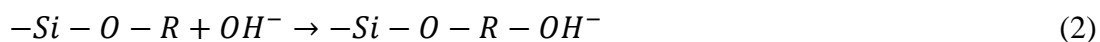
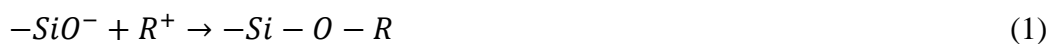
<b>Autor</b>	<b>Ano</b>	<b>Pesquisas</b>
Feret	1939	Escórias como cimentos
Purdon	1940	Hidróxido de Sódio (NaOH) como catalisador
Glukhovsky	1950-1969	Teorias iniciais e desenvolvimento de cimentos alcalinos através de aluminossilicato do solo e de resíduos industriais.
Davidovits	1970-1979	Nomeação de geopolímero da pasta álcali ativada a partir do metacaulim, também chamado de polímero inorgânico.
Malinowski	1979	Estudo da durabilidade da reparação de antigas construções com cimento Portland, concluindo que após aproximadamente 10 anos o material estava desintegrado.
Forss	1983	F-cement (escória-álcali-superplastificante)
Davidovits and Sawyer	1985	Patente do cimento Pyrament™ obtido por álcali-ativação'
Krivenko	1986	Princípios que governam o sistema Me <sub>2</sub> O-MeO-Me <sub>2</sub> O 3 -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> propriedades; proposta para o nome genérico "cimentos alcalinos" e o nome específico "geocement"
Davidovits	1987	Comparação de concretos modernos e antigos
Deja e Malolepsy	1989	Resistência à cloretos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias álcali ativadas
Palomo	1999	Produção de materiais cimentícios endurecidos a partir de cinzas volantes tipo F ativadas por álcalis

Shi & Krivenko & Roy	2006	Primeiro livro sobre cimentos ativados por álcalis
Provis J. & van Deventer JSJ	2014	Ativado por álcalis Estado do relatório de arte. RILEM TC 224-AAM
Matos	2018	Produção de argmassas álcali-ativadas com adição de cinzas volantes, para uso como material de reparo estrutural.

Fonte: PACHECO-TORGAL *et al.* (2008).

## 2.2. REAÇÕES QUÍMICAS DOS CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS

Em 1976, Glukhovsky propôs um modelo para explicar a ativação alcalina de materiais precursores ricos em cálcio e sílica ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \geq 70\%$ ), conforme as equações (1) a (3):



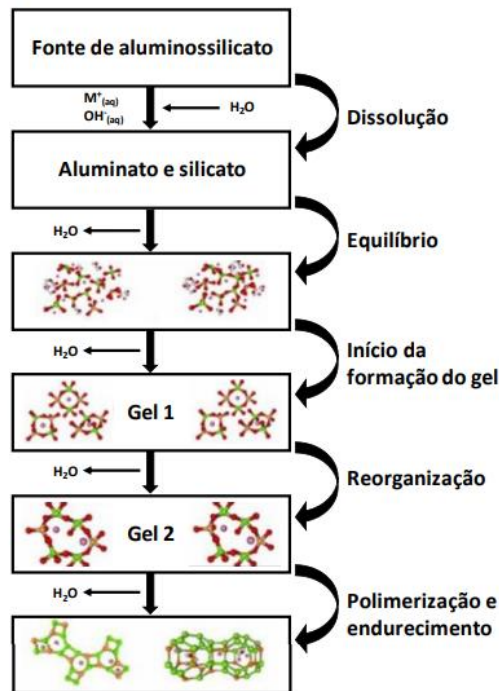
O cátion ( $\text{R}^+$ ) atua como um agente catalisador das reações iniciais de hidratação, por meio da troca iônica com os cátions  $\text{Ca}^{+2}$ , sendo que essas espécies alcalinas são consumidas pelas estruturas formadas, na medida em que ocorrem as reações de álcali-ativação (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014). O principal produto gerado é um gel com composição e estrutura similar ao C-S-H.

## 2.3 GEOPOLIMERIZAÇÃO

O desenvolvimento bem-sucedido de geopolímeros depende principalmente da escolha de materiais precursores que sejam altamente amorfos e contenham uma quantidade suficiente de sílica reativa, com capacidade de liberar alumínio de forma eficaz e demanda reduzida de água (SINGH *et al.*, 2015).

Embora as pesquisas mais recentes ainda não tenham proporcionado uma compreensão completa dos mecanismos subjacentes à geopolimerização (AZIS *et al.*,

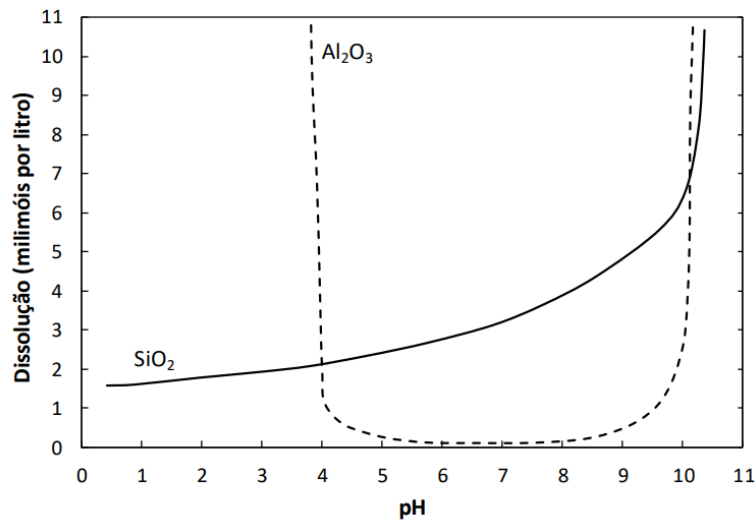
2016), existe um amplo consenso entre os estudiosos de que a formação de geopolímeros segue o modelo conceitual de Glukhosvky, que é dividido em três fases fundamentais: dissolução-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização (Figura 1).



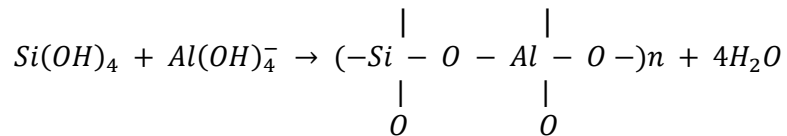
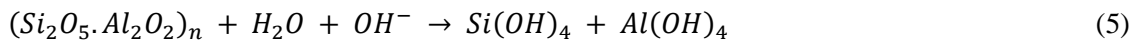
**Figura 1.** Modelo teórico do mecanismo de geopolimerização (Glukhosky, 1980).

A reação polimérica se desencadeia quando os aluminossilicatos reativos são prontamente solubilizados, liberando unidades tetraédricas de  $[\text{SiO}_4^-]$  e  $[\text{AlO}_4^-]$  na solução (primeira fase). Esse processo de solubilização dos aluminossilicatos é intensificado com o aumento do pH, como ilustrado na Figura 2. As unidades tetraédricas se conectam ao precursor polimérico, compartilhando átomos de oxigênio e originando, dessa forma, ligações poliméricas de Si-O-Al-O, conforme demonstrado pelas Equações 5 e 6 (SINGH *et al.*, 2015).

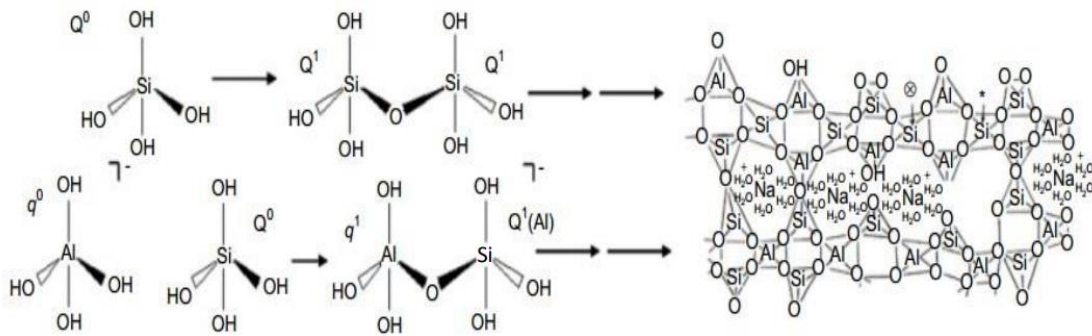




**Figura 2.** Dissolução do  $Al_2O_3$  e do  $SiO_2$  em função do pH (MASON, 1996).

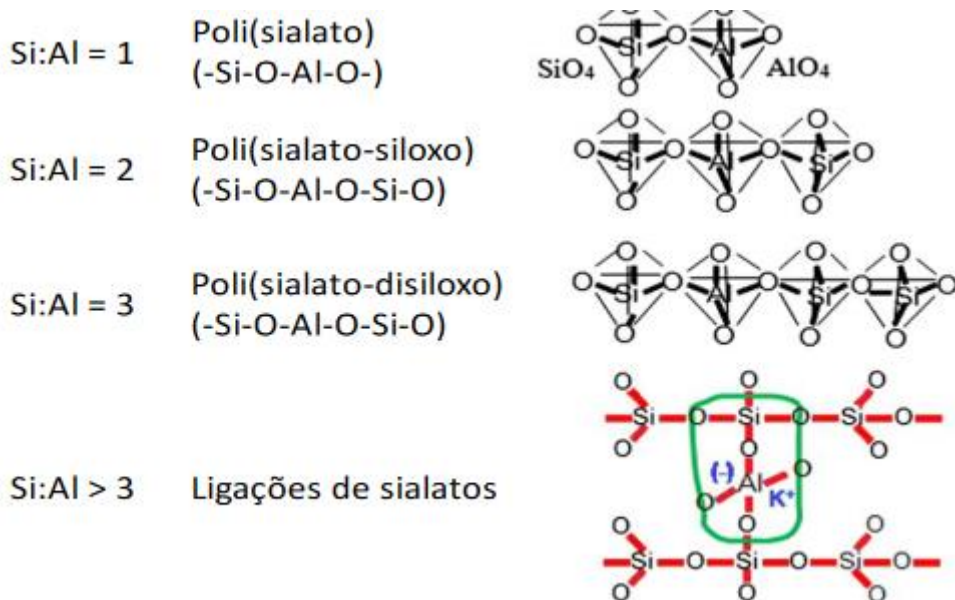


A existência de aluminossilicatos dissolvidos na solução conduz à geração de um gel (condensação - segunda fase), que mais tarde estabelecerá interconexões, resultando na criação de estruturas bi e tridimensionais por meio de pontes de hidrogênio entre moléculas de  $H_2O$  e os aluminossilicatos presentes na solução (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010). Estas ligações culminam na liberação de água, o que justifica a classificação dos geopolímeros como polímeros originados por policondensação (Figura 3).



**Figura 2.** Representação esquemática da condensação de monômeros em solução para formação das estruturas características bi e tridimensionais de geopolímeros (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010).

Por fim, a última fase da geopolimerização, conhecida como etapa de solidificação ou cristalização, se desencadeia com a evaporação da água, resultando na formação de produtos análogos às zeólitas. Segundo Duxson *et al.* (2005), o processo de endurecimento somente se efetiva quando o gel formado atinge completa condensação, exibindo porosidade distribuída de maneira uniforme. A classificação adotada para a estrutura dos geopolímeros os categoriza em três formas fundamentais, variando conforme suas relações Si/Al: poli(sialato), poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-disiloxo), de acordo com a esquematização proposta por Yun-Ming *et al.* (2016) e esquematizada na Figura 4.



**Figura 4.** Estruturas geopoliméricas segundo as relações Si/Al (Fonte: YUN-MING *et al.*, 2016).

## 2.4. ÁLCALI-ATIVADOS X GEOPOLÍMEROS

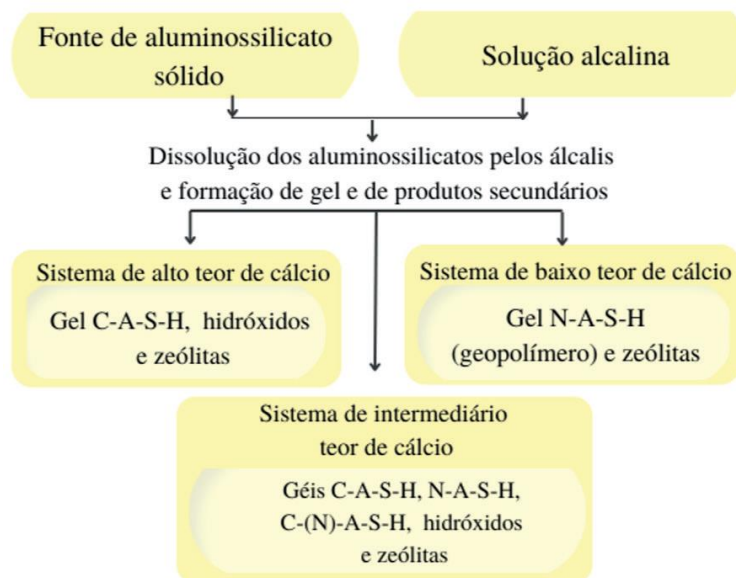
Há uma pequena divergência entre a definição dos geopolímeros e de materiais álcali-ativados. Alguns cientistas e engenheiros civis podem se referir a ambos como sinônimos, mas conforme argumenta Davidovits (2014), existe uma distinção significativa entre eles. Tomando como exemplo a escória de alto forno ativada por álcalis e o geopolímero com adição de escória, ele esclarece que a ativação alcalina representa um processo de estabilização química que resulta em uma estrutura resistente à compressão, porém instável e susceptível à corrosão. Isso difere do geopolímero, que passa por um processo completo de geopolimerização. Após a ativação alcalina, é adicionado um componente de rede, como o metacaulim, que interage com os álcalis livres, criando uma estrutura tridimensional. Esse processo proporciona um material estável com desempenho aprimorado (DAVIDOVITS, 2014).

Palomo et al. (1999) propuseram dois modelos de sistema de ativação alcalina para os materiais suplementares, estabelecendo a distinção entre cimentos álcali-ativados e geopolímeros. O primeiro modelo se aplica a materiais que contêm Silício (Si) e Cálcio (Ca), como as escórias de alto forno, os quais são ativados com solução alcalina de baixa concentração, resultando no silicato de cálcio hidratado como principal produto da reação. O segundo modelo se refere a materiais com Silício (Si) e Alumínio (Al), como o metacaulim e as cinzas volantes.

Estes são ativados com soluções de alcalinidade média a alta e produzem como resultado da reação uma formação mineral de aluminossilicatos hidratados, a zeólita, característica dos geopolímeros. Conforme Davidovits (1994), este segundo modelo é denominado de geopolímero (VASSALO, 2013). Os materiais ativados alcalinamente, quando destinados à produção de materiais cimentícios, podem ser considerados, em certo sentido, como uma zeólita na qual a etapa final de cristalização não foi alcançada. Para a produção de zeólitas, a taxa de reação deve ser rápida no início, mas tornar-se extremamente lenta após o endurecimento do material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005).

## 2.5 CLASSIFICAÇÃO DOS CIMENTOS ÁLCALIS ATIVADOS

A matriz cimentícia álcali ativada podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura molecular e sua composição química. Nessa classificação alguns fatores são determinantes na formação de silicato do produto de reação, como o teor de cálcio. Este parâmetro pode formar estruturas tridimensionais no caso de sistemas de baixo teor de cálcio, também denominadas de geopolímeros, assim como cadeias que ocorrem com sistemas com alto teor de cálcio e sistemas mistos com teores intermediários (PROVIS, 2014). A Figura 5 sintetiza os produtos das reações de misturas de um precursor rico em aluminossilicato com uma solução alcalina.



**Figura 5.** Géis e produtos secundários formados durante o processo de álcali-ativação, segundo o tipo de sistema (Nogueira *et al.*, 2022).

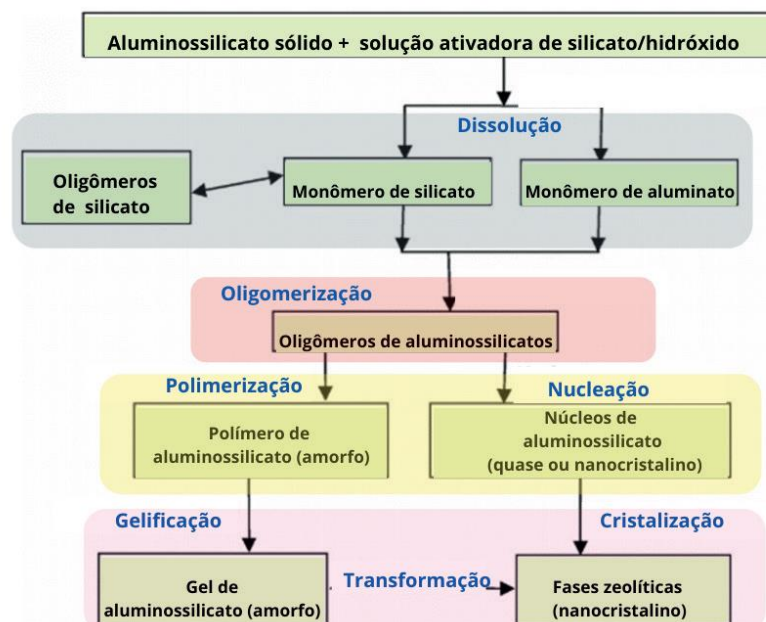
Conforme a Figura 5, diversos produtos podem ser sintetizados através da reação do precursor sólido com a solução alcalina, sejam eles de alto ou baixo teor de cálcio. Dois tipos principais de géis são formados, além de fases e produtos secundários como hidróxidos e zeólitas. Isso afetará as propriedades finais dos materiais produzidos, tais como graute, argamassa, pastas e concretos. Abordaremos a seguir com mais detalhes no processo de álcali-ativação os sistemas de alto, baixo e intermediário teor de cálcio

### 2.5.1 Sistemas com baixo teor de cálcio

A estrutura do gel formado neste sistema geralmente é um gel formado por tetraedros de silicatos e aluminatos interligados por átomos de oxigênio com íons alcalinos balanceando a carga. (DUXSON *et al.*, 2005).

O produto da reação do íon alcalino (Na<sup>+</sup>) resultado da ativação com hidróxido de sódio e/ou silicato de sódio é denominado gel aluminossilicato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), abreviado por N-A-S-H (WAN; YUAN; ZHANG, 2020), chamado também de gel geopolimérico. As cinzas volantes e o metacaulim são precursores mais utilizados nesse sistema.

A formação do gel N-A-S-H é conhecida como geopolimerização. Glukhovsky divide essa reação em três estágios: a) dissolução-coagulação, b) coagulação-condensação, c) condensação-cristalização (DUXSON *et al.*, 2005). Os modelos foram evoluindo e sendo aprimorados conforme a evolução do conhecimento, como demonstra o modelo proposto por Van Deventer *et al.* (2007) na Figura 6.



**Figura 6** – Etapas do processo de álcali-ativação em sistemas de baixo teor de cálcio.

(Fonte: Adaptado de Van Deventer *et al.* (2007)).

O modelo proposto da Figura 6 é baseado em conhecimentos prévios dos autores sobre geopolimerização e intemperismo de minerais aluminossilicatos em solução alcalina. Tal modelo foi aplicado á geopolimerização do metacaulim, contudo pode ser usado e aplicado para outros precursores com baixo teor de cálcio como a cinzas volante. (VAN DEVENTER *et al.*, 2007).

Estudos indicam que os radicais liberados (OH-) promovem a desintegração do precursor de aluminossilicato quebrando as ligações de Si-O-Si, Al-O-Si, e Al-O-Al e também catalisam a reconstrução de ânions de aluminato e silicato isolados , com objetivo de refazer as ligações de SI-O-SI ,Al-O-Si , Al-O-Al (CHEN *et al.*, 2016).

O tempo para formação do gel contínuo vai depender da composição das amostras e das características da solução, a nucleação etapa de crescimento dos cristais (cristalização do gel) é consideravelmente um processo lento e também dependem da composição das amostras (VAN DEVENTER *et al.*, 2007).

Os parâmetros de concentração e quantidade da solução alcalina, tempo e temperatura, que geralmente varia de 0,5mol/L a 5mol/L, 1ml/g a 20ml/g, 3h e 48h e 100°C a 200°C são determinantes na diferença em sintetizar uma zeólita e preparar um cimento álcali-ativado estas peculiaridades diferenciam o processo de transformação do gel N-A-S-H e a formação de um cristal zeolítico. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005).

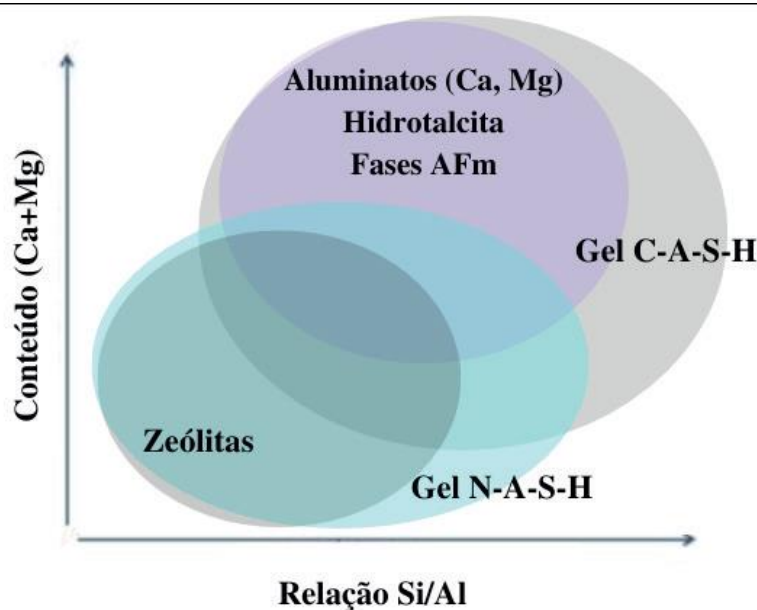
### 2.5.2 Sistemas com alto teor de cálcio

Neste sistema a estrutura química composta essencialmente por aluminossilicato de cálcio com excesso de cálcio. O excesso de cálcio contribui para o desequilíbrio de carga do alumínio provocando uma despolimerização da fase vítrea. Os cátions que atuam na formação da rede são  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  e os cátions  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  atuam como modificadores da rede, junto com os álcalis presentes (DUXSON,2007).

O gel de aluminossilicato de cálcio hidratado ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) é o principal produto da reação deste sistema, C-A-S-H, com estrutura similar a do gel resultante da hidratação do cimento Portland , silicato de cálcio hidratado ( $Ca_2SiO_4.H_2O$ ), C-S-H, porém com menor teor de cálcio (BADAR *et al.*, 2014).

A estrutura desse gel C-A-S-H pode ser entendida como géis de C-S-H com inclusões de íons de alumínio. Destarte os modelos estruturais de ambos os géis variam de acordo com as razões de Ca/Si no gel C-S-H e Al/Si no gel C-A-S-H na medida que a diminuição ou aumento nessas razões haverá modificações nos comprimentos médios das cadeias (PUERTAS *et al.*, 2011).

No processo de álcali-ativação além do gel C-A-S-H diferentes produtos secundários poderão ser formados, a depender do precursor e do ativador. Fases comuns que são identificadas são calcita, hidrotalcita, monossulfoaluminatos de cálcio hidratado (AFm), como estratlingita, além de algumas zeólitas como gismondina, sonita, katoita, gel N-A-S-H, entre outras (MYERS; BERNAL; PROVIS, 2017; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; LOTHENBACH; GRUSKOVNJAK, 2007).



**Figura 7** – Fases formadas no processo de álcali-ativação em função de Ca+Mg (Escória de alto forno) e Si/Al.(Fonte: Adaptado de Provis (2014)).

Nesses sistemas, o entendimento e os conceitos sobre os mecanismos de reação química são consolidados na literatura, com base em estudos sobre a álcali-ativação da escória de alto forno (PUERTAS, 1995; SHI; QIAN, 2000; PROVIS; VAN DEVENTER, 2019).

O processo de reação do desenvolvimento da microestrutura é altamente heterogêneo, dividido em 4 processos: 1) dissolução das partículas precursoras vítreas; 2) nucleação e crescimento das fases sólidas iniciais; 3) interações e ligação mecânica nos limites das fases formadas; e 4) reações contínuas em tempo avançado de cura (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Em comparação a cinza volante e ao metacaulim a escória de alto forno precursor característico deste tipo de sistema de álcali ativação é mais reativa em pH moderadamente alcalino, implicando numa faixa maior de ativadores no processo de ativação alcalina, tornando mais atraente por eliminar a necessidade de cura térmica, consequentemente tornando mais vantajoso o processo de execução.

### 2.5.3 Sistemas de teor intermediário de cálcio

O sistema da combinação de precursores de alto e baixo teor de cálcio tem motivados estudos e pesquisas nos últimos anos, por oferecer vantagens e uma microestrutura com características peculiares, baseada na coexistência dos géis C-A-S-H e N-A-S-H (PROVIS; VAN DEVENTER, 2019).

Ismail et al. (2014) observou a coexistência de géis C-A-S-H e N-A-S-H em sistemas mistos de cinzas volantes e escórias de alto forno. Um gel do tipo híbrido de aluminossilicato de cálcio-sódio hidratado  $[CaO-(Na_2O) -Al_2O_3-SiO_2-H_2O]$ , cujo abreviatura é C-(N)-A-S-H, se destaca.

Um modelo estrutural deste gel é descrito como uma estrutura de tobermorita mista (reticulada e não reticulada) proposto por MYERS et al., contendo altos níveis de Al e Na. (GOMEZ-ZAMORANO *et al.*, 2017). Também foi identificada fases cristalinas secundárias neste sistema, como mossulfoaluminatos de cálcio hidratado (AFm), portlandita, hidrotalcita, zeólitas, como gismondina e garronita, entre outras. (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).



Estudos relacionados a mistura de precursores de baixo e alto teor de cálcio e a coexistência estável desses géis do tipo C-A-S-H, N-A-S-H, e C-(N)-A-S-H estão em constante desenvolvimento, vistos a dificuldade de se isolar e distinguir um do outro. (SHI; QU; PROVIS, 2019).

Todavia esse sistema abre novas oportunidades para aplicação de precursores de aluminossilicatos menos reativos e precursores ricos em cálcio, conseguindo assim a valorização de materiais de baixa utilidade (PROVIS; VAN DEVENTER, 2019).

## **2.6 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS**

### *2.6.1 Metacaulim*

O metacaulim é uma das matérias-primas mais abundantes para a fabricação dos materiais alcali-ativados, pois trata-se de um composto com grande potencial de reação que apresenta proporções de sílica e alumina que variam em função de sua origem (VASSALO, 2013). Tem sido amplamente utilizado para esta finalidade devido principalmente à sua taxa de dissolução elevada em meio alcalino e à facilidade de controle da reação Si/Al (CESARI, 2015).

É obtido pela desidroxilação (perda de íons OH da estrutura cristalina original) do mineral caulim, através de tratamentos térmicos. Esse processo gera uma estrutura amorfa que o torna mais reativo (BOCA SANTA, 2012), o que explica suas propriedades pozolânicas e sua eficiência para a ativação alcalina.

### *2.6.2 Cinzas Volantes*

As cinzas volantes (*fly-ash*) são resíduos da combustão de carvão mineral e podem ser utilizadas como fonte de Al e Si junto com o metacaulim na reação de síntese do geopolímero. Segundo Brito (2018) a cadeia produtiva do alumínio tem como um dos principais resíduos impactantes ao meio ambiente a geração de cinza volante, as quais cristalizam-se parcialmente durante a queima e perdem parte do seu estado amorfo, por isso suas propriedades reativas para combinar quimicamente durante a reação de geopolimerização são reduzidas. Por este motivo, as cinzas volantes são geralmente utilizadas juntamente com o metacaulim.

### *2.5.3 Hidróxido de Sódio (NaOH)*

Os ativadores são os responsáveis pela dissolução dos aluminossilicatos em um meio aquoso e com condições altamente alcalinas (DAVIDOVITS, 2009). Para que o processo ocorra corretamente e as ligações da matéria-prima sejam quebradas, é necessário um ativador de concentração elevada, como muitos autores defendem, a concentração de NaOH deve ser entre 5 a 16 mols (BOCA SANTA, 2012).

### **3. METODOLOGIA**

A Revisão Sistemática é um estudo secundário que tem como objetivo mapear, avaliar criticamente, consolidar e agregar resultados relevantes de estudos primários em relação a uma questão ou tópicos de pesquisa específicos, resultando em um relatório coerente e sintético (DRESCH; LACERDA; ANTUNES JR, 2015). Para a seleção da literatura como estudos primários, foram utilizadas bases de dados internacionais amplamente reconhecidas na publicação de trabalhos científicos relevantes para a área de estudo proposta, tais como Scopus, Web of Science, Science Direct e Engineering Village.

A ferramenta de busca empregada nessas bases de dados faz uso de sistemas indexadores para realizar as buscas. Dessa forma, foi definida uma string de busca, composta por palavras-chave, entre aspas, e operadores booleanos (AND, OR, NOT), que são utilizados para impor limitações à busca. Este método de seleção de literatura garante um embasamento sólido e abrangente para a elaboração da Revisão Sistemática.

A string utilizada foi: ("ligantes alcáli-ativados" ou "geopolímeros") e ("construção civil"). Porém, devido a escolha das bases de dados serem internacionais, utilizou-se a string na língua inglesa ("alkali-activated binders" or "geopolymers") and ("civil construction"). Foi permitido que os termos contidos na string de busca estivessem presentes no título, palavras-chave e resumo dos artigos encontrados nas bases selecionadas. Isso resultou em uma quantidade significativa de estudos pertinentes à busca. É importante destacar que não foi estabelecido um período específico para a seleção dos estudos, visando abranger o espectro mais abrangente de informações possível.

**Tabela 1.** Artigos por base de dados (Fonte: Própria).

Base de dados	Número de artigos
Engineering Village	5
Scopus	10
Web of Science	7
Science Direct	8

Primeiramente, esses trabalhos foram avaliados através da leitura dos resumos, já dando início à pré-seleção dos artigos, para uma posterior análise completa do texto. Foram selecionados alguns artigos para análise de critérios relacionados à aplicabilidade dos materiais alcali-ativados na construção civil.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Um exemplo notável de aplicação bem-sucedida de ligantes alcali-ativados para fins estruturais é o edifício Global Change Institute, pertencente à University of Queensland em Brisbane, Austrália. Inaugurado em 2013, esse centro de pesquisa é um marco de construção sustentável. Ele é composto por lajes pré-moldadas de concreto geopolimérico, formulado com base em escória e cinza volante, cada uma delas com 10,5 metros de comprimento e distribuídas em três andares, totalizando 33 painéis. O acabamento desse material prescindiu da aplicação de qualquer tipo de pintura, destacando a sua estética natural (DAVIDOVITS, 2014).



**Figura 7** – Revestimento do Global Change Institute constituído de ligantes alcali-ativados (Institute, 2015).

Um outro exemplo notável de aplicação de concreto geopolimérico encontra-se no aeroporto Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA), na Austrália. Neste projeto, foram empregados 40.000 m<sup>3</sup> (100.000 toneladas) de concreto geopolimérico, o que o torna o maior empreendimento com esse tipo de material em todo o mundo (Figura 8). Essa iniciativa resultou na redução da emissão de aproximadamente 6.600 toneladas de dióxido de carbono na atmosfera.



**Figura 8** – Revestimento do Global Change Institute constituído de ligantes alcali-ativados (Institute, 2015).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais álcali ativados vem surgindo com grande interesse no meio acadêmico nos últimos anos. E por isso compreender como são subdivididos em materiais cimentícios e seu processo de álcali ativação, é de extrema importância para o seu desenvolvimento. Para complementar esse entendimento destacamos as principais diferenças das matrizes cimentícias álcali ativadas.

Os tipos de precursores vão definir o gel de aluminossilicato formado da reação de acordo com o seu teor de cálcio. As propriedades do material endurecido relacionadas a resistência mecânica, tempo de pega, durabilidade, entre outras também irão variar de acordo com a reação química do sistema. Em sistemas com alto teor de cálcio, o gel formado é o tipo C-A-S-H e fase cristalina de C-S-H, com presença de estruturas cristalinas. Em sistemas de baixo teor de cálcio predomina o gel N-A-S-H, que apresenta estruturas amorfas a semi cristalinas e fases zeolíticas cristalinas.

A misturas de precursores de baixo e alto teor de cálcio dão origem aos géis N-A-S-H, C-A-S-H e C-S-H , além disso , um gel híbrido C-(N)-A-S-H também é formado. Esse gel formado do sistema intermediário soma vantagens dos sistemas primários e parece promissor para aproveitamento de combinações de precursores variados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. (2012), Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para a economia de baixo carbono: caderno 3: nota técnica cimento.

Aziz, I. H., Abdullah, M. M. A. B., Yong, H. C., Ming, L. Y., Hussin, K., Kadir, A. A., & Azimi, E. A. (2016). Manufacturing of fire resistance geopolymer: A review. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 78, p. 01023). EDP Sciences.

Badar, M. S., Kupwade-Patil, K., Bernal, S. A., Provis, J. L., & Allouche, E. N. (2014). Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. *Construction and Building Materials*, 61, 79-89.

BARBOSA, Valeria FF; MACKENZIE, Kenneth JD. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. **Materials research bulletin**, v. 38, n. 2, p. 319-331, 2003.

Boca Santa, R. A. A. (2012). Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel.

BRITO, W. D. S. (2018). Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial.

Cesari, V. F. (2015). Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio.

Chen, L., Wang, Z., Wang, Y., & Feng, J. (2016). Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. *Materials*, 9(9), 767.

Davidovits, J. (2013). Geopolymer cement. *A review. Geopolymer Institute, Technical papers*, 21, 1-11.

DAVIDOVITS, J. Why Alkali-Activated Materials are not Geopolymers ? Geopolymer Institute Library, 25,2018. DOI: 10.13140/RG.2.2.34337.25441. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/faq/alkali-activated-materials-geopolymers/>.

DAVIDOVITS, Joseph. False values on CO<sub>2</sub> emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers. **Technical paper**, v. 24, p. 1-9, 2015.

de Souza Vassalo, E. A. (2013). Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado. Dissertação de mestrado.

Dresch, A., Lacerda, D. P., & Junior, J. A. V. A. (2020). *Design science research: método de pesquisa para avanço da ciência e tecnologia*. Bookman Editora.

DUXSON, P. S. W. M. et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8-20, 2007.

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & Van Deventer, J. S. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3), 47-58.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., & Criado, M. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research*, 35(6), 1204-1209.

Furlan Júnior, J., de OLIVEIRA, R. F., & Teixeira, L. B. (2006). Compostagem de engaços de dendê em processo de revolvimento mecanizado.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5547-5558, 2014.

Glukhovskiy, V. D., Rostovskaja, G. S., & Rumyna, G. V. (1980, June). High strength slag-alkaline cements. In *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement* (Vol. 3, pp. 164-168).

Gomez-Zamorano, L., Balonis, M., Erdemli, B., Neithalath, N., & Sant, G. (2017). C–(n)–s–h and n–a–s–h gels: Compositions and solubility data at 25 c and 50 c. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(6), 2700-2711.

HABERT, G.; DE LACAILLERIE, JB D.'Espinose; ROUSSEL, Njj. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of cleaner production**, v. 19, n. 11, p. 1229-1238, 2011.

ISMAIL, I.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; NICOLAS, R.S.; HAMDAN, S.; VAN DEVENTER, J.S.J. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, v. 45, p. 125–135, 2014.

JONH, Vanderley Moacir. Cimentos e Escórias Ativadas com Silicatos de Sódio. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KALINKIN, A. M. et al. Geopolymerization behavior of Cu–Ni slag mechanically activated in air and in CO<sub>2</sub> atmosphere. **International Journal of Mineral Processing**, v. 112, p. 101-106, 2012.

Lima, L. P., Diógenes, D. G., Cabral, E. B., Nogueira, R. E. F., & Costa, H. N. D. (2022). Comportamento no estado fresco e no estado endurecido de argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante curadas em temperatura ambiente. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 27.

LONGHI, Márlon Augusto. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. Dissertação ( Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal da Bahia, 2015

LONGHI, Márlon Augusto. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. 2015.

Myers, R. J., Lothenbach, B., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2015). Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. *Applied Geochemistry*, 61, 233-247.

PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, Joao; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. **Construction and building materials**, v. 22, n. 7, p. 1315-1322, 2008.

PROVIS, J. L.; VAN DAVENTER, J.S.J. Geopolymers and other alkali-activated materials. In: HEWLETT, P.C.; LISKA, M. Lea's Chemistry of cement and concrete. 5. ed. Editora: Elsevier, 2019.

PROVIS, J. L.; VAN DAVENTER, J.S.J. Geopolymers and other alkali-activated materials. In: HEWLETT, P.C.; LISKA, M. Lea's Chemistry of cement and concrete. 5. ed. Editora: Elsevier, 2019.

PROVIS, John L. Introduction and scope. In: **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 1-9.

Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A., & Rodríguez, J. (2011). A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(12), 2043-2056.

Rees, C. A., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2007). Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. *Langmuir*, 23(15), 8170-8179.

SEVERO, C. G. S. et al. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55-67, 2013.

Shi, C., Qu, B., & Provis, J. L. (2019). Recent progress in low-carbon binders. *Cement and Concrete Research*, 122, 227-250.

SHI, Caijun; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1656-1663, 2006.

SINGH, B. et al. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and building materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

SONG, Chiwon; CHOI, Young Cheol; CHOI, Seongcheol. Effect of internal curing by superabsorbent polymers–internal relative humidity and autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortars. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 198-206, 2016.

SULTHAN, Faiz. Literature review on geopolymer mortar using agricultural waste as precursor. **International Journal of Scientific & Technology Research**, v. 8, p. 232-236, 2019.

Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L., Duxson, P., & Lukey, G. C. (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of hazardous materials*, 139(3), 506-513.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J.L.; DUXSON, P.; LUKEY, G.C. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 3, p. 506–513, 2007.

YAHYA, Zarina et al. Comparative study on early strength of sodium hydroxide (NaOH) activated fly ash based geopolymer. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2017.

WBCSD – World Business Council for Sustainable Development, “Eco-efficiency – Learning Module”, Geneva, 2010.