

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

## **Cimentação de Areia a Partir de Sistemas Ligantes Álcali-Ativados**

**Luciana Carvalho Queiroz**

**Porto Alegre  
2019**

**LUCIANA CARVALHO QUEIROZ**

## **Cimentação de Areia a Partir de Sistemas Ligantes Álcali-Ativados**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre  
2019

**LUCIANA CARVALHO QUEIROZ**

# CIMENTAÇÃO DE AREIA A PARTIR DE SISTEMAS LIGANTESÁLCALI - ATIVADOS

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Área de Concentração Geotecnia e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós – Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 04 de fevereiro de 2019.

Prof. Nilo Cesar Consoli  
Dr. pela Concordia University

Orientador

Prof. Carlos Pérez Bergmann  
Dr. pela Rheinisch Westfälische Technische  
Hochschule Aachen  
Coorientador

Prof. Nilo Cesar Consoli  
Coordenador do PPGEC/UFRGS

## **BANCA EXAMINADORA**

**Profa. Amanda Dalla Rosa Johann (UTFPR)**

Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(MEMBRO EXTERNO)

**Prof. Paulo Sérgio Lima Souza (UFPA)**

Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(MEMBRO EXTERNO)

**Profa. Karla Salvagni Heineck (UFRGS)**

Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(MEMBRO INTERNO)

**“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”**

Simone de Beauvoir

Dedico este trabalho à minha  
família pelo incentivo e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por ter me sustentado ao longo dessa estrada e por mostrar que mesmo nos momentos difíceis a fé persiste, toda honra e glória a ti Senhor!

Agradeço a minha família pelo apoio e amor incondicional, em especial a minha mãe Edilena, por ser um exemplo de mulher batalhadora e a minha Tia Augusta por me mostrar desde sempre que estudar é o melhor caminho para se construir um futuro. Aos meus irmão Lucas, Letícia, Larissa e Luiz Paulo, vocês sempre me inspiram e os amo muito. Agradeço a você, Max Deluan (amor) por segurar as minhas mãos nos momentos difíceis e por não largá-las nos momentos felizes.

Agradeço ao professor Nilo Consoli, orientador deste trabalho, pela amizade, incentivo, motivação e infinita disponibilidade em auxiliar de todas as formas, para que esse trabalho fosse concretizado. Ao professor Carlos Bergmann, coorientador, pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas e pela paciência em transmitir seus conhecimentos.

Meus sinceros agradecimentos, aos professores mais lindos que carrego no coração, que me ajudaram na formação profissional e pessoal, os levarei para toda a vida por serem a minha maior fonte de inspiração, Luciana Cordeiro (Lú), Sandoval Rodrigues e Gerson Miranda, muito obrigada!

Agradeço aos bolsistas, Sarah Danieli e Thales Garcia, pela incansável ajuda em todas as etapas deste trabalho, espero ter retribuído a dedicação de vocês de alguma forma.

Agradeço aos amigos que fiz durante essa correria e gostaria de dizer que vocês foram essenciais para que tudo fosse leve Matheus, Quevedo, Rose, Chepel, Miguel e à todo o CEMACOM, em especial à você Augusto, amigo e confidente por todas as vezes que tu se revoltou no meu lugar. À Luciana Prado, Matheus W, Gonçalo, Mozara, Bruna, Laís, Hélder e à todos do LEGG, em especial à Jamile (Jam) muito obrigada pelas horas de conversar no Lab e fora dele. A Camila, Roberta, Jana, Débora, Isa, Deise e Lúcia, vocês são lindas!

Agradeço aos meus amigos de Belém que mesmo a quilômetros de distância estiveram me apoiando sempre Esther (meu amor), Léa (mãe Velhinha), Karla (meu bem), Patrícia (Patinha) e Lucas (cunha), amo muito vocês!

Agradeço também aos laboratórios LEGG, LACER, LAMEF e LABCAMM pela disponibilidade na realização de todos os ensaios e à CIENTEC por ceder espaço para o desenvolvimento

dessa pesquisa em meio a essa crise. Agradeço em especial, ao Pedro, à Márcia e à professora Annelise do LACER, pela paciência e auxílio em toda pesquisa.

Agradeço aos programas de Pós-Graduação da UFRGS PPGEC e PPGE3M que ajudaram na minha formação.

Agradeço à UFRGS pela oportunidade em cursar mestrado e à CAPES pelo suporte financeiro.

Aos amigos da secretaria do PPGEC Gabriel, Gabriela, Carol e Ana Luiza, muito obrigada por todos os momentos divertidos que tivemos.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

**QUEIROZ, L. C. CIMENTAÇÃO DE AREIA A PARTIR DE SISTEMAS LIGANTES ÁLCALI – ATIVADOS.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre.

O solo natural em determinadas situações não cumpre os requisitos necessários para sua utilização. Estabilizá-lo significa modificar suas características naturais através de processos químicos, físicos ou mecânicos, tornando-o capaz de resistir a esforços induzidos por cargas adicionadas e naturais, agregando estabilidade e durabilidade. O melhoramento químico, geralmente executado com cimento Portland, adiciona ligantes nos pontos de contato dos grãos, gerando aumento da massa específica aparente seca, melhor acondicionamento das partículas e diminuição do índice de vazios. Entretanto, é de conhecimento comum que a produção de cimento gera grande emissão de gases do efeito estufa, alta demanda energética e depende de extração mineral. Adicionado a isso, existe o nicho de utilização de resíduos industriais, agrícolas e urbanos sendo utilizados na produção de materiais álcali-ativados, sendo que este último, apresenta resultados semelhante ou superior ao cimento em propriedades mecânicas, durabilidade e resistência ao fogo. Desta forma, este trabalho foi desenvolvido para estudar a cimentação de um areia através da utilizando de novos ligantes álcali-ativados em um sistema alto cálcio, utilizando como precursores a cinza da casca de arroz (CCA), a sílica ativa (SA) e o resíduo da fibra de vidro moída (RFVM), e como ativador foi utilizada a cal de carbureto (CC). Para tanto foi desenvolvido um programa experimental dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na coleta, beneficiamento e preparação dos resíduos, e aquisição do solo, seguido do preparo das amostras para os ensaios de caracterização. A segunda etapa apresenta a metodologia de dosagem, compactação, procedimento de mistura e cura dos corpos de prova. Por fim, a terceira etapa constitui a realização dos ensaios de propriedades mecânicas, identificação das fases e análise das propriedades microestrutural. Resultados obtidos apresentam que todos os sistemas desenvolvidos possuem potencial para substituição ao cimento Portland. A relação molar 1 e o  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ , foram os que apresentaram os melhores resultados em todas as misturas e para todas houve formação do gel C-S-H.

**Palavras-chave:** *álcali-ativação; resíduos; cimentação.*

## ABSTRACT

QUEIROZ, L. C. **CIMENTAÇÃO DE AREIA A PARTIR DE SISTEMAS LIGANTES ÁLCALI - ATIVADOS**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre.

Natural soil in certain situations does not meet the requirements for its use. Stabilizing it means changing its natural characteristics through chemical, physical or mechanical processes, making it able to withstand loads induced by added and natural charges, adding stability and durability. The chemical improvement, usually performed with Portland cement, adds binders at the contact points of the grains, generating an increase in the specific dry mass, better packing of the particles and reduction of voids. However, it is common knowledge that cement production generates large emission of greenhouse gases, high energy demand and depends on mineral extraction. Added to this is the niche of using waste from other production processes, such as glass powder and carbide lime. The glass powder can be used as an alternative material in combination with lime because it is a source of amorphous silica, which has pozzolanic behavior (when finely ground and in the presence of water it is capable of reacting with calcium hydroxide and having the properties of a cement). Carbide lime, the residue from the production of acetylene gas, is basically composed of calcium hydroxide. In this way, this work is being developed to study the microstructural behavior of a granular soil stabilized with glass powder and carbide lime, for which an experimental program was developed that divided in three stages. The first stage consists of the collection, processing and preparation of the residues, and acquisition of the soil, followed by the preparation of the samples for the characterization tests. The second stage presents the methodology of dosing, compaction, mixing procedure and curing of the specimens. Finally, the third stage constitutes the performance of mechanical and microstructural properties tests. Preliminary results present these residues as potential cementitious material for alternative use to Portland cement.

**Key-words:** *Portland cement; glass powder; carbide lime; microstructure.*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	14
1.2. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	15
1.3. OBJETIVOS .....	16
1.4. ESTRUTURA DA PESQUISA.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1. ATIVAÇÃO ALCALINA .....	18
2.1.1. Materiais .....	24
2.1.2. Mecanismo de Reação .....	37
2.1.3. Fatores que Influenciam na Reação .....	41
2.2. CIMENTAÇÃO DA AREIA .....	43
2.2.1. Processo de Cimentação .....	43
2.2.2. Comportamento do Solo Cimentado.....	44
2.2.3. Microestrutura .....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	50
3.2. ETAPA I – MATERIAIS.....	51
3.2.1 Solo .....	51
3.2.1. Ativador .....	52
3.2.2. Precusores.....	57
3.3. ETAPA II .....	66
3.3.1. Dosagem e Moldagem .....	66
3.3.1.1 Definição das Relações Molares.....	66
3.3.1.2 Definição dos Teores Utilizados .....	66
3.3.1.3 Definição do Teor de Umidade e Peso Específico Aparente Seco .....	67
3.3.1.4 Moldagem e Cura .....	69
3.4 ETAPA III – Ensaio .....	70
3.4.1 Resistência a Compressão Simples.....	70
3.4.2 Rigidez a Pequenas Deformações .....	71
3.4.3 Difração de Raios X – DRX.....	73
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	75
4.1. MISTURAS DE RFVM E CC.....	75

4.1.1.	Resistência à Compressão .....	75
4.1.2.	Rigidez à Pequenas Deformações .....	77
4.1.3.	Difração de Raios X - DRX.....	78
4.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV/EDS .....	79
4.2.	MISTURAS DE CCA E CC.....	82
4.2.1.	Resistência à Compressão .....	82
4.2.2.	Rigidez a Pequenas Deformações .....	83
4.2.3.	Difração de Raios X - DRX.....	84
4.2.4.	MEV/EDS .....	85
4.3.	MISTURAS DE SA E CC .....	87
4.3.1.	Resistência à Compressão .....	87
4.3.2.	Rigidez à Pequenas Deformações .....	88
4.3.3.	Difração de Raios X - DRX.....	89
4.3.4.	MEV/EDS .....	90
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	92
6.	TRABALHOS FUTUROS .....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 1.2 – Uso do concreto álcali ativado E-Crete na Austrália.....	23
Figura 1.3 – Mecanismo de reação. ....	38
Figura 1.4 – Modelo proposto para a formação do N-A-S-H. ....	41
Figura 2.2 – Processo de hidratação do cimento em solo granular.	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 2.3 – Formas dos poros. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.1 – Prensa automática com anel dinamométrico de 10kN. ....	53
Figura 3.3 – Calibração do equipamento.. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 4
Figura 3.4 – Curva granulométrica da areia de Osório.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 56
Figura 3.5 – Processo de beneficiamento da CC.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.6 – Difratomia de raios X da CC.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.7 – TGA da CC. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.8 – MEV da CC após o processo de beneficiamento.	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.9 – Curva granulométrica da CC. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.10 – Peneiramento do RFVM. ....	62
Figura 3.11 – Difratomia de raios X da RFVM. ....	63
Figura 3.12 – MEV do RFVM após peneiramento.....	64
Figura 3.13 – Curva granulométrica do RFVM.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3.14 – Difratomia de raios X da CCA. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 66
Figura 3.15 – MEV da CC após o processo de beneficiamento (magnificação de 1000x).....	67
Figura 3.16 – Curva granulométrica da CCA. ....	67
Figura 3.16 – Difratomia de raios X da SA.....	69
Figura 3.17 – MEV da SA. ....	69
Figura 3.18 – Curva granulométrica da SA. ....	70
Figura 3.19 – Combinações de curvas de compactação.. ....	72
Figura 3.20 – Curvas granulométricas dos materiais utilizados e cimento Portland CPIV.....	72
Figura 3.21 – Curvas de compactação.....	73
Figura 3.22 – Equipamento e molde utilizados na moldagem.....	74
Figura 4.1 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo.....	76
Figura 4.2 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo.....	76

Figura 4.3 – Rigidez do solo com 10% de substituição.....	78
Figura 4.4 – Rigidez do solo com 20% de substituição.....	78
Figura 4.5 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ )... ..	80
Figura 4.6 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ ).....	81
Figura 4.7 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ )... ..	82
Figura 4.8 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo.....	83
Figura 4.9 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo.....	83
Figura 4.10 – Rigidez do solo com 10% de substituição... ..	44
Figura 4.11 – Rigidez do solo com 20% de substituição... ..	84
Figura 4.12 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ )... ..	86
Figura 4.13 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ )... ..	86
Figura 4.14 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ )... ..	87
Figura 4.15 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo... ..	88
Figura 4.16 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo.. ..	88
Figura 4.17 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo.. ..	89
Figura 4.19 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ).....	91
Figura 4.20 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ ).....	91
Figura 4.21 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ ).....	92

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA

Tendo em vista os impactos ambientais causados na extração e produção do cimento Portland, o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis se faz necessário.

Segundo Longhi (2015), o setor cimenteiro é conhecido por ser um dos mais importantes da indústria de construção, sendo o cimento no Brasil um dos materiais mais representativos perante seu consumo per capita, com 353kg/ano (SNIC, 2013), além disso é o constituinte com maior custo econômico e ambiental associado à produção de concreto, o qual representa 25Gt e corresponde ao consumo de 3,8t por habitante ao ano no mundo (IEA, 2009).

A reciclagem de resíduos pela indústria da construção civil vem se consolidando como uma prática importante para a sustentabilidade, seja atenuando o impacto ambiental gerado pelo setor, reduzindo custos com matérias-primas naturais ou ainda evitando o custo tanto do descarte pelas construtoras como o custo das prefeituras para remoção de depósitos clandestinos (ANGULO; ZORDAN; JOHN, 2001).

Os materiais geopoliméricos vêm sendo estudados para aplicação em diversas áreas; porém, ainda faltam muitos esclarecimentos e pesquisas referentes à S/I de resíduos tóxicos. O processo de obtenção de geopolímeros é extremamente adaptável, podendo utilizar muitas fontes de matérias-primas sólidas, inclusive resíduos industriais, desde que possuam aluminossilicatos na sua composição microestrutural. Com esta técnica, podem obter-se produtos com resistência mecânica notável, elevada resistência química ou durabilidade, em especial em meio ácido, e com a capacidade de encapsular espécies perigosas, por confinamento na matriz geopolimérica (MENDONÇA, 2007; BOCA SANTA, 2016).

Segundo DUXSON et al. (2007) algumas propriedades benéficas que os materiais alcali-ativados apresentam são:

- Resistência à flexão e compressão, tanto no início quanto no final;
- Resistência a altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico;
- Estabilidade sob ataque químico (incluindo ácido);

- Estabilidade dimensional em serviço;
- Forte adesão a superfícies metálicas e não metálicas;
- Passivação efetiva do aço de reforço;
- Baixa permeabilidade a fluidos e íons cloreto;
- Baixo custo;
- Beneficiamento e/ou valorização de resíduos industriais;
- Baixa emissão de CO<sub>2</sub>.

Sendo este material versátil, sua aplicação se mostrar promissor como substituto ao cimento Portland e sua aplicabilidade vem sendo executada para fins de pavimentação, paredes isolantes, concreto para ambientes agressivos, dentre outros.

## **1.2. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA**

O solo natural geralmente não cumpre os requisitos necessários para sua utilização. Estabilizá-lo significa modificar suas características naturais através de processos químicos, físicos ou mecânicos, tornando-o capaz de resistir a esforços induzidos por cargas adicionadas e naturais, agregando estabilidade e durabilidade.

O melhoramento químico, geralmente executado com cimento Portland, adiciona ligantes nos pontos de contato dos grãos, gerando aumento da massa, melhor acondicionamento das partículas e diminuição do índice de vazios. Entretanto, é de conhecimento comum que a produção de cimento gera grande emissão de gases de efeito estufa, alta demanda energética e depende de extração mineral. Adicionado a isso existe o nicho da na construção civil que utiliza resíduos oriundos de outros processos produtivos que, tais como, resíduos industriais e agroindustriais, que apresentam em sua composição elevados teores de silicatos e/ou aluminatos, sendo estes classificados em sua maioria como pozolanas, e que ao serem adicionados ao cimento melhoram as propriedades mecânicas e de durabilidade.

Ao ocorrer o processo de hidratação do cimento a cal presente no sistema é liberada e reage com esses materiais (pozolanas), formando assim produtos de hidratação secundários. Desta forma, este trabalho considerou não utilizar o cimento Portland como material ligante e sim a interação direta entre a pozolana e cal, através do sistema de álcali ativação para produzir a cimentação.

A introdução desses resíduos como agentes estabilizantes ao solo mostra-se promissor, uma vez que outras pesquisas, a nível global, já apresentam a incorporação dos mesmos. Dessa forma este trabalho apresenta-se como uma ferramenta para entender o comportamento da cimentação da areia através de sistemas ligantes álcali-ativados.

### **1.3. OBJETIVOS**

O objetivo principal desta pesquisa é estudar o comportamento de uma areia cimentada a partir de sistemas ligantes álcali-ativado.

Para que o objetivo principal fosse alcançado foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir misturas com diferentes tipos de fonte de sílica;
- Utilizar como critério de reação a razão molar  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ;
- Estudar o comportamento mecânicos dessas misturas através dos ensaios de compressão simples e rigidez a pequenas deformações;
- Estudar a microestrutura formada nas misturas através do conhecimento inicial das propriedades físico-química dos materiais e posterior realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

### **1.4. ESTRUTURA DA PESQUISA**

Esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos, conforme apresentado abaixo:

- a) O capítulo 1 apresenta uma introdução, onde são apresentadas a importância e justificativa da pesquisa, se define os objetivos geral e específico a serem atingidos, bem como apresenta a estrutura que o trabalho está organizado;
- b) No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica acerca dos aspectos relevantes à ativação alcalina e conseqüentemente a cimentação de areia. E apresenta ao leitor uma visão geral sobre o tema, os materiais utilizados nesta pesquisa, ressaltando as características comportamentais típicas dos mesmos para estabilização de solos e os fatores que exercem influência sobre tais características;
- c) No capítulo 3 é abordado de forma detalhada o programa experimental desenvolvido, apresentando as variáveis, os fatores fixos, os materiais e métodos utilizados;

- d) No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos no programa experimental e uma discussão detalhada, considerando resultados encontrados na literatura;
- e) O capítulo 5 expõe as conclusões, considerações finais deste estudo e sugestões para futuras pesquisas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre ativação alcalina, cimentação da areia e todos os fatores intervenientes ao seu comportamento.

### 2.1. ATIVAÇÃO ALCALINA

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente, ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis), como as pozolanas, em um material compacto e cimentante. É uma técnica redescoberta, pois julga-se que na antiguidade (Império Romano, Fenício, Grego e Egípcio) tenha sido utilizada. Baseia-se na reação química de aluminossilicatos em meio fortemente alcalino, formando ligações poliméricas com monómeros do tipo Si-O-Al-Oe/ou compostos à base de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), consoante exista ou não óxido de cálcio (PALOMO, GRUTZECK & BLANCO, 1999; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; MENDONÇA, 2007).

O primeiro uso moderno da combinação de um álcali com um aluminossilicato para formar um aglutinante cimentante remonta ao início de 1900, quando Kuhl (1908) relatou e patenteou seus estudos sobre misturas de BFS<sup>1</sup> e componentes alcalinos (PROVIS & BERNAL, 2014).

Em um estudo realizado por Pacheco-Torgal (2008) apresenta-se a evolução de estudos sobre a ativação alcalina, onde o referido autor ressalta a importância do trabalho desenvolvido por Purdon (1940) para a difusão da temática ativação alcalina. Purdon (1940) criou um sistema de álcali-ativação utilizando escória de alto forno e hidróxido de sódio e a partir do comportamento dessa mistura, descreveu que o processo de reação entre os materiais era desenvolvido em duas etapas, sendo essas, (I) a liberação de aluminossilicato e hidróxido de cálcio, e (II) a formação de hidratos de sílica e alumina, bem como a regeneração da solução alcalina. Segundo, Provis & Bernal (2014), Purdon comercializou esses materiais na Bélgica na década de 1950, incluindo a construção de vários edifícios que ainda permanecem estáveis há mais de 60 anos depois.

---

<sup>1</sup>Escória de alto-forno (BFS): produto à base de silicato de cálcio removido do topo do ferro fundido durante sua extração do minério em um alto-forno; geralmente rapidamente resfriado para um estado vítreo e terra para uso em materiais de construção (PROVIS & BERNAL, 2014).

Em meados de 1950, o pesquisador Vitor Glukhovski foi um dos primeiros a relatar que os ligantes presentes em construções da Roma antiga e em construções egípcias eram compostos de aluminossilicatos de cálcio (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007). Caracterizando amostras de cimentos antigos pelas técnicas de difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica, o pesquisador detectou fases cristalinas de géis de silicatos cálcicos semelhantes aos cimentos modernos. Outro aspecto observado nas amostras dos ligantes antigos foi a elevada resistência, pois mesmo após muitos anos ainda permaneciam viáveis e sem necessitar de reformas constantes como acontece com cimentos do tipo Portland (BOCA SANTA, 2016).

Entretanto, o pesquisador francês Davidovits foi o principal responsável por um aumento exponencial de pesquisas acerca dos geopolímeros quando, em 1972, na sequência de vários incêndios catastróficos ocorridos na França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, ele começou a investigar novos materiais resistentes ao calor. Davidovits, juntamente com um grupo de pesquisadores, objetivaram desenvolver materiais inorgânicos não inflamáveis e resistentes ao fogo, chegando a um material sílico-aluminoso ativado alcalinamente, denominando pelo pesquisador de Geopolímero (SEVERO ET AL., 2013).

De forma errônea, muitos autores utilizam ativação alcalina e Geopolímero como sinônimos, no entanto diversos trabalhos, como Duxson et al. (2007) e Torgal (2009), abordam os dois termos de forma separada por se tratarem de materiais diferentes, e tentam distingui-los. Diante dos diversos debates Provis (2014) através de relatório do Comitê Técnico da RILEM TC 224-AAM, definiu:

“Os materiais álcali-ativados como um conjunto mais amplo, que engloba qualquer sistema ligante oriundo de uma reação entre uma fonte de metal alcalino (sólido ou dissolvido) com uma fonte de silicato sólido (precursor). Este último pode ser desde um silicato de cálcio até aluminossilicatos como cinza volante ou escória de alto forno. A fonte alcalina do sistema pode incluir hidróxidos alcalinos, carbonatos e sulfatos ou, ainda, qualquer substância solúvel que possa fornecer cátions de metais alcalinos, aumentar o pH da mistura reacional e acelerar a dissolução do precursor. Já os geopolímeros são definidos pelo relatório como um subconjunto da álcali-ativação, em que o material precursor é quase que exclusivamente um aluminossilicato. Outra diferença abordada é que as matérias-primas

do Geopolímero devem possuir um reduzido teor de cálcio. Dessa forma, nos geopolímeros não há a formação de cadeias características de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e sim estruturas de rede pseudo-zeolítica”.

Outra definição mais sucinta foi proposta por Provis & Bernal (2014):

- Material álcali-ativado é material formado pela reação entre um precursor de aluminossilicato e um ativador alcalino, com propriedades comparáveis àquelas de uma pasta de cimento;
- Geopolímero é um material ligante ativado por álcali contendo pouco ou nenhum cálcio; muitas vezes derivado de um metacaulim ou de cinzas volantes como precursor.

De acordo com Macioski (2017), a palavra Geopolímero é tratada de forma mais categórica por Davidovits que detém patentes de materiais geopoliméricos registradas na década de 70 (DAVIDOVITS, 1982), bem como artigos explicando as etapas que envolvem a reação (DAVIDOVITS, 1982, DAVIDOVITS 1994a).

A geopolimerização ou álcali-ativação pode ser uma forma viável para processar e valorizar resíduos industriais da família dos aluminossilicatos. Com esta técnica, podem obter-se produtos com resistência mecânica notável, elevada resistência química ou durabilidade, em especial em meio ácido, e com a capacidade de encapsular espécies perigosas, por confinamento na matriz geopolimérica (MENDONÇA, 2007).

Uma das características mais proeminentes da tecnologia de ativação alcalina é que tanto materiais naturais (como argila ou feldspatos) quanto subprodutos industriais (como escória, cinza volante e lodo de papel) podem ser usados como matérias – primas (GARCIA-LODEIRO ET AL., 2015). E por apresentar uma versatilidade muito grande quanto a sua composição química e amorficidade, diferentes pesquisas vem sendo desenvolvidas utilizando, não apenas os materiais citados pela autora, mas diferentes tipos de resíduos. Dessa forma, a reinserção de resíduos de diferentes naturezas, tais como os industriais, agroindustriais, minerais, de construção e demolição, ganham uma nova perspectiva não sendo tratados como adições a matriz cimentícia, mas sim, como a matéria-prima principal no sistema de cimentação.

Segundo DUXSON et al. (2007) algumas propriedades benéficas que os materiais álcali-ativados apresentam são:

- Resistência à flexão e compressão, tanto no início quanto no final;
- Resistência a altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico;
- Estabilidade sob ataque químico (incluindo ácido);
- Estabilidade dimensional em serviço;
- Forte adesão a superfícies metálicas e não metálicas;
- Passivação efetiva do aço de reforço;
- Baixa permeabilidade aos fluidos e íons cloreto;
- Baixo custo;
- Beneficiamento e/ou valorização de resíduos industriais;
- Baixa emissão de CO<sub>2</sub>.

De forma geral, o material álcali-ativado é composto por um precursor à base de silicatos ou aluminossilicatos na forma pó e por um ativador alcalino, sendo este na forma de solução aquosa ou em pó, que proporciona ao meio um elevado pH.

Alguns autores, tais como Palomo, Grutzeck e Blanco (1999), Pacheco-Torgal et al. (2014) e Garcia-Lodeiro et al. (2015), dividem os materiais álcali-ativados em dois grupos, sendo estes, alto cálcio que utiliza precursores cuja composição química apresenta SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e rico em CaO. E o de baixo cálcio, sendo este o inverso, com baixos teores de CaO, onde o padrão de ativação é diferente para cada um e vai depender de alguns fatores que serão apresentados nos tópicos seguintes.

Macioski (2017) descreveu em seu trabalho dois principais tipos de reação e seus mecanismos de formação de estruturas com base nos critérios propostos por alguns autores, sendo estes:

- Sistema Alto Cálcio

Neste modelo materiais ricos em cálcio e silício, tais como escória de alto-forno (SiO<sub>2</sub>+CaO > 70%) são ativados sob condições alcalinas moderadas. Neste caso, o produto de reação principal é um gel C-A-S-H (silico-aluminato de cálcio hidratado) semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, o qual absorve o alumínio em sua estrutura (PACHECO-TORGAL ET AL., 2014; GARCIA-LODEIRO ET AL., 2015).

- Sistema Baixo Cálcio

Neste modelo os materiais ativados contêm principalmente alumínio e silício. Os materiais utilizados neste segundo processo de ativação alcalina, tais como metacaulim e cinzas volantes, têm baixo teor de CaO. Neste caso, são necessárias condições de trabalho mais agressivas para iniciar a reação (meios altamente alcalinos e temperaturas de cura de 60 a 200 °C). Para este caso, a principal reação do produto formado é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N-A-S-H (hidrato de aluminossilicato alcalino) que pode ser considerado como um precursor de uma estrutura zeólita. Alguns autores consideram que este gel também pode ser chamado de Geopolímero ou polímero inorgânico (DAVIDOVITS, 1994b; PINTO, A. T., 2006; PROVIS, 2014).

A aplicabilidade de materiais álcali-ativados ou geopoliméricos vem sendo utilizada nas mais diferentes áreas da construção civil, tais como produção de concretos, argamassas, pastas, pavimentação e melhoramento da camada de solo para fundações.

Nas décadas de 80 e 90, os novos ligantes minerais propostos por Davidovits passaram por uma etapa de testes pilotos chegando à escala industrial de produção e nomeados como “*Pyramente Cements*” nos Estados Unidos, “*Trolit Binders*” na Alemanha e “*Geopolymite Binders*” na França (DAVIDOVITS, 1991). Atualmente em vários locais do mundo essa tecnologia é comercializada com diferentes marcas, tendo para cada local, materiais e dosagens específicas. No Brasil, esta comercialização é realizada pela empresa Geo-Pol, o qual é comercializado na forma de bi-componente, possuindo um ativador e um precursor (LONGHI, 2015).

No aeroporto de *Wellcamp* utilizou mais de 30.000 metros cúbicos de concreto geopolimérico de menor teor de carbono, a Figura 1.1 apresenta pista doo aeroporto onde foi aplicado esse material. Já a Figura 1.2 apresenta um concreto álcali ativado *E-Crete* utilizado na Austrália.

Ainda segundo DAVIDOVITS (2002), o concreto geopolimérico também é utilizado em aplicações de infraestrutura e reparação de rodovias. Um exemplo foi a aplicação do cimento *Pyrament*® nos aeroportos militares temporários da Arábia Saudita durante a guerra do Golfo em 1991.

Figura 2.1 – Aeroporto *Brisbane West Wellcamp* na Austrália.



Fonte: <http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>. Provis & Bernal (2014), apresentam exemplos de projeto de construção civil na Austrália, onde foram utilizados o concreto *E-Crete* (álcali-ativado).

Figura 2.2- Uso do concreto álcali ativado *E-Crete* na Austrália.



(a) Uma planta de habitação; (b) Painéis externos pré-fabricados; (c) Uma calçada moldada no local; (d) Uma parede de retenção em torno de uma ponte rodoviária

Fonte: Provis & Bernal (2014).

## 2.1.1. Materiais

### 2.1.1.1. Ativadores

Neste tópico serão apresentados os tipos de ativadores utilizados na álcali-ativação e suas respectivas classificações, porém como neste trabalho foi utilizado apenas um tipo de ativador alcalino, sendo este o hidróxido de cálcio, oriundo da cal de carbureto, se dará ênfase a este material.

Conforme citado por Garcia-Lodeiro et al.(2015), o ativador utilizado no sistema de álcali-ativação depende do tipo de material a ser ativado, no entanto os ativadores mais comuns encontrados na bibliografia são os silicatos de sódio e potássio, os hidróxidos de sódio, de cálcio e de potássio, e alguns carbonatos e sulfatos. Os ativadores podem ser classificados em dois tipos: sendo estes (i) ativadores simples constituídos de base alcalina (hidróxidos de Na, Ca ou K) e (ii) ativadores compostos são formados por soluções combinadas de hidróxido com o silicato.

A diferença entre estes dois ativadores é que o primeiro não adiciona sílica ao sistema, enquanto o segundo tem essa concentração elevada. Os ativadores a base de silicato promovem uma aceleração na reação geopolimérica, pelo fato da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato favorece o processo de polimerização, levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica (CRIADO ET AL., 2005; WENG ET AL., 2007).

A seguir serão discutidas algumas características dos principais ativadores utilizados de acordo com a bibliografia:

#### a) O uso de Hidróxido de Sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio é produzido a partir da eletrólise aquosa do cloreto de sódio. O uso de NaOH como ativador na síntese de geopolímeros, tanto de precursores de cinzas volantes quanto de precursores de metacaulim é bastante difundido devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e baixa viscosidade. No entanto, a natureza altamente corrosiva do NaOH concentrado ou de qualquer outro hidróxido alcalino significa que seria necessário um equipamento de processamento muito especializado para produzir uma grande quantidade (PROVIS & DEVENTER, 2009). Outro problema associado a este ativador está relacionado a formação de eflorescência devido à baixa

reatividade antes do endurecimento, o que leva a formação de uma solução rica em álcalis (PROVIS & BERNAL, 2014).

b) O uso do Hidróxido de Potássio (KOH)

A solubilidade de KOH a 25 °C é de aproximadamente 21m, e isso não diminui drasticamente o decréscimo da temperatura (Pickering, 1893). O diagrama de fases também é muito simples do que o sistema NaOH-H<sub>2</sub>O, sem o conjunto complexo de fases de hidrato. Portanto, é improvável que a precipitação de soluções ativadoras de hidróxido de potássio seja problemática sob quaisquer condições realistas de processamento de geopolímeros. Sabe-se também que a formação de zeólitos ocorre em geopolímeros ativados com KOH, análogo aos que contém NaOH. No entanto, a cristalização é menos rápida em geopolímeros de KOH/metacaulim em comparação com o sistema NaOH/metacaulim (Duxson et al., 2007), e muito significativamente suprimida em sistemas KOH/cinzas volantes em comparação com NaOH/cinzas volantes (Fernández-Jiménez et al., 2006). A carbonatação de geopolímeros ativados por KOH também é um problema potencial (Fernández-Jiménez et al., 2006), embora isso não tenha sido analisado detalhadamente pela literatura (PROVIS & BERNAL, 2014).

c) O uso do Silicato de Sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)

O silicato de sódio é a combinação de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O, sendo altamente solúvel em água quando originalmente no estado sólido. Representado quimicamente pela equação Na<sub>2</sub>OSiO<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O, onde a relação molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O é denominada módulo de sílica. Este módulo pode variar conforme as características necessárias para a composição de um determinado material. Quanto maior for o valor do pH da mistura, maior será sua viscosidade, sendo este comportamento se obtém a partir de proporcionamento com relações menores (LONGHI, 2015).

a) O uso do Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>)

A utilização do Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) para proporcionar cimentação, retoma a dois contextos na história dos materiais, o primeiro baseado nas edificações históricas que utilizavam ligantes a base de cal e a segunda está relacionada ao uso de adições pozolânicas a matriz cimentícia que durante o processo de hidratação do cimento a cal

que era liberada do cimento, reagia com pozolana, formando produtos secundários de hidratação.

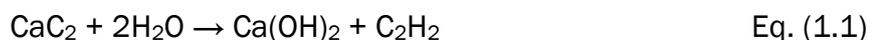
Segundo Davidovits (1999), apoiando-se na célebre obra de *Vitrúvio "De Architectura"* (Séc. I, DC), os ligantes à base de cal, que envolviam a conhecida reação com o CO<sub>2</sub> atmosférico no seu processo de endurecimento (carbonatação), eram utilizados na construção de edifícios e fundações de várias obras para o povo, enquanto que nas "obras de arte" os arquitetos romanos empregavam materiais mais nobres e de melhor comportamento: a *testa*, uma argila caulínica calcinada, e o *carbunculus*, um tufo vulcânico alcalino de natureza aluminossilicatada. Estes dois produtos eram associados à cal apagada (hidróxido de cálcio), que reagindo com eles dava lugar a materiais estáveis constituídos essencialmente por fases hidratadas de silicato cálcico (C-S-H).

A presença de óxidos alcalino-terrosos, cálcio e magnésio, resulta de as cinzas vulcânicas serem combinadas com cal viva ou óxido de magnésio (resultante da calcinação da dolomita). Estes óxidos, em contato com a água, hidratam, passando à fase de hidróxidos que possuem marcado caráter alcalino. Então, a reação de ativação alcalina é processada entre o agente alcalino e as cinzas vulcânicas, muito reativas e constituídas por aluminossilicatos e óxidos alcalino-terrosos (PINTO, 2006).

Sabe-se que a reação oriunda da interação entre a cal e a pozolana é denominada de reação pozolânica e para que esta reação ocorra é necessário que haja um proporcionamento dos materiais. Dessa forma, entende-se que para que ocorra um melhor aproveitamento do potencial das pozolanas, através dessa interação, é necessário utilizar os conceitos da álcali-ativação, proporcionando não somente uma base alcalina para que ocorra a reação, mas tentando garantir que o produto em estado endurecido apresente propriedades mecânica e de durabilidade equivalentes à materiais convencionais.

No Brasil alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando como metodologia a álcali-ativação da pozolana com a cal, sendo estes Gomes et al. (2007), Hoppe Filho (2008), Murta (2009), Medina (2011) e Macioski (2017).

A cal utilizada como ativador neste trabalho é a cal de carbureto, também chamada de borra de carbureto. Trata-se de um resíduo industrial obtido através da reação (Equação 1.1) química do carbeto de cálcio com água na produção do gás acetileno.



A produção mundial de acetileno está em cerca de 500 mil toneladas métricas por ano, gerando em torno de 1.423 mil toneladas de cal de carbureto. No Brasil a capacidade de produção é de aproximadamente 12 mil toneladas ao ano, desta forma gera-se cerca de 6 mil toneladas de cal de carbureto (DU ET AL., 2011; MARKET RESEARCH STORE, 2015; HORPIBILSUK ET AL., 2015; EIGA, 2017).

Segundo *European Industrial Gases Association Aisbl* (2017), a maioria das plantas produtoras de gás acetileno utilizam tanques para armazenamento da cal de carbureto, onde a água clarificada é reciclada através de seu bombeamento para o gerador de acetileno, tornando a pasta de cal de carbureto mais concentrada em matéria seca (de 25 a 30%) facilitando sua recuperação.

A cal de carbureto apresenta excelente condição de uso para aplicação em diferentes áreas como a construção civil, através da incorporação em argamassas e produção de concretos convencionais, na remediação de solos contaminados e estabilização de solos. Essa condição se deve a sua composição química, por apresentar cerca de 70 a 90% de hidróxido de cálcio disponível, bem como sua viabilidade econômica.

Estudos realizados no Brasil por Cardoso et al., (2009) e Sandanha et al., (2018) analisaram a composição química da cal de carbureto e da cal hidratada comercializada, os referidos autores identificaram que os resultados entre as cales são equivalentes. Outros resultados de análise química da cal de carbureto foram realizados em países como Tailândia, China e Canadá, e ao se comparar com os resultados obtidos por estudos no Brasil é possível concluir que, em termos químicos, a cal de carbureto detém de potencial técnico e sustentável. Além disso, Saldanha et al. (2018) ressalta que a utilização deste resíduo pode reduzir significativamente o impacto ambiental negativo causado pelo descarte de cal de carbureto como resíduo em aterros sanitários e, ao mesmo tempo, conservar o recurso natural de calcário, que de outra forma é explorado pela indústria de cal pelos procedimentos mais poluentes.

### 2.1.1.2. Precusores

Assim como no t3pico anterior, neste t3pico ser3 apresentada uma breve revis3o sobre os precusores utilizados no processo de 3lcali-ativa33o e se dar3 3nfase aos materiais utilizados neste trabalho.

Com a dissemina33o da tem3tica ativa33o alcalina, muitas pesquisas foram desenvolvidas utilizando novos materiais como precusores, n3o somente, os materiais consolidados como esc3ria de alto forno, cinza volante e argilas calcinadas.

Pacheco-Torgal & Jalali (2009) apresentam diversos estudos desenvolvidos entre o per3odo dos anos 1985 a 2002, onde os autores utilizaram diferentes precusores, sendo estes:

- a) Argilas cauliniticas (Davidovits e Sawyer, 1985; Davidovits, 1989; Rahier et al., 1996; Rahier et al., 1997; Barbosa et al., 2000);
- b) Metacaulim (Davidovits, 1999; Barbosa et al., 2000; Alonso e Palomo, 2001, 2001a; Pinto, 2004);
- c) Cinzas volantes (Palomo et al., 1999; Fernandez-Jimenez e Palomo, 2005);
- d) Esc3rias de alto forno (Purdon, 1940; Wang e Scrivner, 1995; Fernandez-Jimenez et al., 1999; Adolf e Bazan, 2007);
- e) Mistura de cinzas e esc3rias (Puertas et al., 2000; Puertas e Fernandez-Jimenez, 2003);
- f) Mistura de cinzas e metacaulim (Swanepoel e Strydom, 2002);
- g) Mistura de esc3rias e metacaulim (Cheng e Chiu, 2003);
- h) Mistura de esc3rias e lamas vermelhas (Zhihua et al., 2002, 2003);
- i) Mistura de cinzas e materiais n3o calcinados como caulim e albita (Xuet al., 2002).

Em teoria qualquer material que apresente como fase predominante a s3lica e/ou alumina podem ser ativado alcalinamente, no entanto, 3 necess3rio que alguns par3metros sejam considerados na escolha dos mesmos, pois somente a composi33o qu3mica n3o garante reatividade. Alguns fatores s3o considerados como essenciais neste processo, sendo eles, o teor de material amorfo, superf3cie espec3fica, o teor de fase v3treia e o tamanho da part3cula.

Conforme citado anteriormente, os precursores mais utilizados em pesquisa sobre álcali-ativação são a escória de alto forno, argila calcinada e a cinza volante. Seus aspectos e particularidades são apresentados abaixo:

a) O uso de escória de alto forno

A escória de alto forno é um subproduto da produção do ferro gusa que é produzido em grande quantidade. No processamento do minério de ferro o óxido de ferro é reduzido pela reação do carbono do carvão, ao passo que a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se fixam com a cal e o óxido de magnésio do fundente, formando uma escória que sobrenada no banho e é extravasada a cada corrida. As escórias saem do forno a aproximadamente  $1700^\circ\text{C}$  e, conforme o resfriamento, será o resultado da composição mineralógica. Se for resfriada rapidamente o principal constituinte será vítreo, pois neste caso não há tempo para formação de cristais. Nesse caso, a energia é retida e a escória se torna termodinamicamente menos estável e potencialmente apta para produção de ligantes hidráulicos. No entanto, ao ser resfriada lentamente a composição é em grande parte cristalizada, podendo ser utilizada como agregado (BOCA SANTA, 2012; BRITO, 2018).

Provis & Daventer (2009), ressaltam a importância do tamanho das partículas da escória de alto forno, onde partículas acima de 20mm reagem lentamente, enquanto que as partículas abaixo de 2mm reagem completamente dentro de um período de 24 horas em sistemas álcali-ativados. Yang & Song, (2009), ao realizarem um estudo com a escória observaram que com a redução do tamanho das partículas houve um aumento na resistência à compressão.

b) O uso de cinza volante

No processo de queima do carvão mineral, basicamente dois resíduos são formados, um material leve, que se apresenta na forma de pó muito fino transportado pelos gases da combustão, denominado de cinza volante ou leve. O outro se apresenta de forma mais grosseira e não consegue ser transportado pelos gases, ficando assim depositado no fundo do forno, denominado de cinza pesada. Ambos materiais são constituídos predominantemente por óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sendo que os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ) são dependentes do tipo de carvão (LONGHI, 2015). As cinzas pesadas se diferem das cinzas volantes mesmo sendo geradas pela

mesma fonte (queimado carvão mineral), pois em termos de características e propriedades elas possuem grandes fragmentos, poucas partículas finas e também menor fase vítrea (SATHONSAOWAPHAK et al., 2009). Já a cinza volante apresenta um tamanho micrométrico de partícula, sendo que este pode variar de 1 a 150µm, na forma esférica e com elevada área superficial entre 250 e 600 m<sup>2</sup>/kg.

A maioria das cinzas volantes usadas como precursores se enquadra na classe F (baixo teor de cálcio) conforme definido pelo padrão ASTM C618 (2015), as cinzas volantes de classe C (alto teor de cálcio) são usadas com menos frequência em aglutinantes de geopolímeros devido ao ajuste muito rápido e disponibilidade menos abundante (PROVIS & DEVENTER, 2009).

Fernández-Jiménez et al., (2004), descreveram que durante o processo de reação da cinza volante com o ativador alcalino ocorre um processo de dissolução da Si e do Al, as moléculas são condensadas em um gel (polimerização) e com a alcalinidade ocorre a quebra da película protetora, dessa forma expondo as esfera na reação.

#### c) Argilas calcinadas

Vários pesquisadores utilizam argilas calcinadas como material precursor na produção dos geopolímeros. A argila mais utilizada é o caulim que, a partir de ativação térmica, forma o metacaulim. O metacaulim é um material pozolânico amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 e 850°C e moagem de argilas cauliníticas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (Cunha et al., 2010).

Martínez (2009) relata em seu trabalho que alguns fatores podem determinar o desempenho final do sistema baseado em metacaulim, foi identificado como as características físico-químicas, especialmente o teor de fases reativas e o tamanho das partículas, desempenham um papel importante no desenvolvimento de material resistente. Assim como as relações molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O são determinantes para o comportamento mecânico e as características microestruturais.

Além deste precursores novos materiais estão sendo utilizados na ativação alcalina, segundo Provis & Palomo (2015), os novos precursores utilizados são: sílico-magnésio, resíduos de mineração, cinza da casca de arroz, resíduo de óleo de palma, resíduo de vidro e resíduo cerâmico (construção e demolição).

Neste trabalho foram utilizados como precursores a cinza da casca de arroz, a sílica ativa e o resíduo da fibra de vidro moída. A seguir será apresentada uma breve revisão sobre esses precursores.

#### Cinza da Casca de Arroz – CCA

A cinza da casca de arroz é o material resultante da combustão da casca do arroz, usadas pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte de calorífica na geração de calor e vapor necessários no processo de secagem e parboilização dos grãos (DAL MOLIN, 2011).

A casca de arroz, por definição, é um revestimento protetor dos grãos formado durante o seu crescimento, apresentando baixa densidade e volume elevado. É um material fibroso cujos maiores constituintes são a celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). Para HOUSTON (1972) apud SILVA (2009), esses resíduos inorgânicos são constituídos por cerca de 95 a 98% de sílica na forma amorfa hidratada. Esta variação no percentual, bem como o teor e os tipos de impurezas presentes na casca de arroz ocorre em função da espécie da planta cultivada, fatores climáticos, condições e tipo de solo, sistema de cultivo e até mesmo quantidade de fertilizantes empregados (GERALDO, 2016).

Segundo Pode (2016) a produção de 1 tonelada de arroz resulta em aproximadamente 200 kg de casca, algo entre 80 e 110 kg de farelo, dependendo do grau de moagem, e de 680 a 730 kg de arroz branco. De 18 a 20% do peso da casca de arroz é convertido em cinza após a incineração. Esta é composta basicamente de sílica amorfa (80-95%), com traços de CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O.

A combustão controlada desse material remove a celulose e a lignina da casca de arroz, deixando a sílica com alta superfície específica e algumas impurezas em pequenas quantidades, tais como óxidos de potássio, magnésio, sódio, fósforo e alumínio (MEHTA & PITT, 1977 apud DAFICO, 2001).

Atualmente existem tecnologias de combustão controlada dessa cinza, através da queima em leito fluidizado que reduz o teor de carbono durante a combustão. A fluidização é uma tecnologia adequada para converter diversos resíduos agrícolas em energia, devido a suas vantagens inerentes de flexibilidade de combustível, baixas temperaturas e condições isotérmicas de operação. Trata-se de uma operação em que um sólido entra em contato com um líquido ou um gás, de tal forma que o conjunto adquire características similares às de fluidos, de modo que as taxas de transferência de massa e energia são elevadas (ARRESTO ET AL., 2002; RAMÍREZ, 2007).

A cinza de casca de arroz, quando processada adequadamente, se torna uma pozolana, produto sílico-aluminoso que, predominantemente na fase amorfa, se solubiliza em meio alcalino e reage em solução com CaO, resultando em silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Os C-S-H são o principal produto da hidratação do cimento Portland, entretanto sendo pozolanas materiais sílico-aluminosos, podem também ser formados aluminatos (SILVA, 2009).

Segundo Kim et al. (2014), ao avaliarem diferentes argamassas produzidas com a ativação alcalina da CCA em diferentes relações molares (7M, 8M, 9M e 10M) observaram que todas as argamassas produzidas com o material álcali-ativado apresentaram valores superiores de resistência à compressão quando comparados a argamassas produzidas com cimento Portland.

Em relação a microestrutura formada através da utilização da CCA, Cascaes (2016), observou que com a adição da CCA, microestrutura dos materiais que continham CCA em sua composição apresentaram uma maior densificação devido ao processo de polimerização do geopolímero, com a realização da espectroscopia eletrônica dispersiva (ESD) a referida autora identificou que os principais elementos presentes na estrutura cristalina formada foi o sódio (Na).

Atualmente, alguns estudos foram desenvolvidos utilizando a CCA como ativador alternativo na produção de geopolímeros, tais como, Kalapathy (2000), Foletto et al. (2006), Bernal et al. (2009), Longhi (2015) e Apolonio (2017).

Sílica Ativa – SA

A sílica ativa é um subproduto resultante do processo de obtenção do ferro-silício, insumo destinado em grande parte à produção de aços comuns, atuam como desoxidante e silício-metálico (insumo utilizado pelas indústrias de alumínio, química, na fabricação de silicone e eletrônica, na fabricação de semicondutores e células solares) (DAL MOLIN, 2011).

A sílica ativa é composta de partículas esféricas de sílica amorfa (vítrea) com cor variando de cinza claro ao cinza escuro dependendo do teor de carbono presente; o teor de  $\text{SiO}_2$  varia de 85% a 98%. A massa específica é cerca de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , a área específica gira em torno de  $20.000 \text{ m}^2/\text{kg}$  (cerca de 100x menor que a do cimento) e o diâmetro médio das partículas é de  $0,10 \text{ }\mu\text{m}$  ( $0,03 \text{ }\mu\text{m}$  a  $0,30 \text{ }\mu\text{m}$ ) (Trindade, 2015).

Trata-se de um material pozzolânico muito reativo devido a sua finura extrema e ao alto teor de óxido de silício amorfo. As vantagens do uso de sílica ativa consistem na alta resistência à compressão, no aumento da resistência à flexão e no módulo de elasticidade, e na baixa permeabilidade aumentando sua resistência aos ataques químicos (SIDDIQUE, 2011).

O conhecimento da sílica ativa em matrizes é amplamente discutido pela comunidade científica, no entanto, para a produção de materiais álcali-ativados a sílica ativa tem atuado apenas como ativador sólido misturado ao precursor sólido.

Zivica (2003) utilizou a sílica ativa como ativador em formato de pó para a produção de argamassas geopoliméricas a base de escória de alto-forno, cimento Portland e resíduo de vidro. O referido autor obteve os melhores resultados para misturas que continham até 70% de sílica ativa.

#### Resíduo da Fibra de Vidro Moída - RFVM

Conforme citado por Provis & Palomo (2015), pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando o resíduo de vidro para a produção de geopolímeros. Este material residual é rico em sílica, alumina e cálcio e, se moído a um pó fino, pode potencialmente ser usado como material cimentício suplementar ou como um precursor para a produção de geopolímero (RASHIDIAN-DEZFOULI & RANGARAJU, 2017).

A cada ano, uma grande quantidade de fibra de vidro é produzida em todo o mundo para uso em várias aplicações. No entanto, esse processo gera centenas de milhares de toneladas de fibra de vidro residual. Tem sido relatado que, nos EUA, são gerados cerca

de 250.000 a 500.000 toneladas, devido a requisitos rigorosos na qualidade da fibra de vidro. Além disso, os rigorosos requisitos químicos de sua produção tornam difícil a reciclagem e retorno à produção (RANGARAJU & RASHIDIAN-DEZFOULI, 2016; 2017).

Rashidian-Dezfouli & Rangaraju (2017), desenvolveram geopolímeros utilizando como precursores o resíduo de fibra de vidro moída e a cinza volante ativados com solução de hidróxidos de sódio (NaOH), os referidos autores obtiveram resultados à compressão superiores aos geopolímeros de cinza volante com uma diferença de 65MPa em corpos de prova cúbicos curados a 3 dias.

### 2.1.1.3. Reatividade Pozolânica

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), pozolanas são materiais silicosos ou silico-aluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes.

A referida norma divide as pozolanas em dois grupos e com as seguintes definições:

- Pozolanas naturais: são materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (teor de  $\text{SiO}_2$  superior a 65%) ou de origem sedimentar, com atividade pozolânica;
- Pozolanas artificiais: são materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais, com atividade pozolânica.

Além dessa divisão, a NBR 12653 (ABNT, 2014), ainda subdivide as pozolanas artificiais em três subgrupos, sendo estes:

- Argilas calcinadas: são materiais provenientes da calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500°C a 900°C, com atividade pozolânica;
- Cinzas volantes: são resíduos da combustão do carvão mineral pulverizado ou granulado, com atividade pozolânica;

- Outros materiais: são os materiais que não foram contemplados nas definições superiores, mas que apresentam atividade pozolânica, como por exemplo, escória siderúrgica, cinzas de resíduos agrícolas (casca de arroz) e rejeito mineral.

Para fins normativos e comerciais a NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica as pozolanas em N, C e E (ver Tabela 2.1), onde cada classe deverá apresentar conformidade com as características físico-químicas determinadas pela mesma.

Tabela 2.1 – Classificação pozolanas.

Classificação	Tipo de pozolanas
N	Pozolanas naturais e artificiais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, chertossilicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.
C	Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoeletricas.
E	Quaisquer pozolanas que obedeça aos requisitos normativos.

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014)

Os materiais pozolânicos apresentam composição química variada, porém os principais constituintes que caracterizam uma pozolana são os teores de alumina e/ou sílica. Segundo Massazza (1993), o percentual de SiO<sub>2</sub> presente nas fases ativas é um dos principais fatores que influenciam no potencial pozolânico de um material. O percentual de sílica está relacionado com a cal consumida e pode variar entre 45% a 85%. O autor salienta que o papel desempenhado por outros compostos, como a alumina, ao longo do tempo de conclusão da reação pozolânica não devem ser negligenciados.

Para definir os parâmetros químicos para utilização de uma pozolana, a NBR 12653 (ABNT, 2014) determina os seguintes requisitos, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Requisitos normativos.

Propriedades	Classe do material pozolânico			Método de ensaio
	N	C	E	
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥70	≥70	≥70	ABNT NBR NM 22
SO <sub>3</sub>	≤4	≤5	≤5	ABNT NBR NM 16
Teor de umidade	≤3	≤3	≤3	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	≤10	≤6	≤6	ABNT NBR NM 18
Álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O	≤1,5	≤1,5	≤1,5	ABNT NBR NM 25

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014).

De forma resumida as reações pozolânicas que são as reações químicas oriundas da interação pozolana – cal ocorre da seguinte forma:

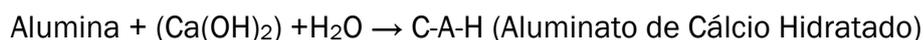
### **Pozolana + Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) + Água → Compostos Hidratados**

Os compostos hidratados que são formados dependem da composição química da pozolana, onde para cada composição uma classe de produtos é formada, isso ocorre da seguinte forma:

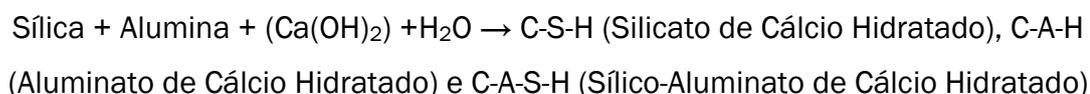
- Pozolana composta por Sílica (SiO<sub>2</sub>)



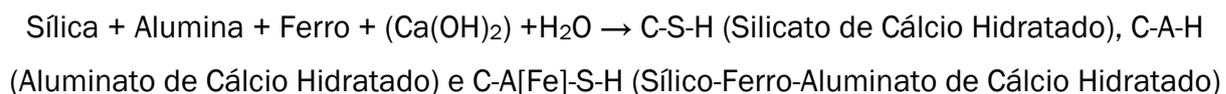
- Pozolana composta por Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



- Pozolana composta por Sílica (SiO<sub>2</sub>) e Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



- Pozolana composta por Sílica (SiO<sub>2</sub>), Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Óxido de Ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Massazza (1993) define dois parâmetros para que ocorra a reação pozolânica sendo estes, a quantidade máxima de cal que uma pozolana pode combinar para reagir e a velocidade de reação, onde a quantidade de cal do sistema dependerá dos seguintes fatores: a natureza das fases ativas das pozolanas, o teor de pozolana do sistema, o teor de sílica e a relação cal. E a velocidade de reação dependerá da superfície específica da pozolana e a temperatura de cura.

Pode-se citar que as principais características físicas das pozolanas são a finura, morfologia e a superfície específica. A NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece que a finura da pozolana de todas as classes apresente menos de 20% de material retido na peneira 45µm, em relação à superfície específica esta característica está relacionada a reatividade

da pozolana, quanto maior a superfície específica, maior será sua reatividade. Por fim, a morfologia juntamente com a finura está relacionada ao efeito físico (fíler ou microfíler) que a pozolana fornece ao sistema no decorrer do seu processo de hidratação, onde ocorre um aumento da densidade da mistura devido ao preenchimento de vazios pelas suas partículas. A Tabela 2.3 apresenta os requisitos físicos que a NBR 12653 (ABNT, 2014).

Tabela 2.3 – Requisitos físicos.

Propriedades	Classe do material pozolânico			Método de ensaio
	N	C	E	
Material retido na peneira 45µm.	<20%	<20%	<20%	ABNT NBR 15894
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle.	≥90%	≥90%	≥90%	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥6 MPa	≥6 MPa	≥6 MPa	ABNT NBR 5751

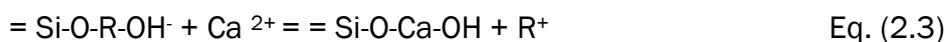
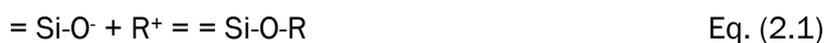
Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014).

## 2.1.2. Mecanismo de Reação

### 2.1.2.1. Alto Cálcio (Na,K)<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Segundo Macioski (2017), o sistema alto cálcio ocorre em uma solução com baixa ou média alcalinidade e produz principalmente estruturas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além de alguns compostos ferro-aluminosos.

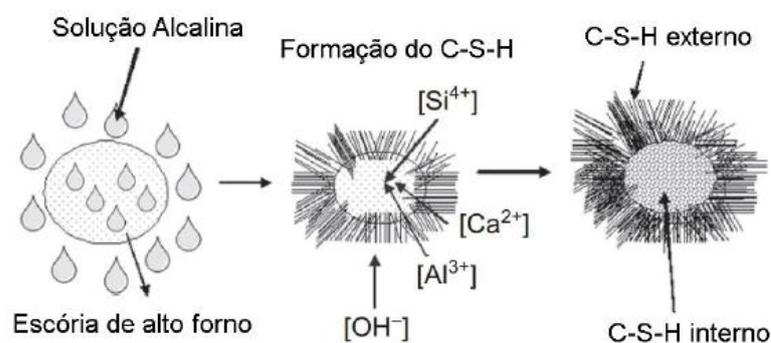
O modelo de reação de sistemas alto cálcio foi proposto por Glukhovsky e Krivenko (Glukhovsky, 1967, 1994; Krivenko, 1994) ao qual se explica a ativação alcalina de materiais ricos em sílica e cal de acordo com as seguintes Equações:



Onde o cátion alcalino ( $R^+$ ) trabalha como um catalisador durante as fases iniciais de hidratação via troca catiônica com os íons  $Ca^{2+}$ . Esses mesmos autores acreditam que à medida que as reações avançam, os cátions alcalinos são absorvidos pela estrutura.

Fernández-Jiménez (2000) e Fernández-Jiménez et al., (2003) relataram que a natureza do ânion na solução também desempenha um papel fundamental na ativação, especialmente em idades precoces e em particular no que diz respeito ao ajuste da pasta. A Figura 2.3 apresenta um dos modelos que descreve o mecanismo de reação (baseado em um modelo proposto por Glasser em 1990).

Figura 2.3 – Mecanismo de reação.



Fonte: Pacheco-Torgal et al. (2014), Adaptado.

Conforme citado anteriormente o principal produto da reação é o gel C-S-H semelhante ao do cimento Portland. No entanto, a estequiometria do C-S-H formado na álcali-ativação vai depender da composição dos materiais, da concentração do ativador, condições de cura, etc.

Segundo Garcia-Lodeiro et al. (2015), de modo geral, a natureza e a composição dos produtos de reação que se formam durante a ativação alcalina de materiais estão entre os aspectos mais controversos deste campo de pesquisa e as áreas que mais necessitam de estudo contínuo. Não obstante, a maioria dos autores concorda com as seguintes afirmações:

- O principal produto de hidratação é um hidrato de silicato de cálcio com alumínio na sua composição (gel C-A-S-H). Este gel difere um pouco do gel que se forma na pasta de cimento Portland, que tem uma relação C/S mais baixa ( $C/S = 0.9-1.2$ );
- A estrutura, composição do gel C-A-S-H e a presença de outras fases ou compostos secundários dependem do tipo e da quantidade de ativador utilizado,

estrutura da escória e composição e as condições de cura em que o material endurece.

Os referidos autores ainda constataam que as fases minoritárias geradas neste tipo de sistema são:

- Uma fase conhecida como hidrotalcita ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) foi detectada em escória ativada com NaOH (Fernández-Jiménez, 2000; Ben Haha et al., 2011, 2012) e *waterglass* (Chenget al., 1992; Wang e Scrivener, 1995). A hidrotalcita é um mineral natural cuja estrutura consiste em camadas de brucita ( $Mg(OH)_2$ ) com moléculas de água intersticial e  $CO_2$ . Estes (frequentemente sub microscópicos) cristais estão espalhados pelo gel C-A-S-H. Fases deste tipo também foram encontradas em misturas de cimento + escória;
- Fases do tipo  $C_4AH_{13}$  foram detectadas em escória ativada com NaOH. Essas fases formam plaquetas de 0,1 a 0,2mm de espessura e aproximadamente 1,5mm de diâmetro (La Rosa et al., 1992; Wang et al., 1995). Outros autores (Cheng et al., 1992) observaram fases carbonatadas como  $C_4AcH_{11}$  e  $C_8Ac_2H_{24}$  em pastas de escória ativadas com NaOH e  $Ca(OH)_2$ .

#### 2.1.2.2. Baixo Cálcio

A ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina é menos compreendida do que a ativação de escória, porque é uma linha de pesquisa relativamente recente. Glukhovskiy (1994) propôs um mecanismo geral para as reações de ativação nestes materiais, consistindo em três etapas: (a) destruição-coagulação; (b) condensação da coagulação; e (c) condensação-cristalização (GARCIA-LODEIRO ET AL., 2015).

O primeiro passo consiste em uma quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal. Os íons redistribuem sua densidade eletrônica em torno dos átomos de silício, enfraquecendo os laços de Si-O-Si e tornando-os mais propensos à ruptura. Este ataque produz silanol ( $-Si-OH$ ) e sialato ( $-Si-O-$ ) espécies. A presença do cátion alcalino neutraliza a carga negativa resultante, enquanto a formação das ligações Si - O - Na + dificulta a reversão para o siloxano (Si-O-Si) (SEVERO ET AL., 2013; GARCIA-LODEIRO ET AL., 2015).

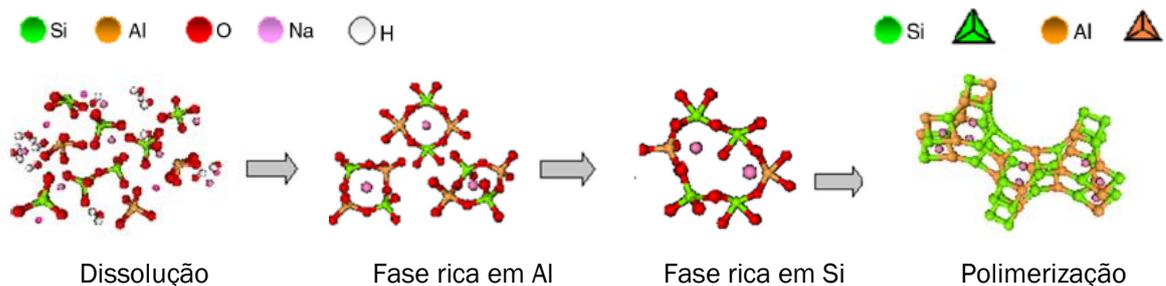


A-S-H ou “precursor geopolimérico”. Hipoteticamente, este gel se transforma em uma zeólita (MACIOSKI, 2017).

Palomo & Fernández-Jiménez (2005), propuseram um método complementar para exemplificar a formação do gel N-A-S-H e sua transformação em zeólita, através da alcali-ativação da cinza volante. Esse método seria baseado em uma série de estágios que podem ser resumidos como segue da seguinte forma (ver Figura 2.4):

- I. Quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina, ela se dissolve em várias espécies, principalmente monômeros de sílica e alumina;
- II. Esses monômeros interagem para formar dímeros, que por sua vez reagem com outros monômeros para formar trímeros, tetrâmeros e assim por diante. Quando a solução atinge a saturação, um gel N-A-S-H metastável e rico em Al precipita (chamado Gel 1) como uma reação intermediária do produto. Sua formação pode ser explicada pelo alto teor de íons  $\text{Al}^{3+}$  no meio alcalino nos estágios iniciais da reação (dos primeiros minutos até as primeiras horas), para o alumínio reativo dissolve-se mais rapidamente que o silício porque as ligações Al-O são mais fracas que as ligações Si-O;
- III. Enquanto a reação avança, mais grupos Si-O na fonte original de aluminossilicato se dissolvem, elevando a concentração de silício no meio reacional e sua proporção no gel N-A-S-H (Gel 2).

Figura 2.4 – Modelo proposto para a formação do N-A-S-H.



Fonte: Palomo & Fernández-Jiménez (2005), Adaptado.

### 2.1.3. Fatores que Influenciam na Reação

#### 2.1.3.1. Temperatura

O efeito de diferentes temperaturas de cura sobre as propriedades dos geopolímeros é um fator que merece destaque durante a síntese destes materiais. Os geopolímeros são

curados normalmente à temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode conduzir a uma melhora significativa de suas propriedades (SEVERO, ET AL., 2013).

Para Criado et al. (2005), a temperatura de cura influencia na qualidade e na durabilidade do cimento por isso, é importante manter a temperatura de cura em condições que permitam teores de umidade próximos da saturação, para garantir a hidratação de forma homogênea.

Diversos estudos realizados com geopolímeros obtidos a partir de cinzas volantes e solução ativadora de silicato de sódio e hidróxido de sódio têm mostrado que as amostras quando curadas a 60°C são as que apresentam maiores valores de resistência à compressão quando comparadas as demais temperaturas de cura. Quando a cura ocorre em temperaturas muito elevadas as amostras não apresentam umidade suficiente, a fim de desenvolver uma melhor resistência. Além disso, inadequadas condições de cura podem acelerar a carbonatação, baixando os níveis de pH e resultando no retardamento da ativação das cinzas volantes, com a concomitante perda de água e persistência de um elevado teor de alumínio nos géis formados. Sob estas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por uma baixa resistência mecânica (HARDJITO ET AL., 2004; CRIADO ET AL. 2005; MUSTAFA ET AL., 2011; SEVERO ET AL., 2013).

Lancellotti et al. (2013) citam, em seu trabalho que, em geopolímeros curados em temperatura ambiente, ocorrem diferenças na taxa de evaporação, podendo interromper os processos de dissolução e condensação, consideram eficazes intervalos de 30 a 120 °C e de 2 a 5 h.

#### 2.1.3.2. Condições de Cura

O tempo de cura é de importância fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios. Os geopolímeros são muito sensíveis à forma como são curados, embora em termos práticos não sejam complicadas as condições que devem garantir-se para otimizar os resultados e evitar que as reações fiquem incompletas ou se verifique problemas de estabilidade como a retração (Pinto, 2004; 2006).

Lee et al. (2016), relata que outro fator importante a ser controlado durante o procedimento de cura é a umidade relativa, o referido autor ressalta a importância de selar

o concreto geopolimérico para que não ocorra a desidratação o que resultará em eflorescência.

A cura em condições de temperatura e umidade ambiente dá lugar a alguma fissuração devido à evaporação da água das camadas mais externas do geopolímero (até porque a reação de ativação alcalina, sendo do tipo espontânea, é exotérmica), criando-se depois, por efeito de capilaridade, uma ação de sucção da água do interior do material que assim aflora à superfície (PINTO. 2004).

Segundo Luukkonen (2018), de acordo com a literatura de patentes, a cura preferida ocorre em condições saturadas (ou seja, umidade relativa de 100%) e não há necessidade de adicionar água durante a cura. Além de curar no ar, geopolímeros de uma parte também foram curados em tanques de água.

## **2.2. CIMENTAÇÃO DA AREIA**

### **2.2.1. Processo de Cimentação**

Segundo Leon (2018) o processo de cimentação de solos granulares que não apresentam argilominerais, ocorre através dos produtos gerados na hidratação e hidrólise do cimento, propiciando a cimentação dos grãos nos seus pontos de contato, sendo a cimentação mais eficiente quanto melhor a distribuição granulométrica do solo, quanto menor o índice de vazios e quanto maior o número de contatos entre partículas.

O efeito produzido pelo cimento em solos granulares está relacionado a criação dos pontos de contato intergranulares de modo a garantir resistência mecânica mais efetiva do material às solicitações externas (PORTELINHA, 2008).

Pode-se descrever que a densificação do solo granular devido à hidratação do cimento ocorre de forma análoga a uma argamassa, com exceção da energia de compactação utilizada em campo. Desta forma, este processo se inicia com a hidrólise do cimento ao entrar em contato com a água, sendo que em alguns casos, a quantidade de água está condicionada ao solo e não à hidratação dos grãos de cimento. Com a dissolução das partículas do cimento ocorre a precipitação dos produtos de hidratação que dependem diretamente da composição do cimento, a precipitação gera um enrijecimento do material desde o processo de pega do cimento até o enrijecimento final com ganhos de resistência.

Após esse enrijecimento inicial a estrutura porosa do solo começa a se consolidar, no entanto, dentro dos poros formados, o processo de hidratação continua através da difusão da água aprisionada e de grãos anidros não reagidos. Ao final do processo de reação de hidratação os grãos do solo são envolvidos pelos precipitados de cimento e seus poros parcialmente preenchidos pelos cristais formados na hidratação.

### **2.2.2. Comportamento do Solo Cimentado**

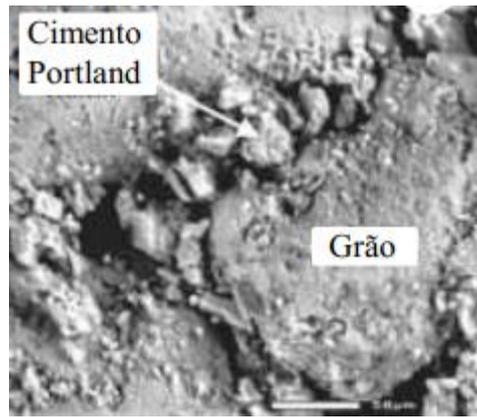
O comportamento dos solos artificialmente cimentados é influenciado por diversos fatores, como propriedades físico-químicas do solo, tipo de cimento utilizado, condições de preparação da mistura e condições de carregamento (OLIVEIRA, 2015).

Segundo Lade & Overton (1989) a cimentação possui um papel fundamental na alteração das relações tensão-deformação de materiais, especialmente em materiais submetidos a um estado de tensão onde as tensões confinantes são baixas, pois nestes materiais a coesão efetiva possui um papel fundamental na estabilidade do solo.

O efeito da cimentação no comportamento mecânico de solos granulares cimentados se traduz em termos de aumento da rigidez e da resistência do material. Este ganho nas propriedades do material deve-se ao fato de a cimentação entre partículas proporcionar restrições ao movimento, os quais diminuem com o incremento de tensões (ZALUAGA, 2016).

O mecanismo de formação dos cristais oriundos da hidratação do cimento formam pontes de ligação envolvendo os grãos de areia produzindo uma densificação da mistura, essa densificação preenche os vazios do solo. Alguns contribuições da cimentação segundo Fontini (2012 *apud* Clough et al. 1981) são o aumento da resistência de pico em função do grau de cimentação, a deformação na mobilização da resistência de pico diminui com o grau de cimentação, o aumento de volume é concentrado durante o cisalhamento sob uma variação de menor deformação e ocorrem deformações menores quando o grau de cimentação é aumentado. A Figura 2.5, apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cimentação de um solo granular.

Figura 2.5 – Processo de hidratação do cimento em solo granular.



Fonte: Ismail et al. (2002).

Os resultados experimentais apresentados por Lade & Overton (1989) demonstram que de maneira geral quanto maior a cimentação de um material maior é a sua coesão e sua resistência a tração, da mesma forma, resulta em maiores valores de ângulo de atrito. No entanto, este comportamento só mostrou-se verdadeiro para baixos valores de tensão confinante. Este comportamento é descrito pelos autores como consequência do comportamento mais rígido de solos cimentados, que diferentemente de solos compactados, o aumento das tensões não produzem efeitos friccionais adicionais.

Ao avaliar experimentalmente o comportamento de areais carbonatadas artificialmente cimentadas, Coop & Atkinson (1993) relatam resultados similares aqueles obtidos por Lade & Overton (1989) no que diz respeito à influência da cimentação na resistência e materiais friccionais, no entanto, estes autores relatam que para altos níveis de pressão confinante existe uma perceptível alteração na rigidez e no comportamento tensão deformação. Os autores também relatam que outra consequência da cimentação é a redução de volume específico devido à adição de materiais finos nos vazios do solo e a introdução de pontos de plastificação bem definidos na relação tensão deformação tanto em compressão quanto em cisalhamento.

### **2.2.3. Microestrutura**

A microestrutura do solo cimento está associada a diferentes fatores como o tipo do cimento, quantidade de água utilizada na mistura, distribuição granulométrica do solo, forma e tamanho dos grãos, volume de vazios, etc.

O tipo do cimento utilizado influencia na microestrutura devido a suas propriedades individuais, por exemplo, o cimento Portland CP V possui tamanhos de grãos menores que

o Cimento Portland CP IV, seu calor de hidratação é maior e demanda mais água para hidratar-se.

A distribuição granulométrica, a forma e tamanho dos grãos do solo, influenciam diretamente no comportamento macroscópico do solo cimentado. Segundo Zuluaga (2016), a influência do tamanho das partículas na compressibilidade de um solo específico, de modo que para partículas menores, o material tem maior rigidez, a forma das partículas tem função fundamental no entendimento de fenômenos comportamentais de solos, nos comportamentos macroscópicos de solos granulares são o resultado da interação entre as partículas, sendo esses mecanismos micromecânicos (rotações e deslizamentos) influenciados diretamente pela forma das partículas e a distribuição granulométrica.

A distribuição granulométrica tem influência direta na forma como os vazios do solo serão ocupados pelas partículas. Um material granular bem graduado apresenta um menor índice de vazios e mais entrosamento entre os grãos, portanto um maior ângulo de atrito macroscópico (NEVES, 2009).

A cimentação contribui para a formação da estrutura porosa de um solo-cimento e pode se considerar que a porosidade é um dos principais fatores que influenciam no comportamento mecânico e na durabilidade.

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece a classificação do tamanho dos poros e sua forma para materiais porosos a base de cimento, conforme apresentado na Tabela 2.4 e Figura 2.3.

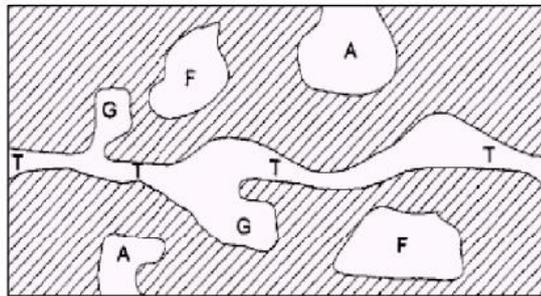
Tabela 2.4 – Classificação do tamanho de poros.

Classificação	IUPAC
Macroporos	D>50nm (0,05µm)
Mesoporos	50nm a 2nm

Microporos	$D > 2\text{nm}$ ( $0,02\mu\text{m}$ )
------------	--

Fonte: UIPAC.

Figura 2.3 – Formas dos poros.



Fonte: UIPAC.

O poro identificado como A, é classificado como poro aberto e se comunica com a superfície externa permitindo a entrada de um fluido do meio para o interior da estrutura porosa. O poro identificado como T, permite o fluxo do fluido no interior da estrutura, podendo apresentar ramificações como é o caso do poro identificado como G também chamado de poro “tipo gaiola”, este poro não contribue para o transporte de fluidos. Por ultimo, o poro identificado como F é classificado como poro fechado, que também não contribui para o transporte de umidade no interior do material, uma vez que não apresenta interconectividade com os demais poros da matriz cimentícia.

Segundo Queiroz (2015 *apud* Romero, 1999), a distribuição de poros do solo pode ser relacionada a diversas características de comportamento deste, como condutividade (água, ar e calor), deformação volumétrica, entre outras.

De acordo com Grim (1962), o principal fator que interage na definição da estrutura e em seu comportamento é a quantidade de água. Ela se apresenta em diferentes situações como, por exemplo:

- Nos poros existentes no solo e na superfície das partículas atuando como fator de agregação;
- No interior da estrutura de minerais como a vermiculita e a montmorilonita, entre as suas camadas, sendo a variação do seu teor responsável por expansões e contrações do argilomineral;
- Compondo a estrutura do mineral.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada nesta pesquisa buscou contribuir para o estudo do comportamento mecânico e microestrutural da cimentação da areia através de sistemas ligantes álcali-ativados. Os principais aspectos avaliados estão relacionados ao comportamento mecânico, a microestrutura e aos produtos formados ao longo do tempo.

Para ativação utilizou-se como precursores o resíduo da fibra de vidro moída (RFVM), a cinza da casca de arroz (CCA) e a sílica ativa (SA), e com ativador foi utilizado a cal de carbureto (CC), ambos os tipos de materiais passaram por processo de tratamento antes de sua utilização, sendo estes explorados posteriormente.

De forma a atender os objetivos proposto neste trabalho foram estabelecidos as variáveis investigadas, independentes e de resposta, sendo estas:

#### Variáveis Investigadas

- a) Comportamento mecânico do solo cimentado;
- b) Comportamento microestrutural do solo cimentado;
- c) Fenômenos físico-químicos.

#### Variáveis Independentes

- a) Tipo de solo – areia de Osório;
- b) Materiais – cal de carbureto (ativador), pó da fibra do vidro moída, cinza da casca de arroz e sílica ativa (precursores);
- c) Idades de cura – 7 e 28 dias;
- d) Temperatura de cura – 40°C.

#### Variáveis de Resposta

- a) Resistência à compressão simples;
- b) Rigidez inicial do material;
- c) Identificação de fases;
- d) Análise microscópica;

e) Análise química.

Desta forma, serão descritos neste capítulo os procedimentos experimentais realizados de acordo com as normas vigentes ou métodos consolidados.

### 3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em três etapas, conforme Tabela 3.1. A primeira etapa consiste na coleta, beneficiamento e preparação dos materiais, e aquisição do solo, seguido do preparo das amostras para os ensaios de caracterização. A segunda etapa apresenta a metodologia de dosagem, compactação, procedimento de mistura e cura dos corpos de prova. Por fim, a terceira etapa constitui a realização dos ensaios de propriedades mecânicas, microestrutura e mineralógica. A Tabela 3.1 apresenta de forma detalhada as etapas do programa experimental.

Tabela 3.1 – Etapas do programa experimental.

Etapa		Material	Ensaio	
I	Coleta, beneficiamento e preparação dos materiais.	Cal de Carbureto Resíduo da Fibra de Vidro Moída Cinza da Casca de arroz Sílica Ativa	Caracterização	Difração de raios X
				Identificação de elementos químicos
				Área superficial – BET
				Granulometria
	Aquisição de solo	Areia de Osório	Caracterização	Massa específica dos grãos Granulometria
II	Metodologia de dosagem, procedimento de mistura e cura dos corpos de prova	Mistura solo+ligante	Metodologia para ativação alcalina	
			Definição dos teores	
			Definição do tempo e temperatura de cura	
III	Ensaio de propriedades mecânicas	Corpo de prova 5x10 cm	Compressão simples	
			Rigidez à pequenas deformações	
	Ensaio de microestrutura	Coleta e preparação de amostras	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	
			Difração de raios X Análise EDS	

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2. ETAPA I – MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa passaram por ensaios de caracterização de acordo com sua natureza. Para o solo foram realizados os ensaios de granulometria e massa específica dos grãos de acordo com as normas NBR 6458 (ABNT, 2016) e NBR 6502 (ABNT, 1995), respectivamente. Já para os precursores e ativador, foram realizados os ensaios físico, químico e morfológico, de forma que entender suas características individuais e proporcionamento dos mesmos para gerar a cimentação. Os ensaios, procedimentos e equipamentos utilizados para a caracterização destes materiais, estão dispostos abaixo na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resumo dos ensaios de caracterização.

Ensaio	Procedimento/ Norma / Equipamento
Difração de raios X	Cu-K $\alpha$ 1=1,54Å; intervalo de 2 $\theta$ = 5-75°; passo de 0,05°; tempo de 1 s
Identificação de elementos químicos	Fluorescência de raios X
Área superficial - BET	Adsorção de nitrogênio
Granulometria	Difração a laser
Microscopia eletrônica de varredura	Microscópio modelo EVO M10
Massa específica	NBR NM 23 (2000)

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 3.2.1 Solo

O solo utilizado neste trabalho foi a areia de Osório, proveniente do município de Osório, localizado a aproximadamente 105km de Porto Alegre. O processo de obtenção foi através de aquisição comercial, após esta etapa se procedeu à secagem em uma estufa composta por lâmpadas fluorescentes por um período de 48 horas, em seguida foi realizado o quarteamento para seleção das amostras que foram submetidas aos ensaios de caracterização e o material restante foi acondicionado em bombonas.

A análise granulométrica foi realizada através do ensaio de granulometria a laser utilizando o equipamento *CILAS 1180: Particle Size Analyser*, no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER localizado nas dependências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Nota-se na Figura 3.1 que a areia de Osório apresenta um comportamento uniforme.

Na Tabela 3.3 constam as características físicas da areia de Osório, com faixas granulométricas e massa específica real dos grãos de acordo com as recomendações normativas vigentes.



O processo de obtenção da cal foi dividido em três etapas: coleta e armazenamento, secagem e moagem para posterior caracterização das propriedades físico-químicas.

#### Coleta na planta de produção

A coleta da cal de carbureto na planta de produção foi retirada da bacia de decantação onde este resíduo fica armazenado, após o processo de reação para a formação do gás acetileno, em seguida foi armazenada em bombonas plásticas e vedada para realização do transporte até a universidade. A Figura 3.2a mostra a aparência da cal de carbureto durante o armazenamento em laboratório.

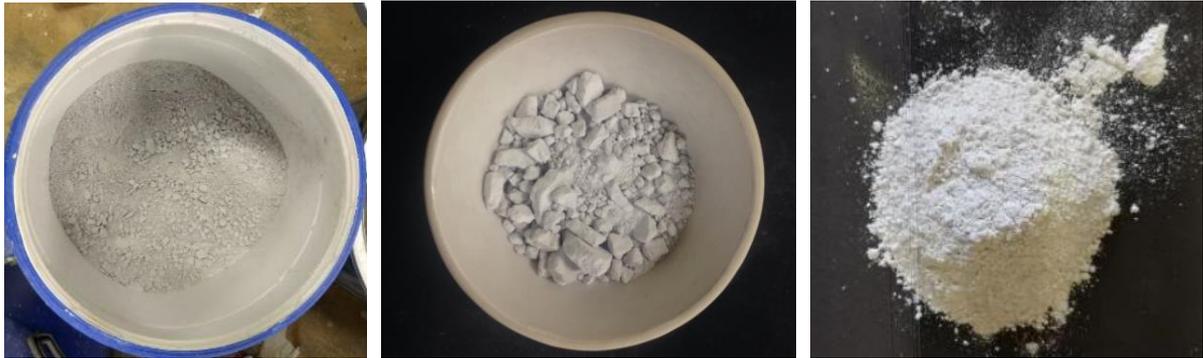
#### Processo de secagem

Devido a decantação, a cal ainda apresenta certa umidade, sendo necessária essa etapa. Para realização da secagem foram separados aproximadamente 5kg de cal e colocados em estufa por um período de 48 horas a 60°C. Este procedimento foi repetido mais uma vez para que fossem totalizados 10 kg de material. Após o processo de secagem a cal foi acondicionada em outro recipiente e vedado para evitar o contato com o meio ambiente, assim reduzindo o risco de carbonatação. A Figura 3.2b, apresenta a aparência da cal seca.

#### Processo de moagem

Após o processo de secagem a cal apresenta uma fração com grãos maiores (material retido na peneira #4,78mm) e então é feito o destorroamento. Este estudo considerou inicialmente destorroar a cal em pequenas quantidades utilizando o almofariz e gral de porcelana, porém este procedimento além de ser lento e a cal ficar exposta a atmosfera, levantando muito material particulado que fica disperso ao ar apresentando um odor forte característico do seu processamento de fabricação. Dessa forma, optou-se em utilizar o moinho de bolas metálico durante o período de uma hora. A quantidade de cal colocada em cada ciclo de moagem foi de 2 kg, ao término da moagem a cal foi homogeneizada e foi realizado o quarteamento para retirada das amostras para o ensaio de caracterização. Em seguida, o material restante foi armazenado e vedado. A Figura 3.2c apresenta a aparência da cal após o processo de moagem.

Figura 3.2 – Processo de beneficiamento da CC.



(a) Aspecto da cal armazenada.

(b) Cal seca.

(c) Cal moída

Fonte: Registrada pela autora.

Após estes procedimentos foram realizados os ensaios de caracterização das propriedades físico-químicas da cal.

Para espectrometria de Fluorescência de raios X de dispersão por comprimento de onda foram preparados 4g de amostra através do peneiramento com abertura de malha de #325 mesh e encaminhado para análise no LACER. A Tabela 3.4 apresenta os teores e a composição química dos materiais.

Tabela 3.4 – Análise química da CC.

Composição Química (%)								
Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Cal de carbureto	80,74	1,36	0,46	0,45	0,27	0,14	ND	16,57

Legenda: ND = não detectado.

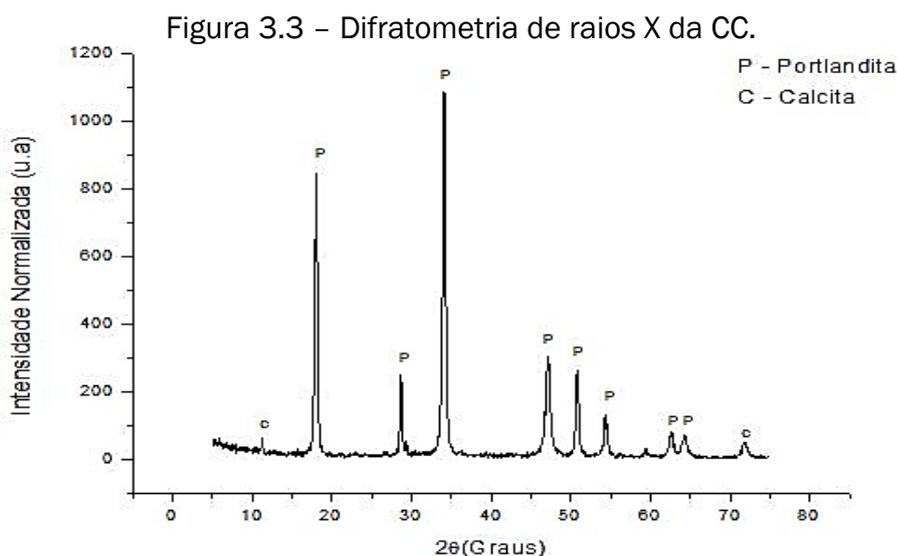
Fonte: Elaborado pela autora.

Pela análise química nota-se um elevado teor de óxido de cálcio disponível neste resíduo, sendo este valor superior ao encontrado por Horpibulsuk et al. (2013) e Jiang et al.(2015) que encontraram 70,78% e 68,99%, respectivamente. E próximo ao valor encontrado por Kampala et al., (2013) referente a 83,10%.

Para a difratometria de raios X foram preparados 4g do material de acordo com o mesmo procedimento citado anteriormente e encaminhado ao LACER. Utilizou-se o difratômetro de raios X *Philips*, modelo *X'Pert MPD*. Os dados foram coletados via radiação Cu-K $\alpha$ 1 (de comprimento 1,54056Å) entre o intervalo 5-75° 2 $\theta$  a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 segundo. Para identificação das fases utilizou-se o software *X'Pert High Score Plus* e plotagem do gráfico foi utilizado o software *Origin v8*, por fim as fichas cristalográficas utilizadas foram retiradas da base de dados *Inorganic Crystal Structure*

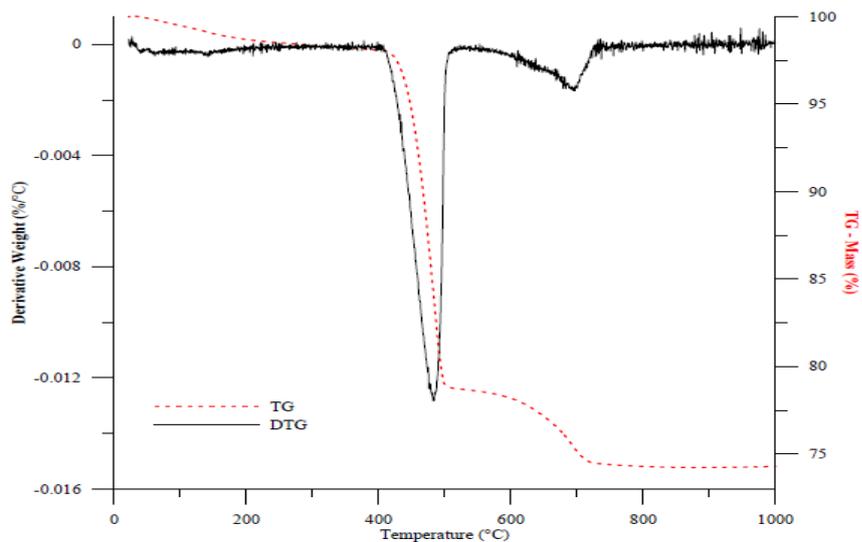
Database – ICSD (2011). A Figura 3.3 apresenta o difratograma da amostra onde é possível identificar a Portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] como mineral mais representativo o que corrobora com os resultados de FRX e autores supracitados, nota-se que apenas próximo aos ângulo de  $10^\circ$  e  $72^\circ$  é que se identifica a presença da Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

A análise térmica da CC (Figura 3.4) apresenta uma redução de massa a partir de  $500^\circ\text{C}$ , onde a DTG apresenta dois picos distintos que correspondem a decomposição do hidróxido de cálcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] e do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), totalizando uma perda de massa de aproximadamente 25%. Na taxa inicial de aquecimento ocorre uma pequena perda de massa (1,8%) que está diretamente relacionado à evaporação da água adsorvida na amostra. Já a partir da faixa de temperatura de  $380$  a  $575^\circ\text{C}$  é onde ocorre a perda de massa referente a decomposição do [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] que corresponde a 19,71% e com o aumento da temperatura acima de  $575^\circ\text{C}$  é que ocorre a degradação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), tal degradação é resultante do processo de carbonatação que a CC sofreu durante o processo de armazenamento da mesma.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 3.4 – Análise Térmica da CC.

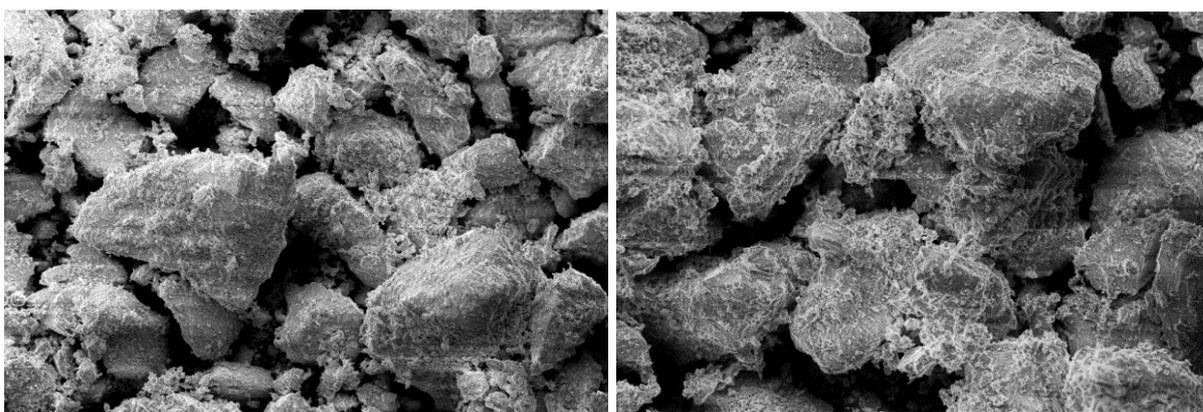


Fonte: Saldanha (2018).

Com relação as suas características morfológicas (ver Figura 3.5), observa-se que os grãos possuem formas regulares o que facilitam o seu processo de reação, tais características podem ter sido obtidas decorrente do processo de moagem.

A análise granulométrica da cal foi realizada conforme item 3.2.1 e a Figura 3.6 apresenta a curva granulométrica da cal onde se é possível notar um comportamento uniforme da material.

Figura 3.5 – MEV da CC após o processo de beneficiamento.

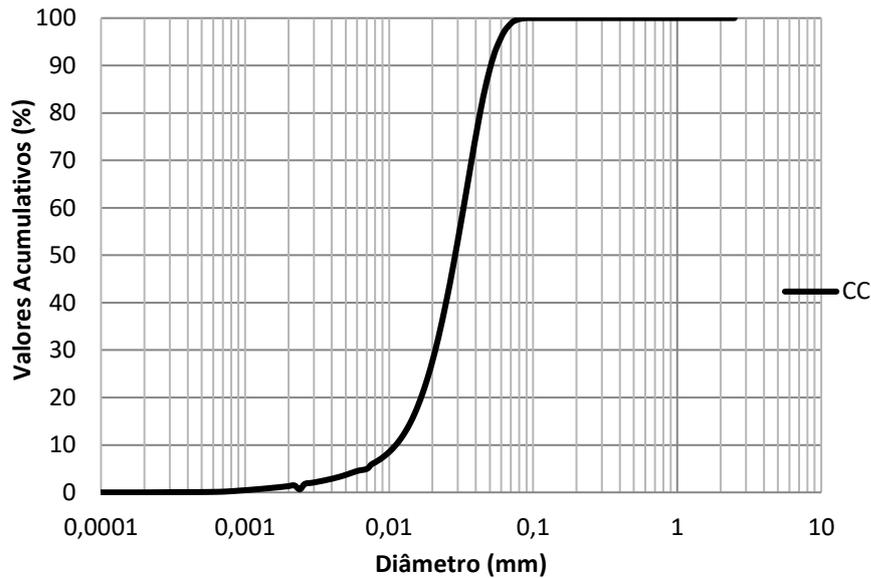


(a) Morfologia da CC com magnificação de 500x.

(b) Morfologia da CC com magnificação de 1000x.

Fonte: Registrado pela autora

Figura 3.6 – Curva granulométrica da CC.



Fonte: Elaborado pela autora.

As demais características físicas da cal estão dispostas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Características físicas da CC.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 10%	11.13	Granulometria a laser
	Diâmetro a 50%	28.72	
	Diâmetro a 90%	50.86	
	Diâmetro médio	30.15	
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,12	NBR
Umidade higroscópica (%)		1,5	NBR
Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		17.28	BET

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2.2. Precursores

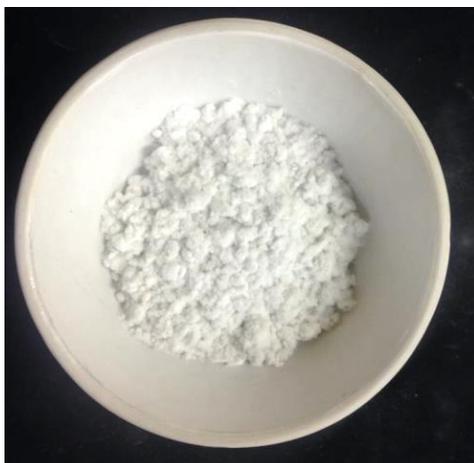
#### 3.2.2.1. Resíduo da Fibra de Vidro Moída – RFVM

O RFVM foi obtido a partir de processo de controle de fabricação da fibra de vidro, onde são produzidas e tratadas superficialmente com recobrimento de resinas termoplásticas e termofixas. Tal processo pode gerar uma alteração na interação entre a fonte de sílica e o ativador, devido ao recobrimento por resina impedir o rendimento total da reação química.

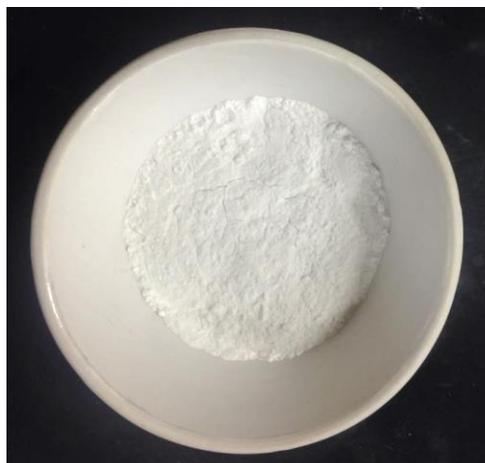
O RFVM foi obtido de forma comercial em sacas de 20kg, após o recebimento o RFVM foi peneirado em peneira de abertura  $75\mu\text{m}$ , onde foi utilizado apenas o material passante

(ver Figura 3.7). Após o peneiramento foi realizado o quarteamento do material e retirada de amostras para a realização dos ensaios de caracterização.

Figura 3.7 – Peneiramento do RFVM.



(a) Material retido na peneira 75µm.



(b) Material passante na peneira 75µm.

Fonte: Registrado pela autora.

A composição química do RFVM encontra-se na Tabela 3.6, onde se pode observar um alto teor de CaO, seguindo dos teores de silicatos e aluminatos, onde espera-se que com a álcali ativação deste material seja formado como produtos de hidratação silicato e aluminato de cálcio. Tais características químicas também foram encontradas no trabalho Dezfouli & Rangaraju (2017).

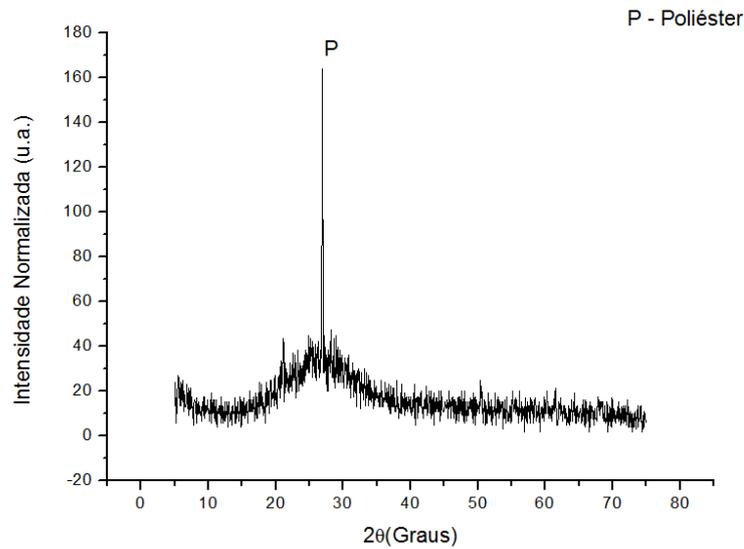
Tabela 3.6 – Análise química do RFVM.

Material	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SrO
RFVM	9,33	57,18	21,32	9,54	1,44	0,64	0,28

Fonte: Elaborado pela autora.

A possível identificar um comportamento predominantemente amorfo, conforme difratometria, sendo esta realizada nas mesmas condições que a CC. A Figura 3.8 apresenta a difratometria do RFVM onde é possível observar um pico entre os ângulos 20 e 30 que corresponde a uma cadeia de poliéster que está diretamente relacionada ao processo de cobrimento da fibra por resinas.

Figura 3.8 – Difratometria de raios X da RFVM.

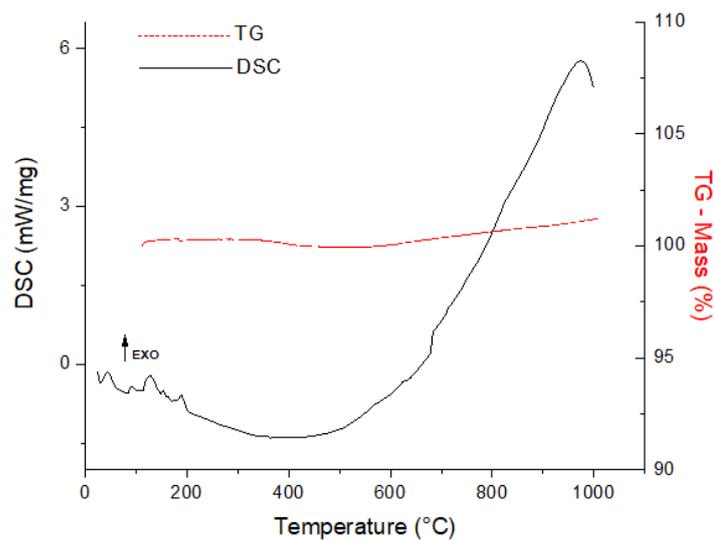


Fonte: Registrado pela autora

Em relação a superfície específica, nota-se que é um valor inferior a valores de outras pozolanas encontradas na literatura e que serão expostas nos itens a seguir, porém esse valor corrobora com a faixa de valores encontrados por Dezfouli & Rangaraju (2016; 2017; 2018).

Em relação a análise térmica do RFVM (Figura 3.9) não houve uma redução de massa significativa, tal fator se deve ao rigoroso processo de industrialização deste material, no entanto, entre as faixas de temperatura de 100°C e 200°C nota-se um comportamento exotérmico referente a decomposição da película de poliéster que o reveste.

Figura 3.9 – Análise Térmica do RFVM.

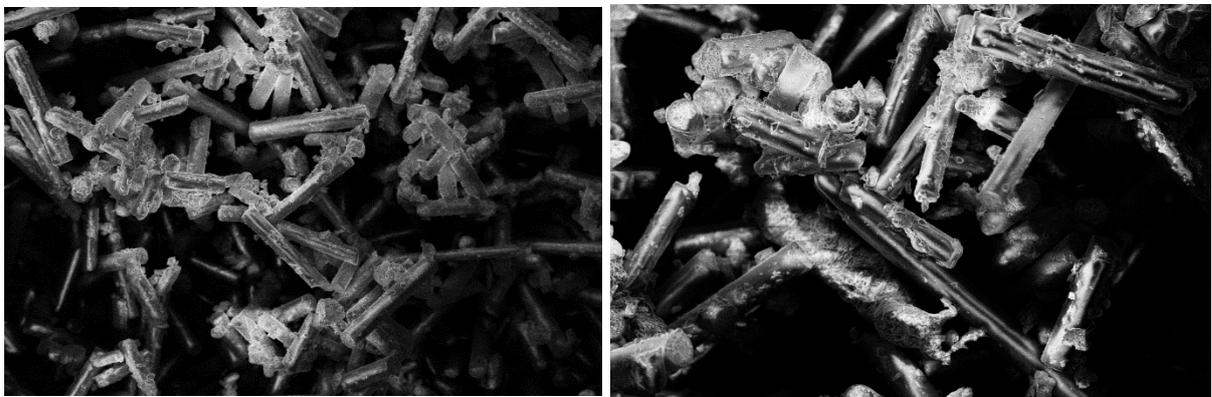


Fonte: Elaborado pela autora.

As Figuras 3.10 e 3.11 estão relacionadas ao comportamento físico do RFVM, onde a Figura 3.10 apresenta a morfologia do RFVM em pequenas fibras com comprimento de aproximadamente  $18,5\mu\text{m}$  e posicionadas de forma desordenada. Já a Figura 3.11 mostra a curva granulométrica, onde há um comportamento predominantemente uniforme, apenas entre os diâmetros  $0,001$  e  $0,01\text{mm}$  é que se nota uma variação de comportamento que poderá está relacionado ao ordenamento do mesmo, porém este não influenciou no empacotamento das misturas.

As demais características do RFVM encontram-se na Tabela 3.17.

Figura 3.10 – MEV do RFVM após peneiramento.

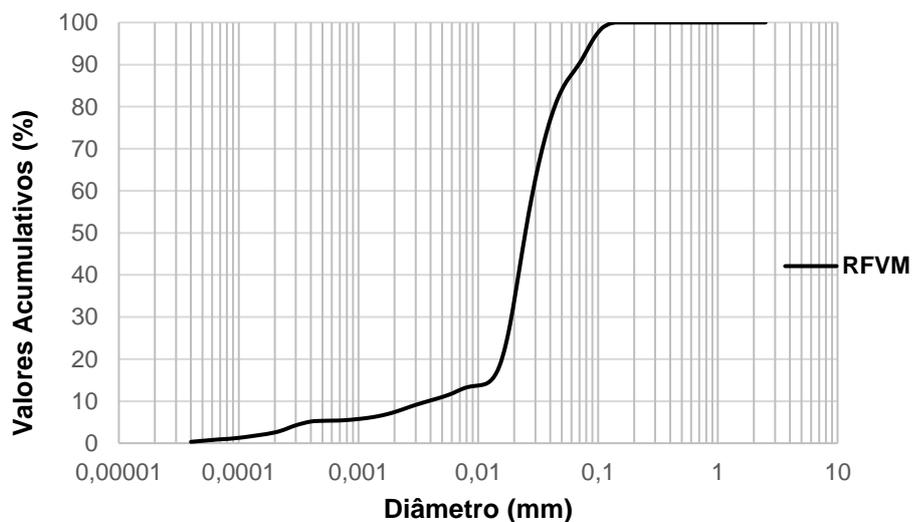


(a) Morfologia do RFVM com magnificação de 500x.

(b) Morfologia do RFVM com magnificação de 1000x.

Fonte: Registrado pela autora.

Figura 3.11 – Curva granulométrica do RFVM.



Fonte: Registrado pela autora

Tabela 3.7 – Características físicas do RFVM.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 10%	3,82	Granulometria a laser
	Diâmetro a 50%	24,74	
	Diâmetro a 90%	68,79	
	Diâmetro médio	31,32	
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		1,44	NBR
Umidade higroscópica (%)		-	NBR
Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		3,70	BET

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2.2.2. Cinza da Casca de Arroz – CCA

A cinza da casca de arroz utilizada é neste trabalho é proveniente do município de Alegrete – RS, localizado a fronteira oeste do Rio Grande do Sul, neste município é utilizada da casca de arroz como fonte de energia renovável, através de um sistema de combustão controlada via leito fluidizado pela Geradora de Energia Elétrica Alegrete –GEEA.

A aquisição da CCA foi feita comercialmente em saca de 20kg, após o recebimento foram separadas amostras para os ensaios de caracterização, conforme itens abaixo.

O ensaio de Fluorescência de raios X seguiu os mesmos procedimentos apresentados no item 4.3.2.1 e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Análise química da CCA.

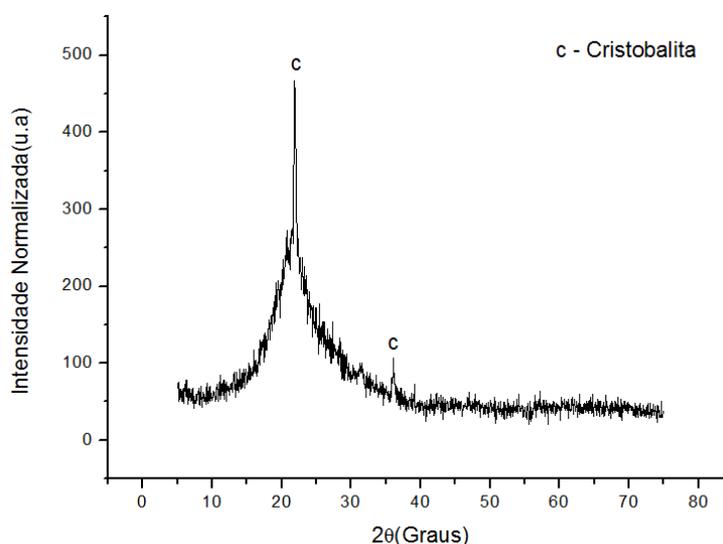
Material	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
CCA	94,15	1,20	0,20	3,51	0,09	0,44	0,39

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme exposto na Tabela 3.8 a CCA apresenta um elevado teor de óxido de silício, aproximadamente 94% do material, tal característica é muito comum a este material, devido a sua natureza e processo de queima utilizado, pois a eficiência da combustão faz com que ocorra a remoção da lignina e da celulose, deixando apenas a sílica como material predominante. O fato de a combustão controlada ser através de leito fluidizado também proporciona um melhor aproveitamento da CCA garantindo o máximo de material amorfo e de alta reatividade, quando comparados a queimas não controladas, onde ocorre a incidência de minerais de sílica não reativos.

Em relação a sua estrutura, a Figura 3.12 apresenta a difratometria de raios X da CCA, identificando-se um comportamento predominantemente amorfo, com apenas dois picos, próximos aos ângulos 23 e 36 que correspondem ao mineral cristobalita, Segundo Della et al. (2001), o potássio contido na CCA, acelera tanto a fusão das partículas quanto à cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material. Além disso, é possível identificar entre os ângulos 15 e 30 a ocorrência do halo amorfo característico de materiais pozolânicos de base silicosa, um comportamento análogo a este foram encontrados nos trabalhos de Pouey (2006), Rodrigues (2008), Pineda et al., (2012) e Nascimento (2015).

Figura 3.12 – Difratometria de raios X da CCA.



Fonte: Elaborado pela autora.

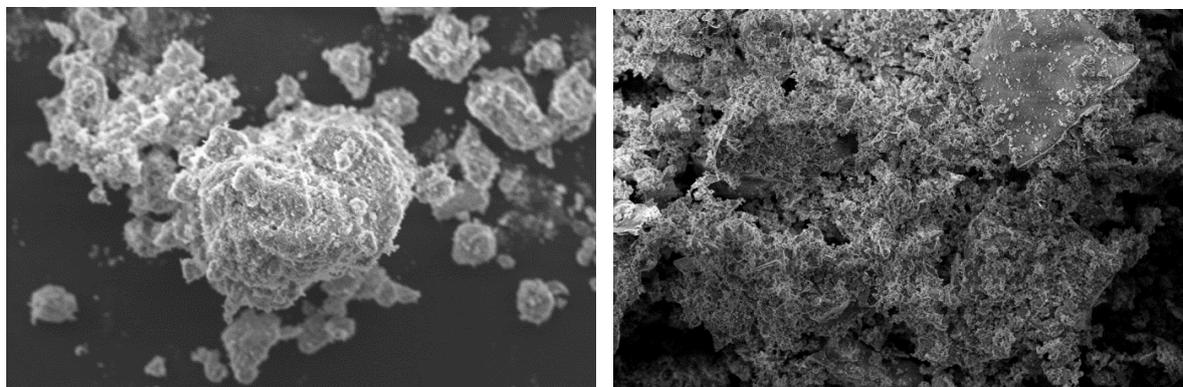
Para a análise térmica não foi possível identificar nenhuma redução de massa na CCA, isso ocorre devido a eficiência da queima controlada, uma vez que, o forno de leito fluidizado faz com que não ocorra a produção de fuligem decorrente da combustão direta, dessa forma a cinza possui um aproveitamento maior do que a cinza oriunda da queima direta.

Com relação às suas características morfológicas (ver Figura 3.13), observa-se que os grãos possuem formas regulares com diâmetro médio de 18,73 $\mu$ m e superfície específica de 9,93m<sup>2</sup>/g, tais características podem ter sido obtidas decorrente do processo de queima controlada o que facilita o seu processo de reação.

Já análise granulométrica da CCA foi realizada de acordo com os mesmos procedimentos utilizados para a CC. A Figura 3.14 apresenta a curva granulométrica da CCA que

apresenta um comportamento análogo ao da CC. As demais características físicas da CCA estão dispostas na Tabela 3.9.

Figura 3.13 – MEV da CC após o processo de beneficiamento (magnificação de 1000x).

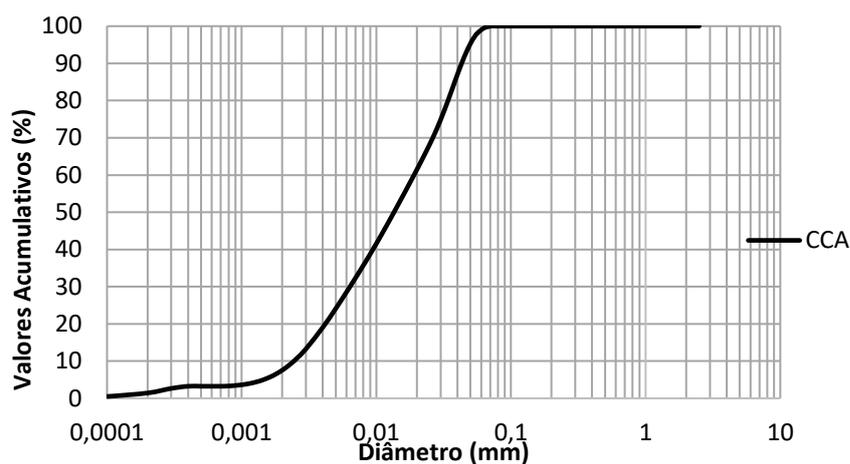


(a) Morfologia da CCA com magnificação de 500x.

(b) Morfologia da CCA com magnificação de 1000x.

Fonte: Registrado pela autora.

Figura 3.14 – Curva granulométrica da CCA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3.9 – Características físicas da CCA.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 10%	2,44	Granulometria a laser
	Diâmetro a 50%	13,52	
	Diâmetro a 90%	43,08	
	Diâmetro médio	18,73	
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,16	NBR
Umidade higroscópica (%)		2,9	NBR
Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		9,93	BET

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2.2.3. Sílica Ativa – SA

Trata-se de um subproduto da fabricação de ferro silício, também conhecida como sílica fume é produzida a partir do mineral quartzo com elevada pureza fundida com carvão em fornos de arco ou de indução. Por se tratar de uma pozoalanas de alta reatividade, a mesma é inserida no mercado de construção como material que pode ser adicionado ao cimento Portland na produção de concretos e argamassas.

A SA utiliza foi adquirida de forma comercial, em saca de 20kg e foi armazenada em laboratório em bombona vedada.

A Fluorescência de raios X seguiu os mesmos procedimentos apresentados no item 4.3.2.1 e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Análise química da SA.

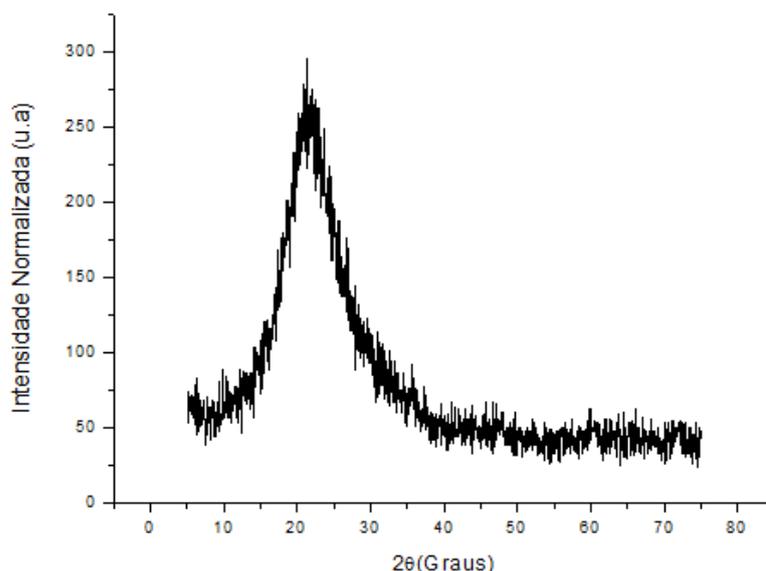
Material	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
SA	83,40	0,85	2,35	2,36	2,99

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme exposto na Tabela 3.10 a SA apresenta um elevado teor de óxido de silício, aproximadamente 94% do material, o que é característico por se tratar de uma pozoalanas de elevada reatividade.

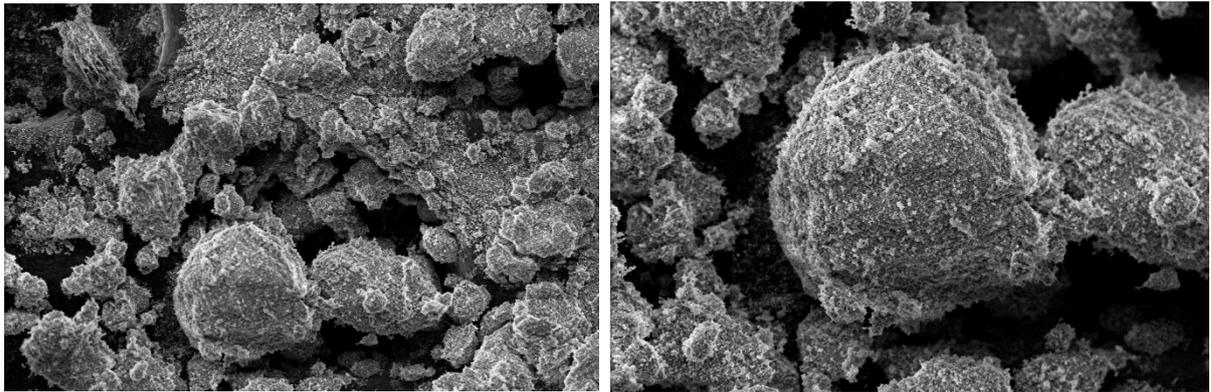
Já em relação a sua estrutura, a Figura 3.15 apresenta a difratometria de raios X da SA, onde é possível identificar um comportamento predominantemente amorfo, com a ocorrência do halo amorfo característico de materiais pozoalânicos entre os ângulos de 15 e 30.

Figura 3.15 – Difractometria de raios X da SA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 3.16 – MEV da SA.



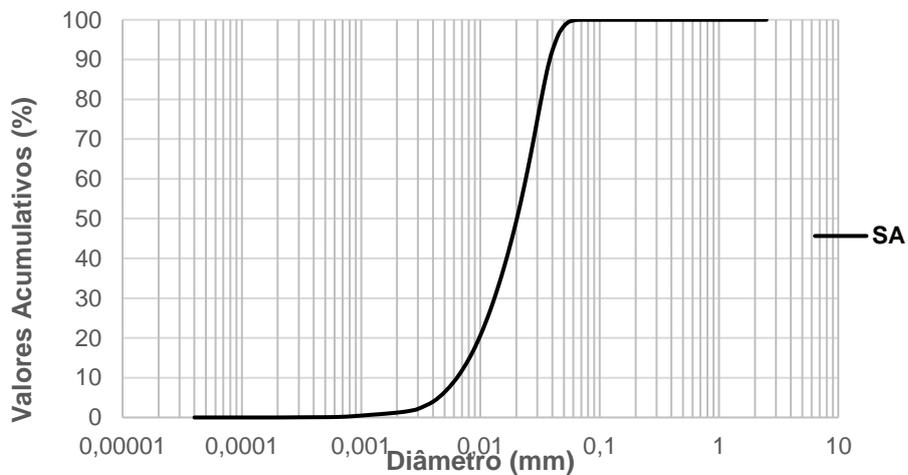
(a) Morfologia da SA com magnificação de 500x.

(b) Morfologia da SA com magnificação de 1000x.

Fonte: Registrado pela autora

A granulometria da SA foi realizada de acordo com os mesmos procedimentos utilizados para os outros materiais. A Figura 3.17 apresenta a curva granulométrica da SA que apresenta um comportamento análogo ao da CC. As demais características físicas da SA estão dispostas na Tabela 3.11.

Figura 3.17 – Curva granulométrica da SA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3.11 – Características físicas da SA.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 10%	6,35	Granulometria a laser
	Diâmetro a 50%	20,21	
	Diâmetro a 90%	38,16	
	Diâmetro médio	21,50	
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,28	NBR
Umidade higroscópica (%)		2,20	NBR
Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		18,71	BET

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.3. ETAPA II

#### 3.3.1. Dosagem e Moldagem

##### 3.3.1.1 Definição das Relações Molares

Para definição das relações molares, foi empregada a metodologia utilizada por Murta (2009), para ativação alcalina de pozolanas através do uso da cal virgem e cal hidratada como ativadores.

Murta (2009) propôs um cálculo simples para ativação, inicialmente ele calcula o peso em gramas de um mol de CaO e da SiO<sub>2</sub>, sendo estes 56,08g e 60,09g, respectivamente. E com a análise da composição química dos materiais foi calculada a quantidade de cada material para se ter um mol de CaO e um mol de SiO<sub>2</sub>, conforme o seguinte exemplo: a CV é composta de 92% de CaO conforme resultados obtidos em FRX. Sendo assim, são necessários 60,96 g de CV para obtenção de 56,08g de CaO.

Murta (2009) utilizou relações molares CaO/Si<sub>2</sub>O o qual a variou de 0,5 a 2,0 a cada 0,5. No entanto, foram observados que os materiais com relação molar 1, 1,5 e 2 apresentaram um comportamento mais representativo, assim optou-se em mantê-los e não fazer a variação molar de 0,5 em 0,5. Além disso, nessa faixa de molaridade é possível identificar como produto final da álcali-ativação a tobermorita.

A Tabela 3.12 apresenta um resumo dos materiais e suas respectivas relações molares.

Tabela 3.11 – Resumo dos teores utilizados na álcali-ativação.

CaO/SiO <sub>2</sub>	% de CC	% de Pozolana
1	50	50
1,5	60	40
2	67	33

Fonte: Elaborado pela autora.

##### 3.3.1.2 Definição dos Teores Utilizados

Foi definido que as taxas de substituição do solo pelo material cimentante seriam de 10% e 20%, tais teores foram selecionados objetivando a viabilidade técnica do material, desta forma o mesmo seria competitivo em relação aos materiais já consolidados, como o cimento Portland.

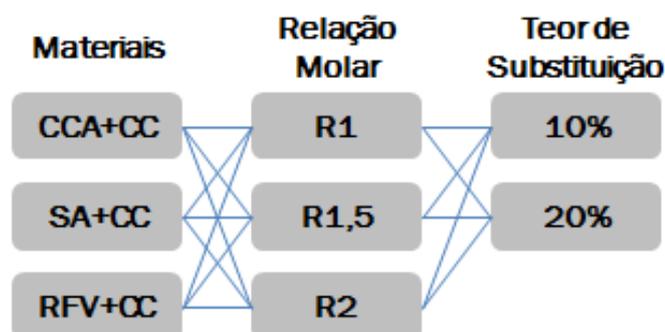
Tendo em vista que foram definidas as relações molares de 1, 1,5 e 2 as taxas de material cimentante ficaram fixadas como o somatório dos teores do precursor e ativador de acordo com cada relação molar.

### 3.3.1.3 Definição do Teor de Umidade e Peso Específico Aparente Seco

Para definir os teores de umidade e o pesos específicos aparente seco que seriam utilizados nesta pesquisa, foi realizado o ensaio de compactação do solo de acordo com a NBR 12023 (ABNT, 2012).

Para a realização deste ensaio houveram algumas limitações em relação à quantidade de material disponível para a moldagem e o número de curvas que seriam plotadas no ensaio, sendo totalizadas 18 curvas de compactação (ver Figura 3.18). Associado a isto, ainda existiu outro limitante que depende diretamente do equipamento de moldagem, uma vez que sua capacidade máxima é de 18,85kN/m<sup>3</sup>.

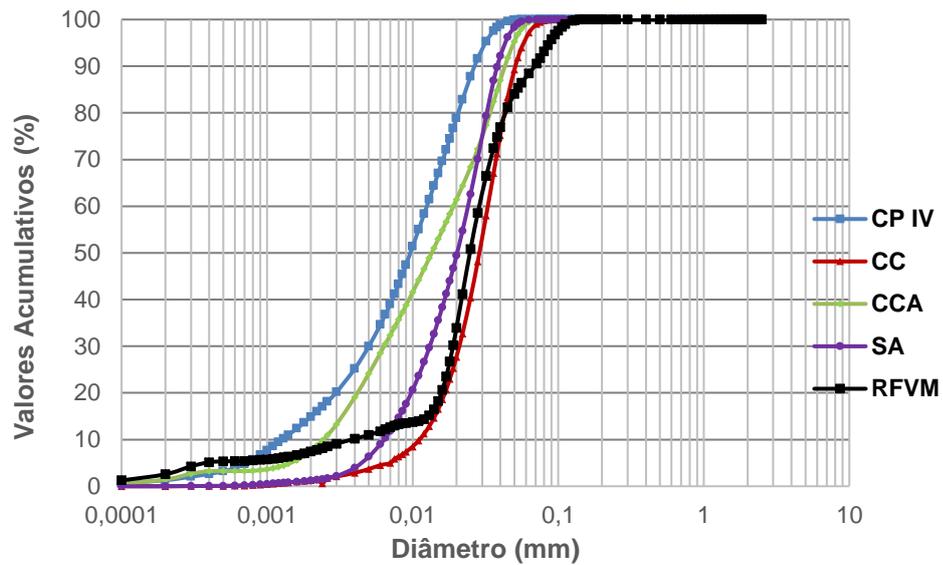
Figura 3.18 – Combinações de curvas de compactação.



Fonte: Elaborada pela autora.

De forma a encontrar um mecanismo que simplificasse tais limitações, optou-se em utilizar como material para fazer para o referido ensaio, o cimento Portland CPIV, por se tratar de um cimento pozolânico e possuir granulometria próxima (ver Figura 3.19) a dos materiais utilizados.

Figura 3.19 – Curvas granulométricas dos materiais utilizados e cimento Portland CPIV.

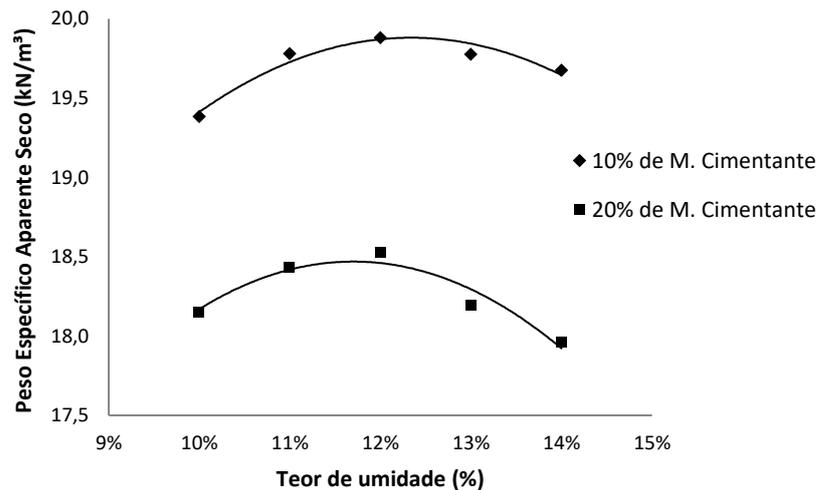


Fonte: Elaborada pela autora.

Após a realização do ensaio foram obtidos de acordo com a Figura 3.22, os seguintes pesos específicos aparente seco e teor de umidade:

- Para 10%:  $\gamma_d=18,3\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=18,5\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=18,0\text{kN/m}^3$ . –  $w(\%)=12$ ;
- Para 20%:  $\gamma_d=19,7\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=19,9\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=19,6$  –  $w(\%)=12$ ;

Figura 3.20 – Curvas de compactação.



Legenda: M. Cimentante = Material Cimentante.

Fonte: Elaborada pela autora.

Porém, conforme citado anteriormente, um dos limitantes deste ensaio foi o equipamento de moldagem que possui capacidade máxima de compactação de  $18,85\text{kN/m}^3$ , valor este ultrapassado na maioria dos resultados encontrados no ensaio, sendo necessário um ajuste de curvas para que fosse possível a moldagem em laboratório.

Para o ajuste das curvas de compactação utilizou-se como critério as curvas usuais baseado nos trabalhos desenvolvidos no LEGG, tais como, Paula (2016), Godoy (2018) e Winter (2018) que apresentaram em seus respectivos trabalhos as seguintes densidades:  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=16,6\text{kN/m}^3$ ;  $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ , sendo estas as adotadas neste trabalho e foi mantido o teor de umidade encontrado no ensaio.

#### 3.3.1.4 Moldagem e Cura

A moldagem dos corpos de prova foi executada no Laboratório de Geotecnia e Geotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O procedimento de mistura foi executado manualmente utilizando um recipiente metálico e uma espátula de plástico. Inicialmente foi realizada a mistura dos materiais secos até se obter uma coloração uniforme, posteriormente foi adicionada a água e se procedia novamente a mistura dos materiais.

Para a moldagem foi utilizado um molde de aço tripartido (ver Figura 3.21a) com dimensões de 5cm de diâmetro por 10cm de altura. O corpo de prova foi dividido em três camadas de massas similares, realizando a escarificação entre as mesmas, onde cada camada era moldada com o auxílio de uma prensa hidráulica automatizada com capacidade de 600kN (ver Figura 3.21b) e ao finalizar a moldagem se procedia com a medição das dimensões do corpo de prova e pesagem.

Ao final deste processo, foram coletadas amostras para determinação do teor de umidade, onde a média dos teores de umidade medidos era adotada como sendo o teor de umidade do corpo de prova.

A cura dos corpos de prova foi realizada em dois estágios, inicialmente após a moldagem os corpos de prova foram colocados dentro de sacos plásticos de forma a evitar perda de umidade para o meio, sendo que estes ficavam em cura à temperatura ambiente por um período de 48 horas, este estágio se fez necessário para que o corpo de prova adquirisse uma determinada resistência inicial, pois em alguns casos, ao colocar o corpo de prova

diretamente no tanque para cura térmica mesmo dentro do saco, ocorria a penetração de água e com isso a desfragmentação do mesmo. No segundo momento, após o endurecimento inicial os corpos de prova eram submersos em tanque com água quente a temperatura controlada de 40 °C e ficavam até o momento de realização dos ensaios.

Figura 3.21 – Equipamento e molde utilizados na moldagem.



(a) Molde tripartido.



(b) Prensa hidráulica.

Fonte: Registrado pela autora

### 3.4 ETAPA III – Ensaios

#### 3.4.1 Resistência a Compressão Simples

O ensaio de compressão simples foi realizado para avaliar o comportamento mecânico das misturas de solo e material ativado, o mesmo seguiu as recomendações da NBR 12025 (ABNT, 2012). Para a realização do mesmo, foi utilizada uma prensa automática (ver Figura 3.22) com capacidade máxima de 50kN, utilizando um anel dinamométrico calibrado com capacidade de 10kN e resolução de 0,005kN, onde a velocidade de deslocamento foi de 1,14mm por minuto.

Antes da realização do ensaio os corpos de prova foram imersos em água por um período de 24 horas visando evitar os possíveis efeitos de sucção, ao finalizar o período de imersão os corpos de prova eram retirados do tanque, secos superficialmente e efetuado as medições de altura, diâmetro com resolução de 0,1mm e 1mm, respectivamente, bem como medido a massa em balança com precisão de 0,01g.

Figura 3.22 – Prensa automática com anel dinamométrico de 10kN.



Fonte: Registrado pela autora.

Como critério de aceitação foram utilizados as recomendações da NBR 12253 (ABNT, 2012) que determina que a resistência individual não se afaste de  $\pm 10\%$  da resistência média dos corpos de prova moldados para cada mistura.

Para o cálculo da resistência à compressão simples ( $q_u$ ) utilizou-se a Equação 3.1.

$$q_u = \frac{F}{A_c} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde,

$q_u$  = resistência à compressão simples em MPa;

F= carga de ruptura corrigida pela equação do anel dinamométrico (kN);

$A_c$ = área do corpo de prova ( $\text{cm}^2$ ).

### 3.4.2 Rigidez a Pequenas Deformações

A rigidez de solos artificialmente cimentados pode ser mensurada a partir de ensaios não destrutivos como os *Bender Elements* ou medidas ultrassônicas. Segundo Hoch (2017), o módulo de cisalhamento  $G_0$  é um dos parâmetros de rigidez que é exclusivamente dependente das solicitações de cisalhamento. É um parâmetro geotécnico de referência e possui bastante influência no desenvolvimento de projetos. Independentemente do ensaio utilizado para a obtenção das ondas sísmicas, ou do método de interpretação dos dados, o resultado básico é a determinação do tempo de propagação da onda através do solo. Com este tempo e conhecida a distância percorrida pela onda, é possível determinar-se a velocidade da onda cisalhante  $V_s$ , e por sua vez, o módulo cisalhante elástico.

A análise de dados é feita através da medida de velocidade das ondas **p** e **s** é obtida pela relação entre o percurso e o tempo de propagação das ondas. Na técnica de transmissão direta, o trajeto é a espessura das amostras. Nas medições de superfície, o trajeto é a distância entre os transdutores ao longo da superfície do solo (YESILLER et al., 2000).

A medição de rigidez a pequenas deformações ( $G_0$ ) foi realizada utilizando um equipamento de ultrassom da marca *Proceq* (Figura 3.23) modelo *Pundit Lab Plus*, trata-se de um equipamento utilizado para realização de ensaios não destrutivos em inspeção de estruturas de concreto.

Figura 3.23 – Equipamento *Pundit Lab*.



Fonte: adaptado de PROCEQ, 2016 apud HOCH, 2016.

Para a realização deste ensaio, foram feitas as medições das ondas **p** (compressão) a uma frequência de 54kHz e de ondas **s** (cisalhante) com frequência de 250kHz, nos corpos de prova cilíndricos (5x10cm) antes da realização do ensaio de compressão simples. E para o cálculo da rigidez a pequenas deformações foi utilizada a Equação 3.2.

$$G_0 = \rho * V_s^2 = \rho * \frac{L^2}{t^2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde

$G_0$  = rigidez inicial (GPa);

$\rho$  = massa específica do solo ( $\text{kN}/\text{m}^3$ );

$V_s$  = velocidade de propagação da onda (m/s);

$L$  = distância entre os transdutores (m);

$t$  = tempo de propagação da onda (s).

A calibração do equipamento (ver Figura 3.24) foi realizada em uma peça de acrílico fornecida pelo fabricante, onde os parâmetros são conhecidos. Antes da realização das medições da onda  $p$  foi feita a calibração, o mesmo foi aplicado a leituras da onda  $s$ . As medições foram feitas através da disposição direta.

Figura 3.24 – Calibração do equipamento.



(a) calibração para medição de onda  $p$ .



(b) calibração para medição de onda  $s$ .

Fonte: Godoy, 2018.

### 3.4.3 Difração de Raios X – DRX

A análise de difração de raios X permite a identificação predominantemente qualitativa, mas via de regra quantitativa da estrutura cristalina dos materiais a partir da sobreposição dos picos característicos.

Para identificação das fases das misturas foram realizadas difratometrias de raios X, utilizou-se o difratômetro de raios X da marca GE, modelo Seifert Charon XRD M. Os dados foram coletados via radiação Cr-K $\alpha$ , comprimento de onda k- K $\alpha$ 1: 2.2897 Å- K $\alpha$ 2: 2.2936 Å, com Variação do ângulo de difração  $2\theta$ : 45°-166°, a um passo de 0.01° e tempo por passo de 500 segundos. Para identificação das fases utilizou-se o software X'Pert High Score Plus, o refinamento foi realizado utilizando o software Origin v8 e as fichas cristalográficas utilizadas foram retiradas da base de dados ICSD (2011).

Para realização deste ensaio foram coletas amostras do centro dos corpos de prova utilizando como critério de seleção do corpo de prova a maior carga de ruptura entre as triplicatas de cada mistura.

A preparação das amostras para o ensaio foi de acordo com as seguintes etapas:

- a) Após a ruptura foram coletados fragmentos de aproximadamente 10g;
- b) Os fragmentos foram submersos em álcool isopropílico por um período de 20 minutos;
- c) Após a imersão os fragmentos foram secos em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100°C;
- d) Com os fragmentos completamente secos foi procedida a pulverização dos mesmos com o auxílio de um pistilo e gral de porcelana;
- e) O material particulado foi peneirado via seca utilizando a peneira de malha #325 *mesh*;
- f) Por fim, foi pesado aproximadamente 4g de cada amostra e encaminhando ao Laboratório de Metalurgia Física – LAMEF da UFRGS para realização do ensaio.

#### **3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS**

Conhecida a morfologia dos materiais constituintes é possível através da microscopia eletrônica de varredura identificar visualmente a evolução das reações de hidratação através do consumo das partículas e sua densificação. E com a análise complementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é possível confirmar, de forma pontual, se está ocorrendo à reação.

A microestrutura e morfologia das amostras foi observada através do microscópio eletrônico de varredura – MEV e a análise complementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, utilizando o equipamento de modelo *Inspect F50*. O equipamento possibilita a geração de imagens com resolução de até 1.2nm com magnificação de 700.000x e energia de medição de 30 kV, operando em baixo e alto vácuo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

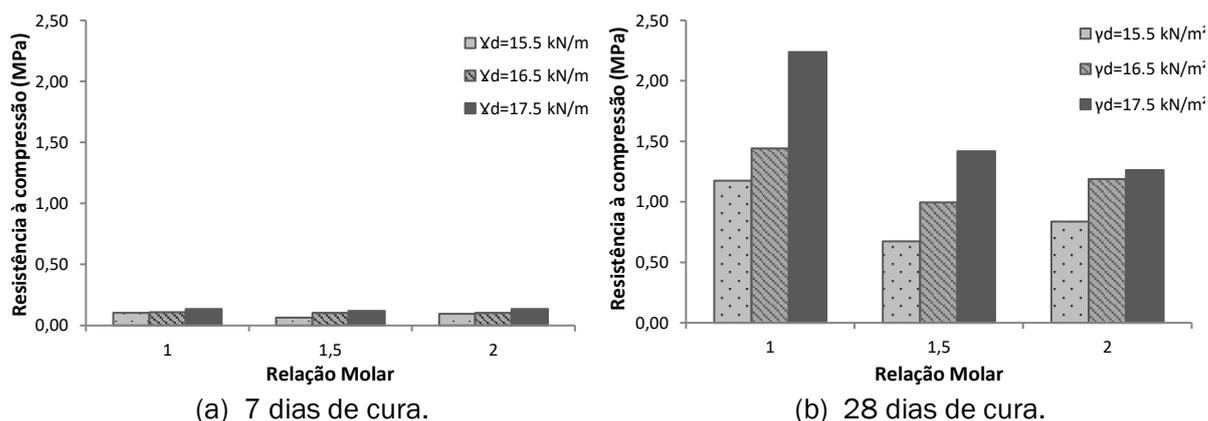
Neste capítulo serão apresentados os resultados de propriedades mecânicas, identificação das fases e microestruturas dos materiais álcali-ativados. Sendo que esses são distribuídos conforme cada mistura.

### 4.1. MISTURAS DE RFVM E CC

#### 4.1.1. Resistência à Compressão

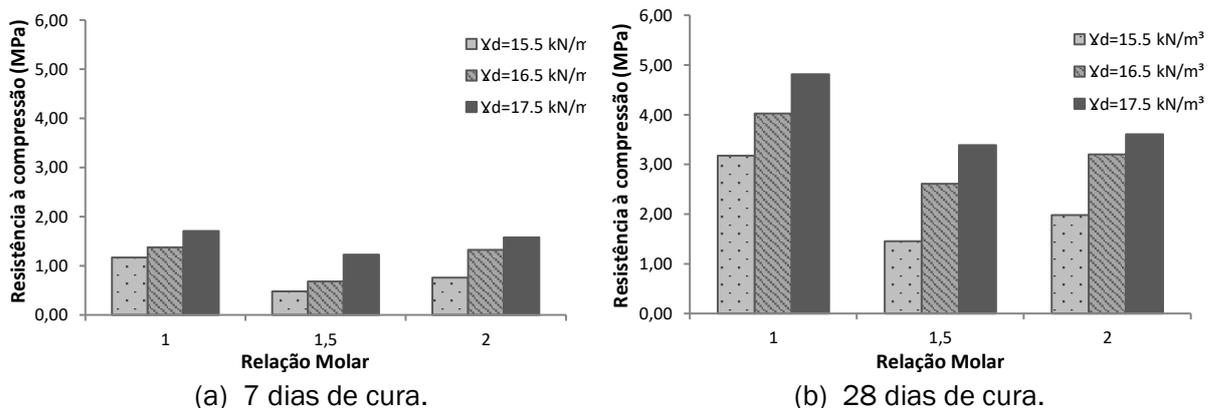
As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados de compressão simples das misturas álcali-ativadas de RFVM e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de 40 °C.

Figura 4.1 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo (RFVM e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.2 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo (RFVM e CC).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que na primeira idade de cura (7 dias) todas as relações molares apresentam um comportamento quase constante, isso ocorre devido a alguns fatores como, procedimento de cura, inicialmente é temperatura ambiente e posterior em cura a 40 °C, em sistemas de

alto cálcio, cuja a fase predominante é a sílica o processo de endurecimento inicial se torna lento, assim a temperatura trabalha como um catalisador das reações fornecendo a energia necessária, outro fator determinante para a o ganho de resistência no estágio inicial está relacionado a reatividade do material, o RFVM possui uma baixa reatividade quando comparado a outras pozolanas, associado a esta característica pode-se citar a interação entre o precursor e o ativador, a cal quando comparado a outros ativadores apresentam um potencial menor. No entanto, aos 28 dias nota-se uma diferença considerável no ganho de resistência das misturas de aproximadamente 2MPa para misturas de 10% de substituição e 3,5 MPa para 20% (relação molar 1,  $\gamma_d=17,5 \text{ kN/m}^3$ ). Tal diferença é influenciada diretamente pela temperatura de cura, como já discutido, e pelo tempo de reação, como reações pozolânicas são naturalmente lentas, na medida em que o tempo de cura se prolonga as reações vão se consolidando.

Em relação ao peso específico do solo cimentado é possível observar nos quatro cenários que o  $\gamma_d=17,5 \text{ kN/m}^3$  apresenta melhores resultados, independente da relação molar, tal comportamento é devido as propriedades físico-química dos materiais, por um lado se tem uma redução de porosidade com o aumento da energia de compactação, está porosidade é preenchida por materiais com granulometrias e morfologias diferentes o que favorece o empacotamento das misturas e por outro lado os produtos das reações químicas entre o RFVM e a CC vão se densificando e consolidando os poros vazios, com isso ocorre uma redução maior de vazios e uma maior resistência mecânica.

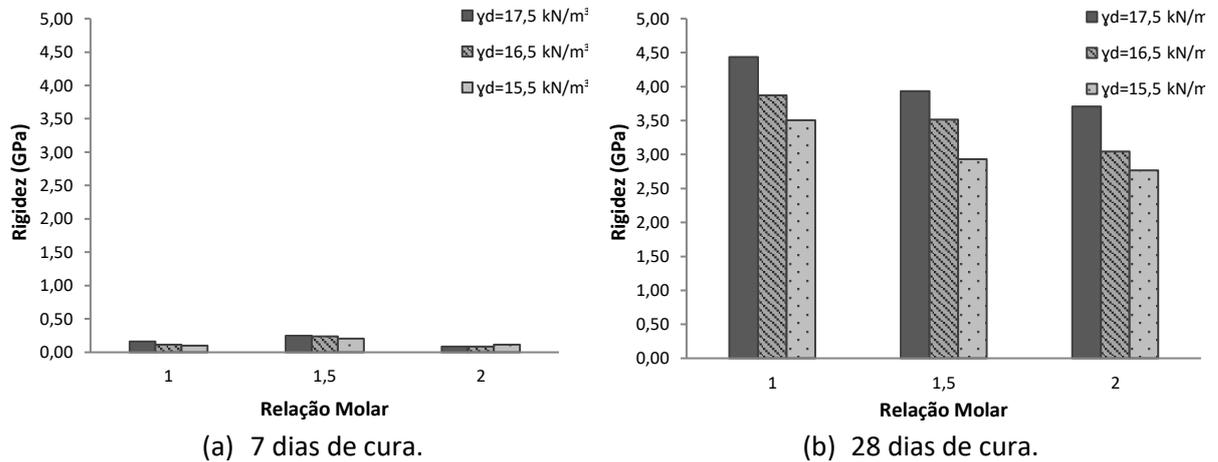
Ao observar a influência da relação molar é possível identificar que aos 7 dias de cura o comportamento dos materiais álcali-ativados é linear, porém aos 28 dias a relação molar 1, apresentou os melhores resultados para as duas taxas de substituição, com uma diferença de aproximadamente 1,5MPa (valores para o  $\gamma_d=17,5 \text{ kN/m}^3$ ).

De forma geral, a relação molar que proporcionou os melhores resultados de compressão simples foi a relação molar 1, no entanto, a melhor relação molar obtida por Murta (2009), foi de 1,5 para misturas de resíduo de tijolo moído ativado com cal virgem 2 para misturas do mesmo resíduo ativado com cal hidratada. Enquanto, a relação molar utilizada por Maciocki (2017) que melhor se adequou aos seus experimentos foi de 2,64 utilizando como ativador a cal hidratada dolomítica.

#### 4.1.2. Rigidez à Pequenas Deformações

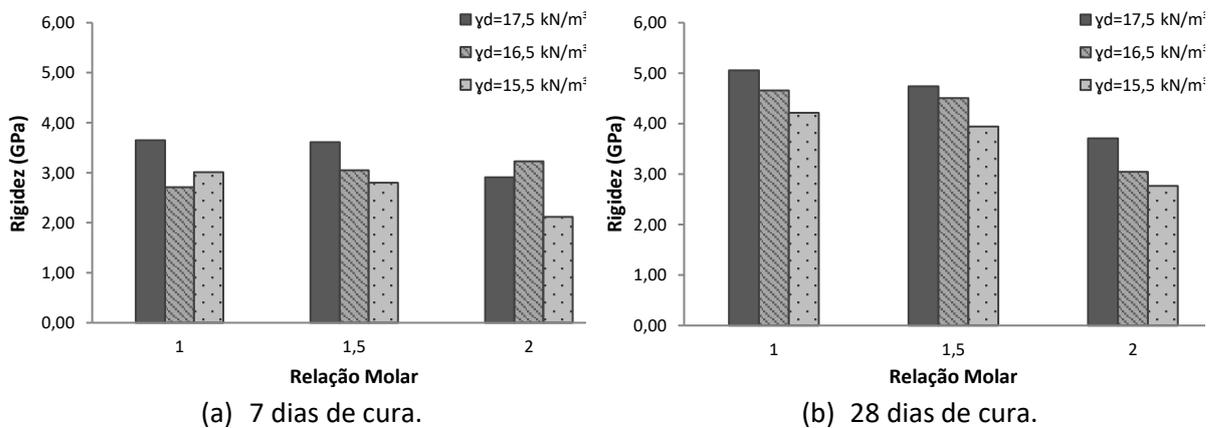
As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de rigidez à pequenas deformações das misturas álcali-ativadas de RFVM e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de 40 °C.

Figura 4.3 – Rigidez do solo com 10% de substituição (RFVM e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.4 – Rigidez do solo com 20% de substituição (RFVM e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Através das Figuras 4.3 e 4.4 é possível identificar que o comportamento de todas as misturas corresponde diretamente com o resultado de compressão simples, visto que, quanto maior a resistência à compressão de um material, maior será sua rigidez axial.

Os valores obtidos nas misturas de 10% a 7 dias de cura apresentam uma diferença entre 4GPa a 4,5GPa para todas as relações molares ao compararmos com os resultados de 28 dias de cura, tal comportamento está relacionado diretamente com a eficiência da cimentação para esta idade de cura, pois com a pouca cimentação gerada, ocorre a

redução dos pontos de contato entre os grãos, não permitindo uma continuidade de propagação da onda e com isso o ensaio fica comprometido.

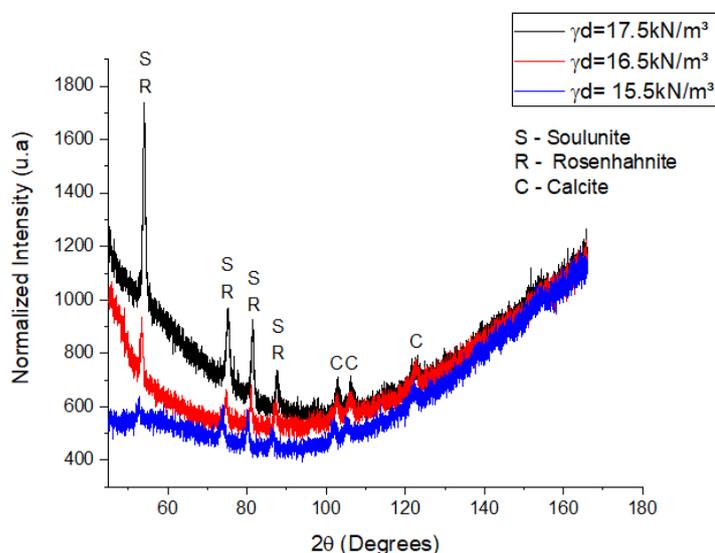
Para a taxa de substituição de 20% houve um incremento na rigidez de 7 para 28 dias de cura, tal incremento também está relacionado a eficiência da cimentação.

#### 4.1.3. Difração de Raios X – DRX

Neste tópico serão apresentadas as fases identificadas nas duas idades de cura das misturas álcali-ativadas de RFVM e CC. Para tanto se optou em utilizar amostras das misturas com o teor de 20% de substituição e relação molar 2, visto que, seu comportamento e resistências foram semelhantes a relação molar 1,5. Adicionado a isto, se tem a restrição das amostras das outras relações molares decorrente de problemas técnicos enfrentados neste trabalho.

A Figura 4.5 apresenta o consumo da calcita na formações de estruturas de C-S-H para a idade inicial de 7 dias de cura. Já a Figura 4.6 apresenta a consolidação deste consumo com uma redução dos picos de calcita e maior intensidade para os picos dos produtos formados para a idade de cura de 28 dias.

Figura 4.5 – Identificação das fases em 7 dias de cura (RFVM e CC)

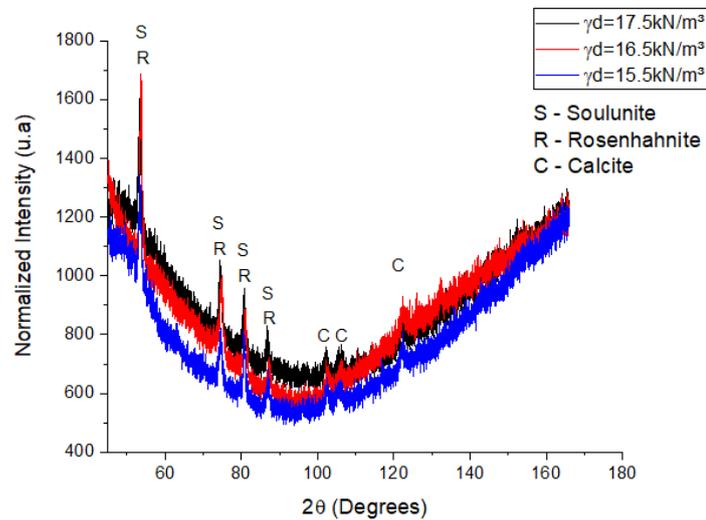


Fonte: Elaborado pela autora

Nota-se na Figura 4.5 que o comportamento da mistura com densidade de 15.5kN/m³ ainda apresenta a amorficidade do RFVM entre os ângulos de 45° a 70° o que reintera o comportamento mecânico, onde para essa mistura a resistência à compressão e o módulo

de elasticidade é inferior as demais, visto que o processo de dissolução é prejudicado pela porosidade, onde a dissolução da CC tende a percolar todos os poros do solo e dispersar as partículas do RFVM e a cimentação é reduzida.

Figura 4.6 – Identificação das fases em 28 dias de cura (RFVM e CC)



Fonte: Elaborado pela autora

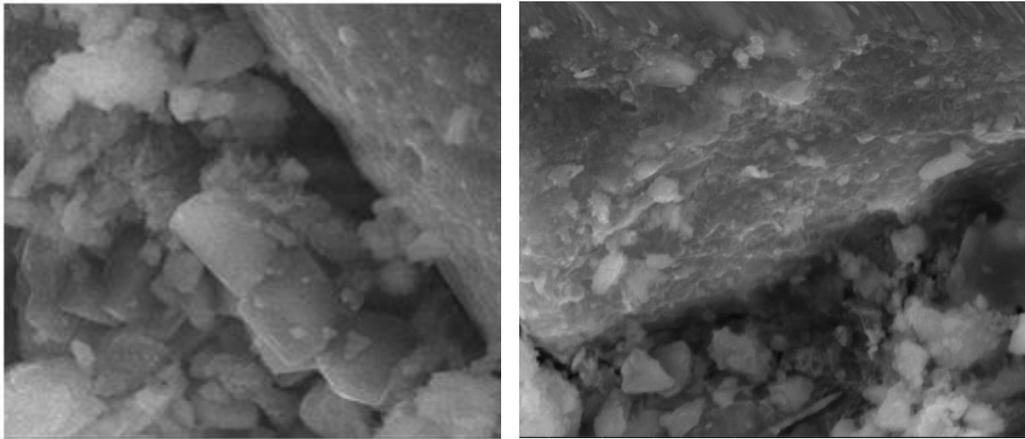
Conforme exposto é possível identificar a formação e consolidação de duas estruturas C-S-H, sendo estas Rosenhahnite ( $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2)$ ) e Soulinite ( $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]\text{H}_2\text{O}$ ), classificadas segundo Dharmawardhana & Ching (2014) como sorossilicatos com variação molar CaO/ SiO<sub>2</sub> entre 1 e 3.

Tais estruturas foram identificadas por Dharmawardhana & Ching (2014), Provis et al. (2016) e Dutta & Chatterjee (2017) através da ativação alcalina com diferentes precursores e ativadores podendo constatar que obedecendo os critérios de amorficidade, reatividade e relação molar, diferentes materiais com fonte de sílica apresentam estas estruturas como produto final. O que torna os resíduos deste trabalho competitivos perante a outros materiais mais nobres.

#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

O MEV/EDS foram realizados apenas nas amostras citadas no item anterior, desta forma as Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os respectivos resultados com magnificação de 25.000x. O ensaio foi realizado conforme os procedimentos descritos no item 3.2.6.

Figura 4.7 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ).

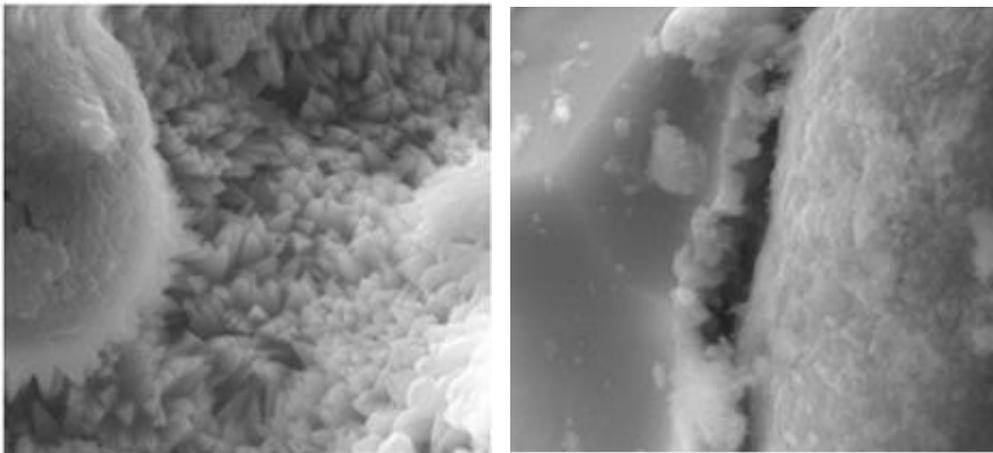


(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.8 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ).

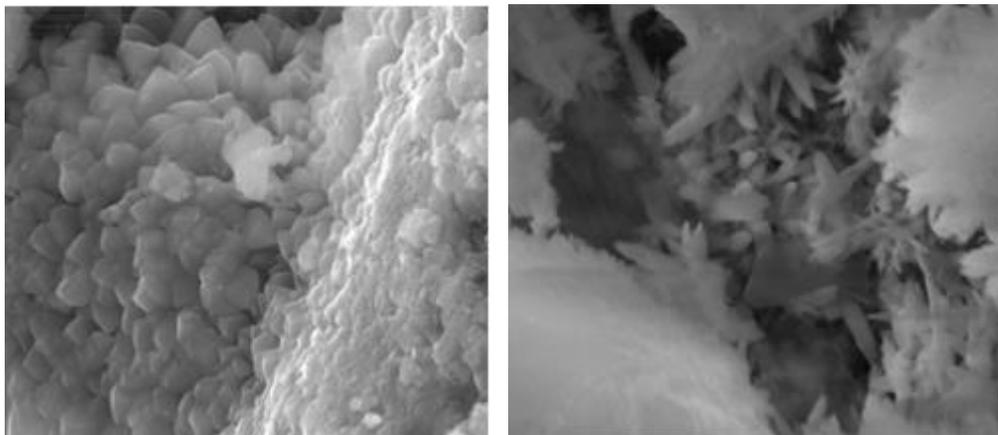


(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.9 – MEV/EDS misturas de RFVM e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ ).



(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a mistura com  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ , apresentada anteriormente como os melhores resultados de compressão e rigidez para este teor e relação molar, isso decorrente da cimentação.

Na Figura 4.7a apresenta as etapas de hidratação das misturas de RFVM e CC com  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ , é possível observar um volume inicial de formação do C-S-H com a precipitação de pequenos cristais, devido as reações de partícula de CC em dissolução e interação com a sílica do RFVM. No canto esquerdo da Figura 4.5a observa-se que os cristais que estão sendo formado são semelhantes aos cristais de C-S-H externos o que apresenta uma heterogeneidade da reação. Nesta etapa, os íons mais representativos são os de cálcio (Ca) e os de silício (Si), devido ao processo de dissolução do hidróxido de cálcio e quebra de ligação da sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

Já na Figura 4.7b pode-se observar o processo de consolidação das reações de hidratação do ligante, visto que, houve uma redução dos cristais de dissolução e a coagulação dos mesmos, no canto direito inferior é possível identificar alguns cristais da dissolução. O EDS apresenta a redução da intensidade dos picos de Si e Ca, análogo ao comportamento de 7 dias de cura, comportamento este que corrobora com os resultados encontrados por Carrasco et al., (2017).

Para as misturas de RFVM e CC com  $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ , apresenta comportamento análogo ao encontrado para o  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$  (ver Figura 4.8), com a diferença de que, esta mistura por apresentar densidade inferior a mistura citada anteriormente, a porosidade é maior o que favorece a expansão dos cristais, porém o preenchimento destes poros não foram totalmente efetivos para a idade de cura de 28 dias, uma vez que a reações pozolânicas são lentas.

O EDS para essa mistura apresenta comportamento análogo, com a diferenciação em sua amplitude em virtude da concentração do material.

As Figuras 4.9 apresentam os resultados das misturas com o  $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ , o comportamento é análogo as misturas anteriores. A Figura 4.7c que corresponde a idade de cura de 28 dias apresenta o gel C-S-H totalmente consolidado e na interface do grão de areia ainda é possível visualizar alguns poucos cristais reagindo.

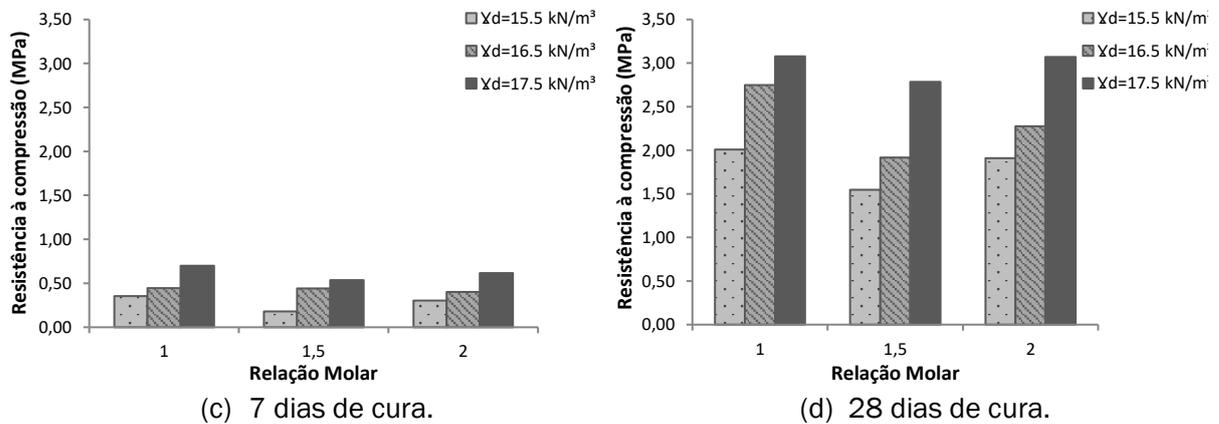
O EDS para esta mistura apresentou uma variabilidade, quando comparados aos resultados expostos anteriormente, por se tratar de uma análise pontual, que para este caso varreu uma área com magnificação de 1000x é possível que tenha ocorrido uma leitura equivocada para esta amostra.

## 4.2. MISTURAS DE CCA E CC

### 4.2.1. Resistência à Compressão

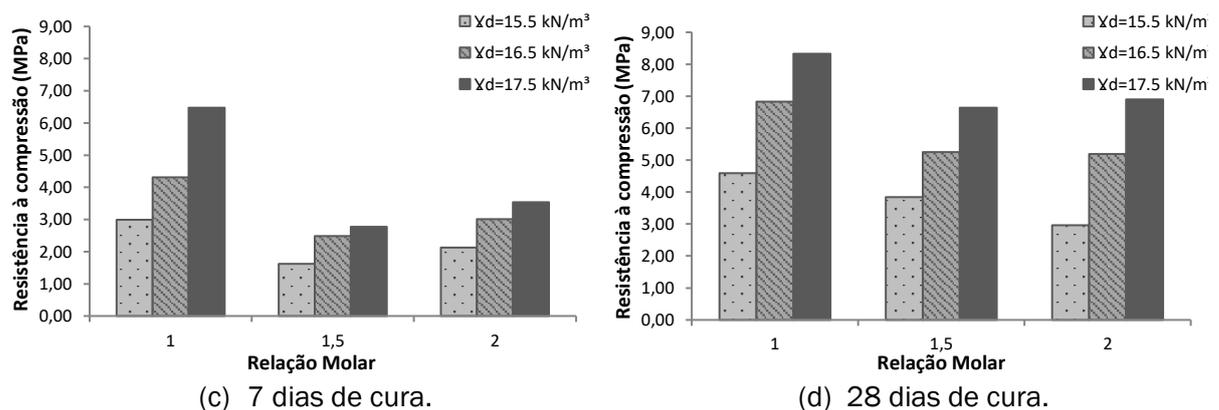
As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os resultados de compressão simples das misturas álcali-ativadas de CCA e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de 40 °C.

Figura 4.10 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.11 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se nos resultados das misturas de CCA e CC que o comportamento das misturas de 10% a 7 dias de cura é linear para as relações molares e que o ganho de resistência aos 28 dias de cura é de aproximadamente 3MPa para todas as relações molares.

Em relação as misturas de RFVM e CC, a cimentação da ativação da CCA apresentou um mais eficiente para 7 dias de cura com resultados superiores em todas as relações molares, tal comportamento está relacionado diretamente com as características físico-química dos materiais, uma vez que a CCA apresenta maior reatividade quando comparada com o RFVM, tamanho e formato de grãos definidos, associados a isto, inda se tem o teor de sílica disponível para a reação.

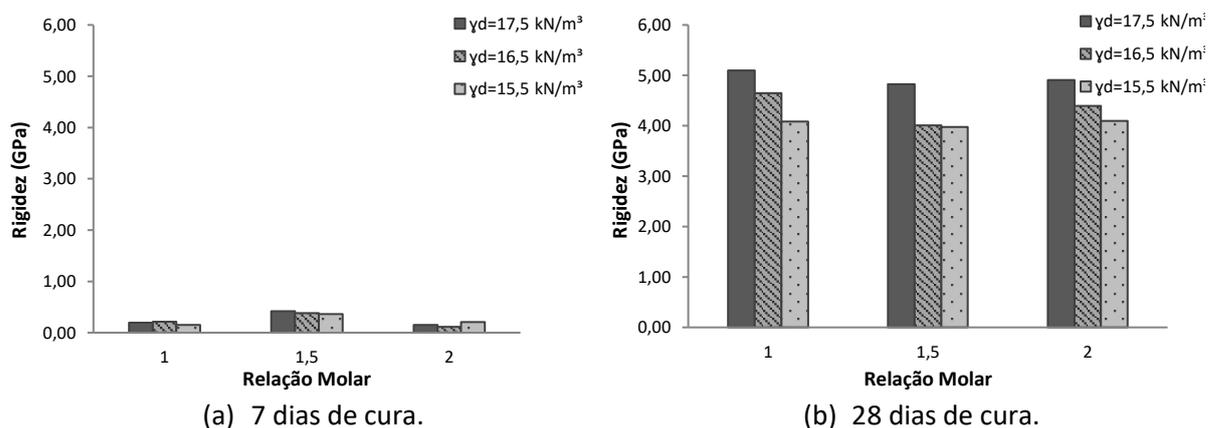
Para os valores encontrados para o teor de substituição de 20% para a melhor relação molar, sendo esta  $CaO/SiO_2=1$ , são de 6,48MPa para cura aos 7 dias e de 8,33MPa para 28 dias, comparativamente são valores maiores que os teores de 10%.

Segundo Cascaes (2016), a resistência à compressão está diretamente relacionada ao grau depolimerização alcançado na mistura, conferindo, assim, maior resistência mecânica quanto mais polimerizada for a estrutura formada.

#### 4.2.2. Rigidez a Pequenas Deformações

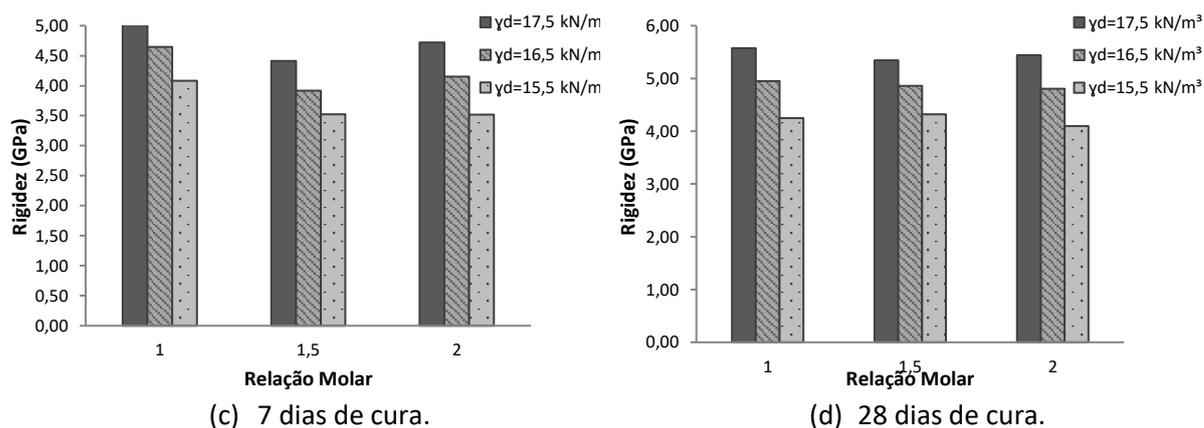
As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os resultados de rigidez à pequenas deformações das misturas álcali-ativadas de CCA e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de 40 °C.

Figura 4.12 – Rigidez do solo com 10% de substituição (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.13 – Rigidez do solo com 20% de substituição (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Analogamente aos resultados obtidos para as misturas de RFVM e CC, as Figuras 4.12 e 4.13 apresentam resultados de rigidez proporcionais à resistência a compressão, sendo que a diferença nos valores de rigidez para as misturas de 10% a 7 dias mantiveram-se com diferenças na mesma ordem de grandeza (entre 4GPa a 4.5GPa) quando comparadas com os resultados de 28 dias.

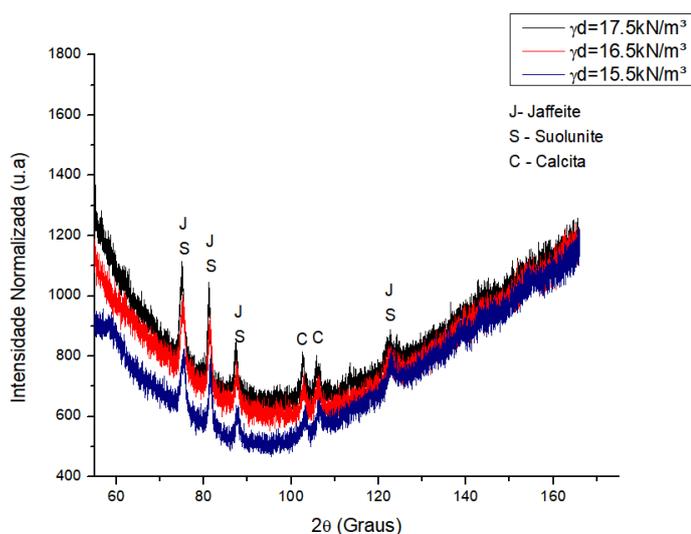
Para os resultados da taxa de substituição de 20% é possível observar que houve um pequeno acréscimo entre as idades de cura, conforme justificado anteriormente, a CCA possui uma elevada reatividade o que favorece a velocidade de reação, logo a cimentação proporcionada por essa mistura ocorre mais rapidamente do que as misturas de RFVM e CC.

### 4.2.3. Difração de Raios X – DRX

Neste tópico serão apresentadas as fases identificadas nas duas idades de cura das misturas álcali-ativadas de CCA e CC. Optou-se também em realizar nas amostras de 20% de substituição com relação molar 2.

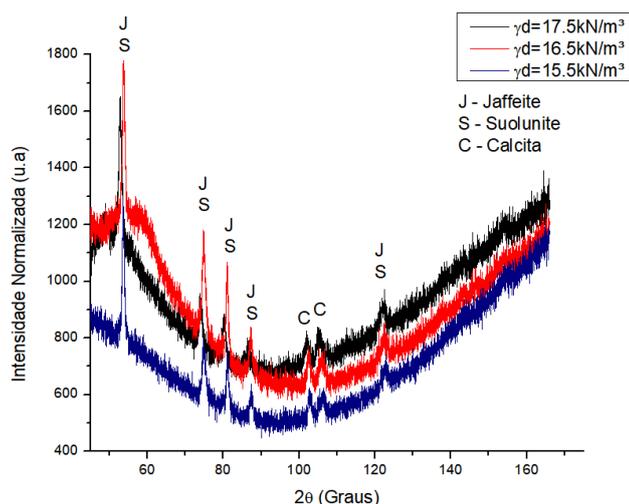
A Figura 4.14 apresenta o consumo da calcita na formações de estruturas de C-S-H para a idade inicial de 7 dias de cura. Já a Figura 4.15 apresenta a consolidação deste consumo com uma redução dos picos de calcita e maior intensidade para os picos dos produtos formados para a idade de cura de 28 dias, sendo estes identificados como Jaffeite ( $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_7](\text{OH})_6$ ) e Soullunite ( $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]\text{H}_2\text{O}$ ) também classificadas segundo Dharmawardhana & Ching (2014) como sorossilicatos com variação molar  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 1 e 3.

Figura 4.14 – Identificação das fases em 7 dias de cura (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.15 – Identificação das fases em 28 dias de cura (CCA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.2.4. MEV/EDS

O MEV/EDS foram realizados apenas nas amostras citadas no item anterior, desta forma as Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os respectivos resultados com magnificação de 25.000x. O ensaio foi realizado conforme os procedimentos descritos no item 3.2.6.

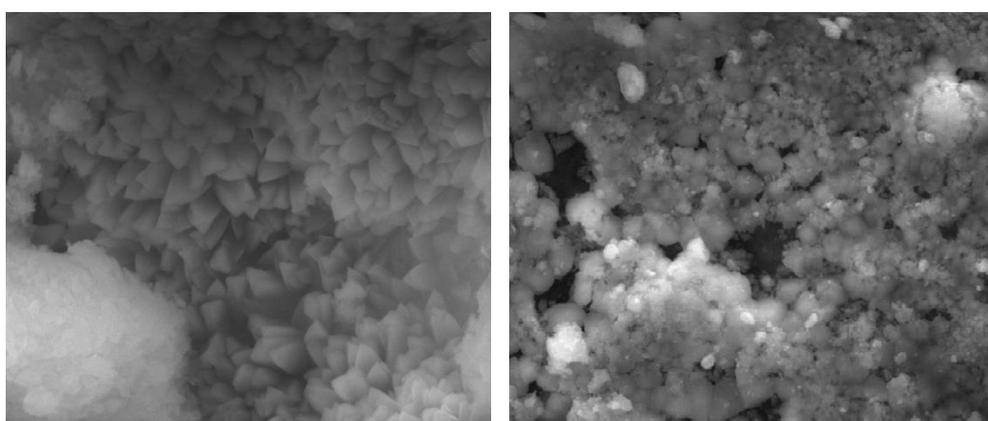
A Figura 4.16 apresenta os resultados para as misturas com  $\gamma_d = 17,5 \text{ kN/m}^3$ , para a idade de cura de 7 dias, observa-se um comportamento análogo ao das misturas da RFVM e CC,

porém devido as propriedades físico-químicas da CCA, conforme discutido anteriormente, a velocidade de reação é diferente.

A cimentação das misturas de CCA e CC aos 28 dias de cura fica evidente para todas as densidade, conforme pode ser visto nas Figuras 4.16b, 4.17b e 4.18b, devido a redução dos cristais.

O EDS manteve o mesmo comportamento apresentando os íons cálcio (Ca) e silício (Si) compõem a estrutura cristalina formada.

Figura 4.16 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ).

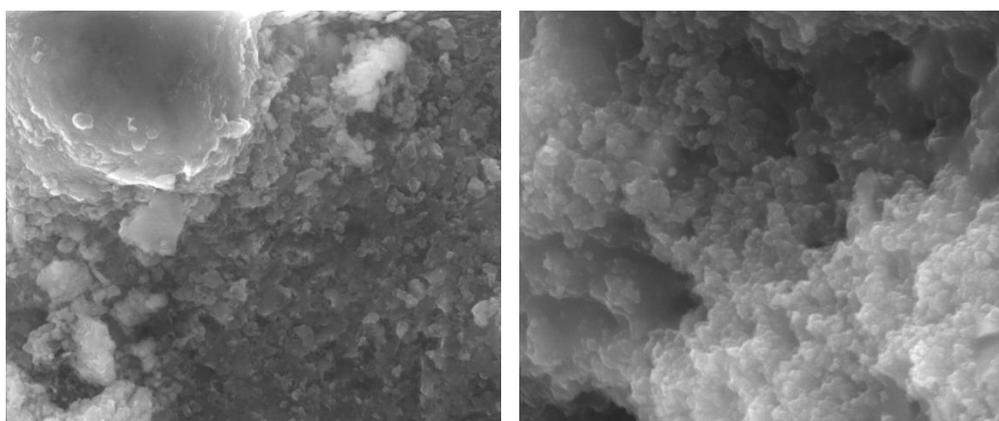


(a) 7 dias de cura.

(b) 7 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.17 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ ).

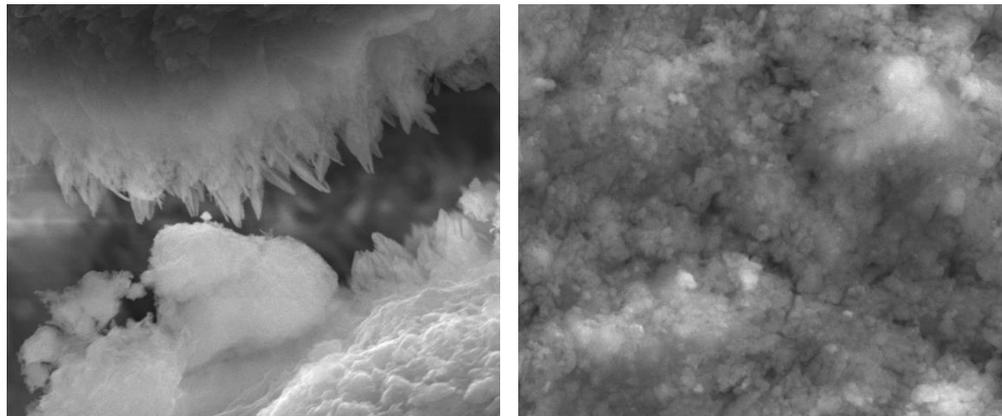


(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.18 – MEV/EDS misturas de CCA e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ ).



(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

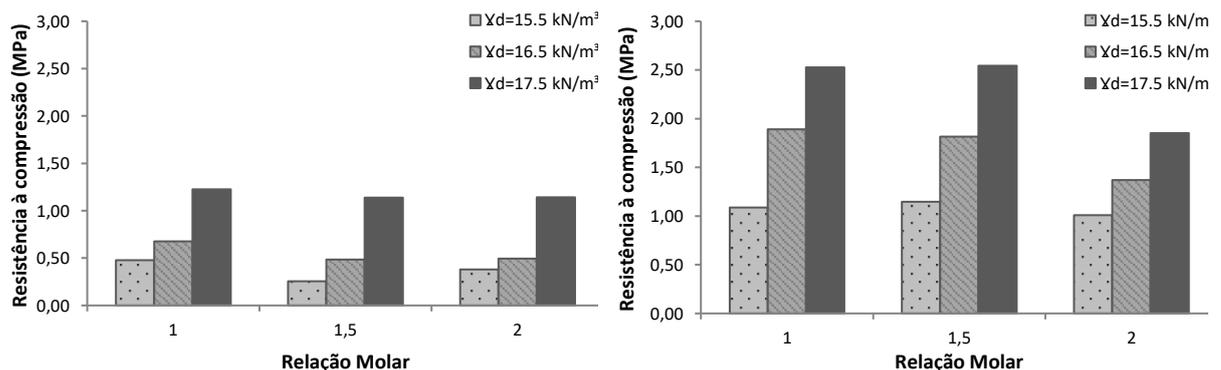
Fonte: Elaborado pela autora.

### 4.3. MISTURAS DE SA E CC

#### 4.3.1. Resistência à Compressão

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os resultados de compressão simples das misturas álcali-ativadas de SA e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de  $40^\circ\text{C}$ .

Figura 4.19 – Resistência à compressão de 10% de substituição do solo (SA e CC).



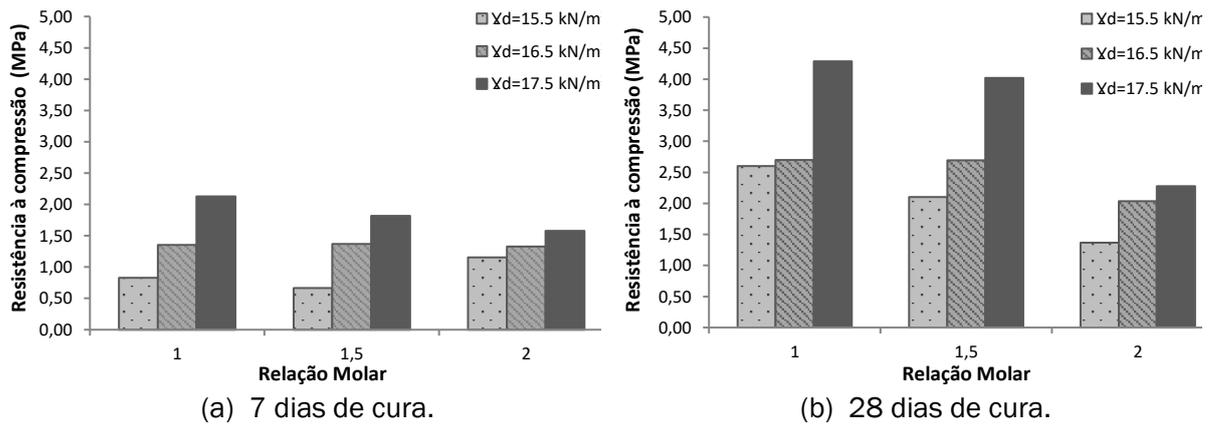
(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados de compressão simples das misturas de SA e CC para as idades de 7 dias de cura apresentam o mesmos comportamentos das misturas anteriores, mantendo a relação molar 1 com os melhores resultados. Já o ganho de resistência em função da idade de cura foi de aproximadamente 2MPa para as misturas de 10% e de 2,5MPa para as misturas de 20%, visto o incremento da temperatura de cura na reação.

Figura 4.20 – Resistência à compressão de 20% de substituição do solo (SA e CC).



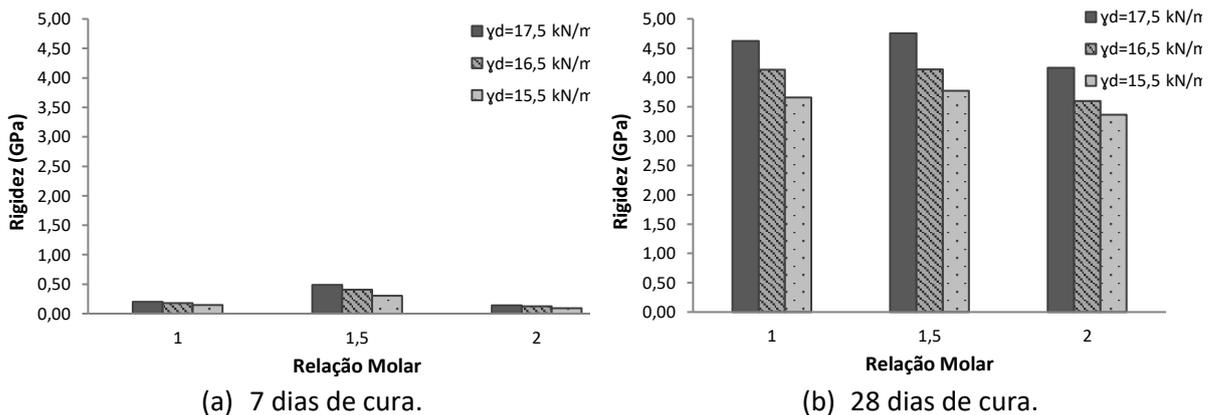
Fonte: Elaborado pela autora.

No entanto, a ordem de grandeza dos resultados em relação aos outros materiais apresenta-se equivalente para as misturas de RFVM e CC, e inferior as misturas de CCA e CC. Tal comportamento está relacionado diretamente com as propriedades físico-química da sílica ativa.

#### 4.3.2. Rigidez à Pequenas Deformações

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados de rigidez à pequenas deformações das misturas álcali-ativadas de SA e CC curadas a 7 e 28 dias em temperatura controlada de 40 °C.

Figura 4.21 – Rigidez do solo com 10% de substituição (SA e CC).

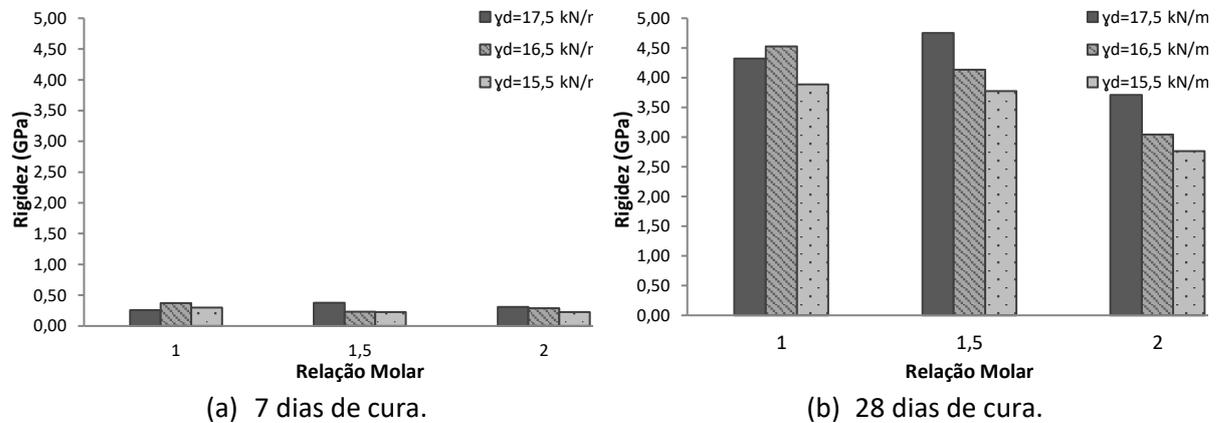


Fonte: Elaborado pela autora

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados de rigidez à pequenas deformações diferente dos comportamentos observados nas misturas anteriores, a rigidez a 7 dias para os dois teores de substituição apresentou valores muito baixos e com uma variação nos valores das relações molares para 10%, tal pode ser considerado como uma

particularidade do material e sua interação com o ativador, tendo em vista que as pozolanas anteriores apresentaram comportamento semelhante entre si.

Figura 4.22 – Rigidez do solo com 20% de substituição (SA e CC).



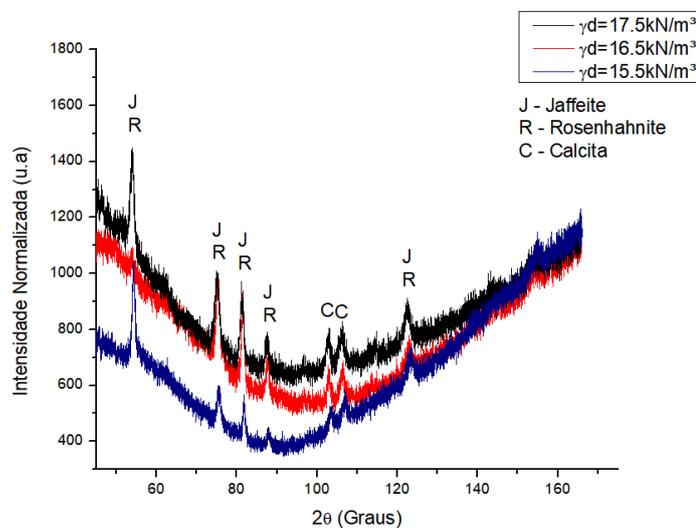
Fonte: Elaborado pela autora

Já para os 28 dias de cura, nota-se, um incremento na rigidez que corresponde ao comportamento de compressão simples. Para esta idade de cura é possível identificar a consolidação da cimentação, mantendo um comportamento análogo as outras misturas para o mesmo período de cura.

### 4.3.3. Difração de Raios X – DRX

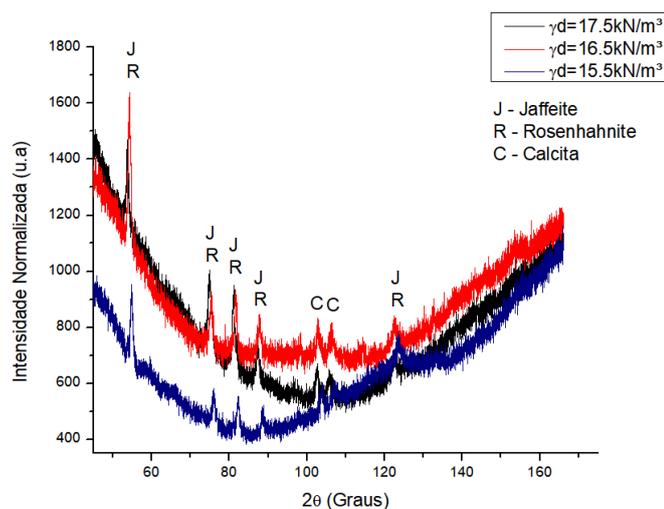
Neste tópico serão apresentadas as fases identificadas nas duas idades de cura das misturas álcali-ativadas de SA e CC. As misturas escolhidas seguiram os critérios dos tópicos anteriores.

Figura 4.23 – Identificação das fases em 7 dias de cura (SA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4.24 – Identificação das fases em 28 dias de cura (SA e CC).



Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.3.4. MEV/EDS

Neste tópico serão discutidos os comportamentos da microestrutura e formação de gel de hidratação das misturas álcali-ativadas de SA e CC. Para tanto se optou em utilizar amostras das misturas com o teor de 20% de substituição e relação molar 2, visto que, seu comportamento e resistências foram semelhantes a relação molar 1,5. Adicionado a isto, se tem a restrição das amostras das outras relações molares em decorrer de problemas técnicos enfrentados neste trabalho.

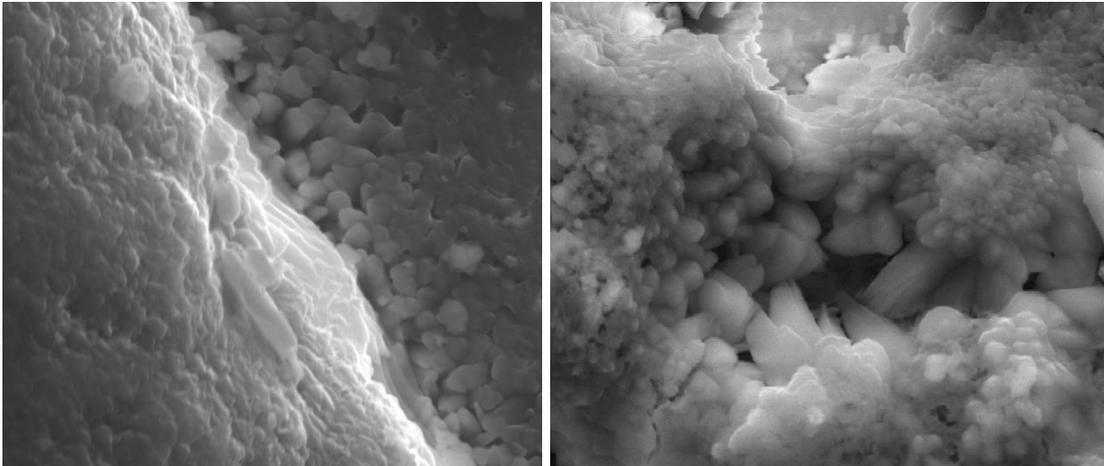
As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam os resultados obtidos de acordo com a densidade das misturas, sendo estas,  $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ,  $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$  e  $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ , respectivamente. O ensaio foi realizado conforme os procedimentos descritos no item 3.2.6.

Análogo ao comportamento das misturas anteriormente apresentadas, as misturas de SA e CC apresentam aos 7 dias de cura, uma grande de cristais de hidratação decorrente do processo de dissolução da CC e a reação com a Si liberada no meio alcalino. A Figura 4.20a ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ ) a formação de C-S-H externo semelhante ao encontrado nas misturas de RFVM e CC.

Para a cura aos 28 dias, as Figuras 4.19c e 4.20c ainda apresentam uma certa quantidade de cristais para reagir, porém a Figura 4.21c ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ ) nota-se que a quantidade é menor, devido a maior porosidade apresentada para essa mistura.

Em relação ao EDS, nota-se que os íons indicados que constituem a estrutura das misturas permanecem os mesmos (Ca e Si), porém aos 28 dias de cura ocorre uma redução do pico, visto que o mesmo está diretamente ligada ao processo de cimentação.

Figura 4.19 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=17,5\text{kN/m}^3$ ).

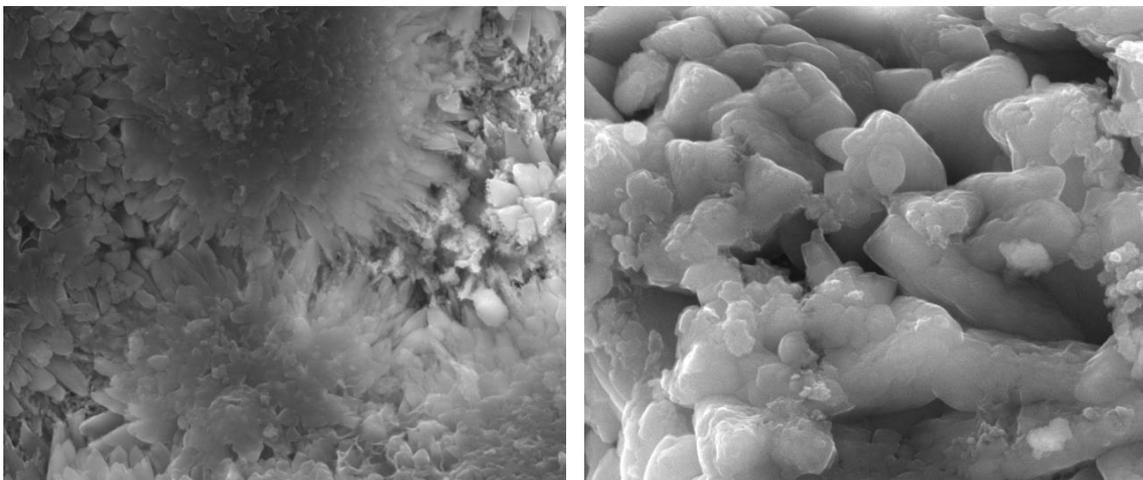


(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.20 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=16,5\text{kN/m}^3$ ).

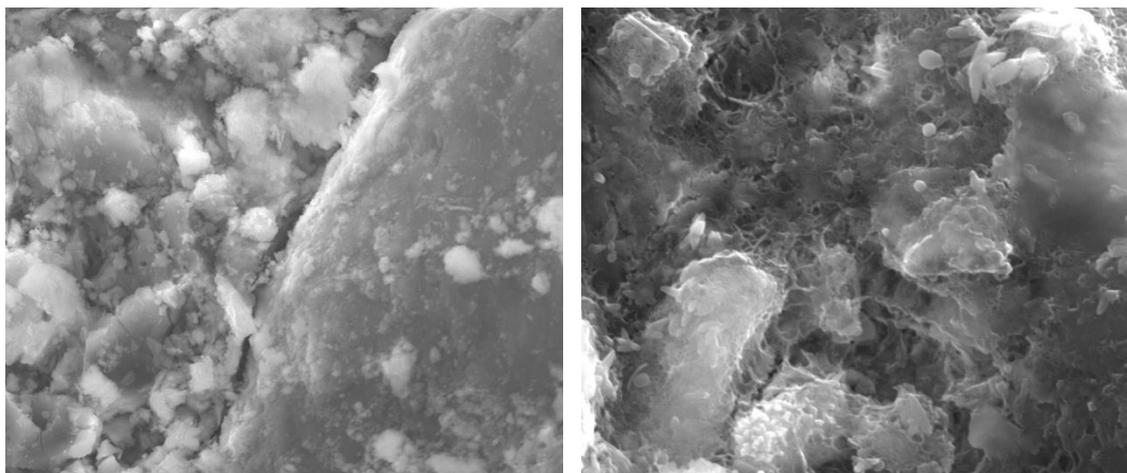


(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.21 – MEV/EDS misturas de SA e CC ( $\gamma_d=15,5\text{kN/m}^3$ ).



(a) 7 dias de cura.

(b) 28 dias de cura.

Fonte: Elaborado pela autora.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa tinha por objetivo estudar o comportamento de uma areia cimentada a partir de sistemas ligantes álcali-ativados, com diferentes fontes de sílica (RFVM, CCA e SA) utilizadas como precursor e ativada alcalinamente pela CC, após a análise e discussão dos resultados serão apresentadas neste tópicos algumas considerações sobre o comportamento desses materiais.

- Quanto a resistência à compressão simples:

Todas as misturas apresentaram resultados satisfatórios, sendo que os melhores resultados foram os com a relação molar 1 e  $\gamma_d=17,5 \text{ kN/m}^3$ . No entanto do ponto de vista de aplicabilidade, os resultados das misturas de RFVM e CC com teor de substituição de 10% apresentaram resultados de resistência baixos quando comparados aos resultados obtidos nas outras misturas nas mesmas condições. Já as misturas de CCA e CC apresentaram os melhores resultados para todas as misturas e idade de cura quando comparados aos outros materiais.

De uma forma geral a metodologia mostrou-se válida para todos os materiais utilizados nesta pesquisa, fato este que aumenta a sua aplicabilidade a outros materiais, visto que na bibliografia encontrada já existem estudos a aplicando a outros materiais (metacaulim e resíduo da cerâmica vermelha).

- Quanto a rigidez à pequenas deformações

O comportamento apresentado correspondeu ao desempenho a compressão simples, de modo que, os maiores valores foram encontrados nos corpos de prova de maior resistência, isto mostrou-se verdadeiro para todos os teores e idade de cura, dentro do mesmo grupo de teores de substituição. No entanto, percebe-se que ao compararmos os teores de misturas de 10 e 20% curados a 28 dias apresentam valores de rigidez na mesma ordem de grandeza.

- Quanto a análise da microestrutura formada

De maneira geral, a formação dos produtos de hidratação foram gerados em todas as misturas, com a diferença de consolidação da cimentação para as misturas de CCA e CC, devido as suas propriedades físico-químicas.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo desenvolvido apresenta-se as seguintes proposta para realização de trabalhos futuros:

- a) Utilizar outros ativadores, visto que, a cal é um ativador com potencial reduzido quando comparados aos ativadores estabelecidos;
- b) Utilizar outras relações molares para se ter um melhor aproveitamento e potencializar o uso desses materiais;
- c) Variar o teor de substituição por valores intermediários a faixa apresentada neste trabalho;
- d) Avaliar o efeito do tempo de cura na evolução das propriedades mecânicas;
- e) Utilizar diferentes temperaturas de cura;
- f) Avaliar a durabilidade, em especial a lixiviação do material.;
- g) Avaliar potenciais processos contaminantes da cal de carbureto na reação com os materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÂNGULO, Sérgio Cirelli; ZORDAN, Sérgio Edurado; JOHN, Vanderley Moacyr. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. **São Paulo: SP**, 2001.

AL BAKRIA, AM Mustafa et al. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. **Physics Procedia**, v. 22, p. 286-291, 2011.

APOLONIO, Priscila Honorio. **Produção de geopolímeros usando cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

ARMESTO, L. et al. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 3, p. 171-179, 2002.

BERNAL, S. A. et al. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. **Waste and Biomass Valorization**, 3 (1), 99-108. 2012.

CRIADO, María; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, n. 16, p. 2048-2054, 2005.

COOP, M. R.; ATKINSON, J. H. The mechanics of cemented carbonate sands. **Geotechnique**, v. 43, n. 1, p. 53-67, 1993.

DAVIDOVITS, Joseph. **Mineral polymers and methods of making them**. U.S. Patent n. 4,349,386, 14 set. 1982.

DAVIDOVITS, Joseph. Properties of geopolymer cements. In: **First international conference on alkaline cements and concretes**. Kiev State Technical University, Ukraine: Scientific Research Institute on Binders and Materials, 1994. p. 131-149.

DAVIDOVITS, Joseph; DAVIDOVITS, Michel; DAVIDOVITS, Nicolas. **Process for obtaining a geopolymericalumino-silicate and products thus obtained**. U.S. Patent n. 5,342,595, 30 ago. 1994.

DAVIDOVITS, F.; DAVIDOVITS, J. Long-lasting Roman Cements and Concretes. In: **Proceedings of the Second International Conference Geopolymère'99**. 1999. p. 315-320.

DELLA, Viviana Possamai et al. Comparative study of silica obtained from acid leaching of rice husk and the silica obtained by thermal treatment of rice husk ash. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

DUXSON, Peter et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590-1597, 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. **Fuel**, v. 82, n. 18, p. 2259-2265, 2003.

FERNANDES-JIMINEZ, et al. Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 1001-1006, 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and concrete research**, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, 2005.

FOLETTO, Edson Luiz et al. Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate. **Materials Research**, v. 9, n. 3, p. 335-338, 2006.

FOPPA, D. Análise de Variáveis-chave no Controle da Resistência Mecânica de Solos Artificialmente Cimentados, 2005. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. 2015. p. 19-47.

GERALDO, Rodrigo Henrique et al. Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz. 2016.

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

HOPPE FILHO, Juarez. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 257-262, 2000.

KIM, Yun Yong et al. Strength and durability performance of alkali-activated rice husk ash geopolymer mortar. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LADE, Poul V.; OVERTON, Daniel D. Cementation effects in frictional materials. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 115, n. 10, p. 1373-1387, 1989.

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

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

MACIOSKI, Gustavo et al. **Estudo da álcali-ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MEDINA, A. Engler. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MENDONÇA, Carlos Manuel Dominguez. **Ativação alcalina e inertização de resíduos industriais**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

MURTA, F. L. **Produção De Argamassas A Partir Da Ativação Alcalina De Metacaulim E De Resíduo De Tijolo Moído Por Cales Virgem E Hidratada**. 105 f. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF (Dissertação de mestrado), 2008

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999.

PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, Joao; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305-1314, 2008.

PACHECO-TORGAL, Fernando et al. **Eco-efficient construction and building materials: life cycle assessment (LCA), eco-labelling and case studies**. woodhead Publishing, 2014.

PINTO, Amândio Teixeira. **Ativação alcalina de sistemas ligantes á base de metacaulino**. 2004. Tese de Doutorado. Tese de Doutoramento.

PINTO, Amândio Teixeira. Introdução ao estudo dos geopolímeros. **Universidade De Trás-Os-Montes E Alto Douro: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**, 2006.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jan StephanusJakob (Ed.). **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. Elsevier, 2009.

PROVIS, John L.; BERNAL, Susan A. Binder chemistry–blended systems and intermediate Ca content. In: **Alkali Activated Materials**. Springer, Dordrecht, 2014. p. 125-144.

PROVIS, John L.; BERNAL, Susan A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

PROVIS, John L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**, v. 47, n. 1-2, p. 11-25, 2014.

PROVIS, John L.; PALOMO, Angel; SHI, Caijun. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110-125, 2015.

PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, n. 9, p. 191-202, 1940.

RAMÍREZ, J. J.; MARTÍNEZ, J. D. Experimentos de gasificaciónconcasarilla de arroz colombiana enlecho fluidizado. **ColecciónMonografías y Tesis**, v. 4, p. 186, 2007.

RASHIDIAN-DEZFOULI, H.; RANGARAJU, P. R. Role of ground glass fiber as a supplementary cementitious material in improving selected properties of portland cement concrete,(No. 17-04237). **Transportation Research Record, DOI**, v. 10, p. 2629-03, 2017.

RILEM, T. C. 224-AAM. **Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report**, p. 396, 2014.

SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca et al. Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos. 2016.

SATHONSAOWAPHAK, Apha; CHINDAPRASIRT, Prinya; PIMRAKSA, Kedsarin. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 44-50, 2009.

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

TORGAL, Fernando Pacheco; JALALI, Said. Ligantes obtidos por activação alcalina. 2009.

TRINDADE, Guilherme Hoehr. Influência da incorporação de cinza da casca do arroz e sílica ativa no cimento Portland frente à reação álcali-sílica: desenvolvimento de uma nova proposta de método para avaliação da RAS em materiais suplementares ao cimento Portland. 2015.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2997-3006, 2007.

YANG, Keun-Hyeok; SONG, Jin-Kyu. Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide. **Journal of materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 3, p. 119-127, 2009.

YESILLER, Nazli; INCI, Gokhan; MILLER, Carol J. Ultrasonic testing for compacted clayey soils. In: **Advances in Unsaturated Geotechnics**. 2000. p. 54-68.