

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

**Desenvolvimento de um ligante álcali-ativado produzido a partir
de cal de casca de ovo e cinza de casca de arroz para aplicação em
elementos pré-fabricados**

Flávio Antônio Ferreira

Porto Alegre
2023

FLÁVIO ANTÔNIO FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM LIGANTE ÁLCALI-ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE CAL DE CASCA DE OVO E
CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA APLICAÇÃO EM
ELEMENTOS PRÉ-FABRICADOS**

Tese 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 Doutor em Engenharia.

Porto Alegre
2023

FLÁVIO ANTÔNIO FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM LIGANTE ÁLCALI-ACTIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE CAL DE CASCA DE OVO E
CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA APLICAÇÃO EM
ELEMENTOS PRÉ-FABRICADOS**

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração: Estruturas, e aprovada em sua forma final pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 01 de fevereiro de 2023

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph.D. Concordia University, Canadá
Orientador

Prof. Jean Marie Desir
D.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro
Coorientador

Prof. Lucas Festugato
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva (UFOP)
Dr. pela Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Pedro Domingos Marques Prietto (UPF)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Karla Salvagni Heineck (UFRGS)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

CIP - Catalogação na Publicação

Ferreira, Flávio Antônio

Desenvolvimento de um ligante álcali-ativado produzido a partir de cal de casca de ovo e cinza de casca de arroz para aplicação em elementos pré-fabricados / Flávio Antônio Ferreira. -- 2023. 227 f.

Orientador: Nilo César Consoli.

Coorientador: Jean Marie Desir.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. cimento álcali-ativado. 2. cinza de casca de arroz. 3. cal de casca de ovo. 4. cura térmica. 5. elementos pré-fabricados. I. Consoli, Nilo César, orient. II. Desir, Jean Marie, coorient. III. Título.

Dedico este trabalho à minha esposa Paula e ao meu filho
Antônio Carlos razão de tudo na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Nilo César Consoli, pela orientação, assistência, confiança, motivação, amizade e conhecimento compartilhado. Suas orientações foram sempre precisas desde a sugestão do tema até a conclusão do trabalho. Agradeço a Deus por colocá-lo no meu caminho. Foi uma honra trabalhar com um dos maiores pesquisadores do Brasil.

Gostaria de agradecer ao meu coorientador Prof. Jean Marie Desir, que foi muito importante durante todo o desenvolvimento dessa pesquisa e principalmente no início do processo, quando decisões importantes precisaram ser tomadas.

Gostaria de agradecer aos membros da banca examinadora: Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva, Prof. Pedro Domingos Marques Prietto e Profa. Karla Salvagni Heineck pela generosidade em aceitar o convite e contribuir para a melhoria do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (DEC-UFV) pelo afastamento de minhas atividades docentes durante a realização do doutorado. Agradeço aos meus colegas, professores do Setor de Estruturas, pelo apoio e incentivo. Agradeço em especial aos amigos Prof. José Maria Franco de Carvalho, Prof. Leonardo Pedroti e M.Sc. Gustavo Lima pelo constante apoio durante a realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ppgec-ufrgs) pela oportunidade de integrar um programa de excelência. Em especial ao Prof. Acir Mércio Loredou-Souza, Prof. Marcelo Maia Rocha e Profa. Carla Schwengber Ten Caten por compartilhar conhecimento e contribuir para minha formação.

A todos os colegas de jornada do LEGG, em especial aos amigos Gledsa Vieira, Mariana Tonini, René Salgueiro e Suellen Ferrazzo. Agradeço em especial ao D.Sc. Andrés Lotero pela amizade e constante apoio durante a realização deste trabalho.

À Pilecco Nobre pela doação da cinza de casca de arroz e à confeitaria Doce Entrega pelas cascas de ovo.

À minha mãe Elizabeth a quem devo, além de outras coisas, minha formação como ser humano. À minha esposa Paula por todo amor, carinho, companheirismo, paciência e abnegação. Obrigado por dividir a vida comigo. Ao meu filho Antônio Carlos a quem peço desculpas pelas diversas vezes em que utilizei aquela famosa frase: “Agora não filho. Agora papai está ocupado”.

Acima de tudo, agradeço a Deus, o Criador de todas as coisas, por me iluminar e me guiar até aqui. A Ele toda honra e toda glória, agora e para sempre.

RESUMO

FERREIRA, F. A. **Desenvolvimento de um ligante álcali-ativado produzido a partir de cal de casca de ovo e cinza de casca de arroz para aplicação em elementos pré-fabricados.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre.

Cimentos álcali-ativados (AACs) vêm sendo pesquisados nos últimos anos e apontados como possíveis alternativas à utilização do cimento Portland, que tem na sua produção um alto impacto ambiental relacionado ao esgotamento de jazidas minerais e elevada emissão de CO₂. AACs ainda podem ser produzidos a partir de resíduos e/ou subprodutos de diversos setores da economia. Um AAC produzido a partir de cinza de casca de arroz (RHA) e cal de casca de ovo (ESL), e ativados por NaOH e KOH foi desenvolvido na presente pesquisa. Um projeto composto de segunda ordem foi elaborado para avaliar a influência de parâmetros como relação ESL/RHA, teor de álcalis, relação água-ligante, temperatura de cura e tipo de ativador alcalino no desempenho mecânico do AAC proposto e obtenção da dosagem ótima. Estudos específicos ainda buscaram avaliar o efeito do tempo de cura térmica e do tempo de cura complementar à temperatura ambiente no desenvolvimento da UCS para o “ligante ótimo”, assim como o comportamento deste quando submetido a temperaturas elevadas. Por fim, o efeito de diferentes densidades de moldagem sobre o comportamento mecânico do “ligante ótimo” foi avaliado. Os resultados indicaram a relação ESL/RHA 30/70, 3% de teor de álcalis e temperatura de cura de 60°C como parâmetros ótimos, tendo a mistura atingido UCS de 18 MPa aos 3 dias de idade. Os resultados de XRD e FTIR mostram que a formação do gel C-S-H aumenta quando se aumenta a relação ESL/RHA até 30%, o teor de álcalis até 3% e a temperatura de cura até 60°C. Acima desses valores, a formação de C-S-H tende a diminuir. Os ligantes ativados por KOH obtiveram resultados de UCS em média 10% superiores aos ativados por NaOH. Após 2 horas de cura térmica o material já atinge 75% da resistência final e após 8 horas de cura térmica não há aumento significativo na UCS. Quando expostos a temperaturas elevadas, os ligantes ativados por NaOH não apresentaram perda de resistência, enquanto os ativados por KOH apresentaram queda de resistência a partir de 600°C, mas ainda preservando 63% de sua resistência inicial a 1000°C. Resultados de DRX e FTIR mostraram que o C-S-H se transformou em wollastonita após exposição a 800°C. Os resultados de UCS para a diferentes densidades de moldagem variaram entre 5 e 42 MPa, e apresentaram excelente correlação com o índice porosidade/teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}). Resultados de DRX e FTIR indicam que a densidade de moldagem não influencia na formação do gel C-S-H. Por fim, conclui-se que o ligante apresenta bom potencial para aplicação em elementos pré-fabricados visto que atinge em apenas 8 horas resistências compatíveis às prescritas em normas de blocos com fins estruturais.

Palavras-chave: *cimento álcali-ativado, cinza de casca de arroz, cal de casca de ovo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, propriedades mecânicas, microestrutura, cura térmica, teor de álcalis.*

ABSTRACT

FERREIRA, F. A. **Development of an alkali-activated binder produced from eggshell lime and rice husk ash for application in precast elements.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre.

Alkali-activated cements (AACs) have been researched in recent years and pointed out as a possible alternative to Portland cement, whose production has a high environmental impact related to the depletion of mineral deposits and increased CO₂ emissions. AACs can still be produced from waste and/or by-products from different sectors of the economy. An AAC produced from rice husk ash (RHA) and eggshell lime (ESL), and activated by NaOH and KOH was developed in the present research. A second-order composite design was carried out to evaluate the influence of parameters such as ESL/RHA ratio, alkali content, water-binder ratio, curing temperature and type of alkaline activator on the mechanical performance of the proposed AAC, and to obtain the optimal dosage. Specific studies also sought to evaluate the effect of thermal curing time and additional curing time at room temperature on the development of the UCS for the “optimal binder”, as well as its behavior when subjected to high temperature. Finally, the effect of different molding densities on the mechanical behavior of the “optimal binder” was evaluated. Results indicated the ESL/RHA 30/70 ratio, 3% alkali content, and curing temperature of 60°C as optimal parameters, with the mixture reaching UCS of 18 MPa at 3 days of age. XRD and FTIR results show that C-S-H gel formation increases when increasing ESL/RHA ratio up to 30%, alkaline content up to 3%, and curing temperature up to 60°C. Above these values, the formation of C-S-H tends to decrease. Binders activated by KOH obtained UCS results on average 10% higher than those activated by NaOH. When exposed to high temperatures, the binders activated by NaOH did not show loss of strength, while those activated by KOH showed a drop-in strength from 600°C but still preserved 63% of their initial strength at 1000°C. XRD and FTIR results showed that C-S-H transformed into wollastonite after exposure to 800°C. The UCS results for the different molding densities ranged between 6 and 42 MPa and showed an excellent correlation with the porosity/binder volumetric content index (η/B_{iv}). DRX and FTIR results indicate that the molding density does not influence the formation of the C-S-H gel. Finally, it is concluded that the binder has good potential for application in precast elements since it reaches in just 8 hours resistance compatible with those prescribed in standards for structural blocks.

Keywords: *Alkali-activated cement, rice husk ash, eggshell lime, sodium hydroxide, potassium hydroxide, mechanical properties, microstructure, thermal curing, alkali content.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação dos materiais álcali ativados.....	25
Figura 2.2 - Componentes de um sistema álcali-ativado.....	26
Figura 2.3 - Solubilidade da sílica solúvel de escórias e aluminossilicatos em função do pH.	28
Figura 2.4 - Solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH.....	28
Figura 2.5 - Faixa usual de composições de alguns precursores em um diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	31
Figura 2.6 - Processo e produtos de reação ativação alcalina de um precursor	32
Figura 2.7- Modelo teórico para o mecanismo de reação da álcali-ativação da escória	34
Figura 2.8 - Modelo estrutural de um gel C-S-H contendo Al: a) cadeias lineares; b) cadeias lineares com estruturas reticuladas esporádicas, formando planos	35
Figura 2.9 - Representação esquemática das fases formadas em ligantes álcali-ativados	36
Figura 2.10 - Modelo conceitual do processo de geopolimerização	38
Figura 2.11 - Esquema da evolução da resistência mecânica com a evolução da geopolimerização.....	39
Figura 2.12 - Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H.....	40
Figura 2.13 - Modelo de ativação alcalina para precursores híbridos.....	43
Figura 2.14 - Representação em diagrama ternário dos produtos de reação de um ligante híbrido à base de escória e cinzas volante	44
Figura 2.15 - Resistência à compressão versus relação CaO/SiO ₂	46
Figura 2.16 - Resistência a compressão versus relação escória / cinza volante	47
Figura 2.17 - Resultados de resistência à compressão de argamassas à base de vidro moído em função do tipo de ativador alcalino (NaOH e KOH).....	49
Figura 2.18 - Resistência à compressão versus concentração molar de NaOH e/ou KOH.....	50
Figura 2.19 - Efeito do teor de álcalis na resistência à compressão de uma argamassa à base de escória de alto forno	52
Figura 2.20 - Efeito da interação entre o teor de Na ₂ O e a relação BSF/Mk sobre a resistência a compressão	53
Figura 2.21 - Efeito da concentração molal de NaOH na resistência à compressão de uma pasta a base de vidro moído e cal de carbureto.....	54
Figura 2.22 - Evolução da densidade e da porosidade em função do teor de água: a) densidade; b) porosidade	55

Figura 2.23 - Evolução do teor de água e da porosidade em função da temperatura de secagem: a) teor de água; b) porosidade.....	56
Figura 2.24 - Influência do teor de água: a) na resistência à compressão; b) na porosidade ...	56
Figura 2.25 - Dissolução de Al^{3+} e Si^{4+} em função da concentração de NaOH para 25 e 80°C	58
Figura 2.26 - Resistência à compressão em função do tipo de cura.....	58
Figura 2.27 - Resistência versus tempo de cura para diferentes temperaturas de cura	59
Figura 2.28 - Resistência a compressão aos 7 dias após 24h de cura térmica versus temperatura de cura.....	60
Figura 2.29 - Resistência a compressão versus tempo de cura térmica.....	61
Figura 2.30 - DRX de geopolímero a base de RHA após 1, 3 e 7 dias de cura térmica.....	62
Figura 2.31 - Efeito do período extra de cura na resistência a compressão	63
Figura 2.32 - Efeito da finura da partícula sobre a resistência à compressão.....	64
Figura 2.33 - Resistência à compressão aos 7 dias para diferentes tamanhos de partículas: a) em função da temperatura de cura; b) em função do tempo de cura térmica.....	65
Figura 2.34 - Resistência à compressão versus pressão de moldagem.....	66
Figura 2.35 - Absorção de água versus tempo de imersão para diversas pressões de moldagem	66
Figura 2.36 - Processos físico-químicos no cimento Portland durante o aquecimento.....	67
Figura 2.37 - Perda de resistência de argamassas de escória em função da temperatura	69
Figura 2.38 - Alterações em algumas propriedades físicas das argamassas de escória em função da temperatura	69
Figura 2.39 - Perda de resistência de argamassas de escória com diferentes teores de álcalis em função da temperatura de exposição.....	69
Figura 2.40 - Perda de resistência de argamassas de cinza volante com diferentes tipos de ativadores em função da temperatura de exposição	70
Figura 2.41 - Resistência à compressão versus tempo de imersão em: a) 10% de Na_2SO_4 e b) 10% de $MgSO_4$	72
Figura 2.42 - Efeito do tempo de exposição a uma solução de H_2SO_4 (pH = 1) na: a) perda de massa; b) resistência à compressão	74
Figura 2.43 - Aparência dos corpos de prova após 120 dias de exposição ao H_2SO_4 (pH = 1): a) concreto de cimento Portland; b) concreto álcali-ativado de escória	74

Figura 2.44 - Comparação entre absorção de água em um concreto de cimento Portland e argamassas de escória de alto forno e cinza volante	75
Figura 2.45 - Índice de atividade pozolânica de diversas RHA	79
Figura 2.46 - Influência do teor de RHA na resistência a compressão de concretos álcali-ativados à base de BSF.	81
Figura 2.47 - Produção de ovos no mundo entre 2000 e 2018	83
Figura 3.1- Fluxograma do programa experimental.....	88
Figura 4.1 - Cinza de Casca de Arroz (RHA).....	102
Figura 4.2 - DRX da RHA: a) presente pesquisa; b) (CONSOLI et al., 2019) e c) (GOMES et al., 2020, 2021).....	104
Figura 4.3 – FTIR da RHA.....	105
Figura 4.4 - TG da RHA.....	105
Figura 4.5 - Curva de distribuição granulométrica da RHA	105
Figura 4.6 - Etapas do processo de produção da ESL	106
Figura 4.7 - DRX da ESL: a) presente pesquisa; b) (CONSOLI et al., 2020a) e c) (FERRAZ et al., 2018).....	108
Figura 4.8 - FTIR da ESL.....	109
Figura 4.9 - TG e DTG da ESL: a) presente trabalho; b) (CONSOLI et al., 2020a)	109
Figura 4.10 - Curva de distribuição granulometria da ESL.....	109
Figura 4.11 - a) Aspecto dos corpos de prova; logo após a moldagem; b) molde tripartido..	112
Figura 4.12 - Moldagem dos corpos de prova por compactação estática.....	112
Figura 4.13 - Tanque de cura térmica.....	113
Figura 4.14 - Ensaio de compressão	114
Figura 5.1 - Modo de ruptura e zona confinada em espécimes de diferentes razões de aspecto	119
Figura 5.2 - Modo de ruptura dos corpos de prova submetidos a UCS.....	119
Figura 5.3 - Resistência à compressão dos ligantes álcali-ativados	119
Figura 5.4 - Diagrama de Pareto para UCS dos ligantes álcali ativadas	121
Figura 5.5 - Gráficos de efeitos principais na UCS dos ligantes álcali ativadas	121
Figura 5.6 - Gráficos de efeitos de interação entre fatores na UCS dos ligantes álcali ativados	122
Figura 5.7 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para UCS dos ligantes ativadas por NaOH.....	124

Figura 5.8 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para UCS dos ligantes ativadas por KOH	125
Figura 5.9 - Diagramas de resíduos de UCS para os ligantes álcali-ativados	126
Figura 5.10 - Resultados da otimização dos ligantes ativados por NaOH	127
Figura 5.11 - Resultados da otimização dos ligantes ativados por KOH	127
Figura 5.12 - Módulo de elasticidade inicial dos ligantes álcali-ativados.....	128
Figura 5.13 - Diagrama de Pareto para E_0 dos ligantes álcali-ativados.....	130
Figura 5.14 - Gráficos de efeitos principais no E_0 dos ligantes álcali-ativados	130
Figura 5.15 - Gráficos de efeitos de interação entre fatores no E_0 dos ligantes álcali-ativados	131
Figura 5.16 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para E_0 dos ligantes ativados por NaOH.....	133
Figura 5.17 - Superfícies de resposta para E_0 dos ligantes ativados por KOH.....	134
Figura 5.18 - Diagramas de resíduos do E_0 para dos ligantes álcali-ativados	135
Figura 5.19 - Gráfico módulo de elasticidade versus resistência à compressão.....	136
Figura 5.20 - Variação da relação de precursores: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR	137
Figura 5.21 - Variação do teor de álcalis: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR	137
Figura 5.22 - Variação da temperatura de cura: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR	137
Figura 5.23 - Variação do tipo de ativador: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR	138
Figura 5.24 - Aspecto do espécime após cura: a) 3% álcalis; b) 5% de álcalis.....	141
Figura 5.25 - Histograma de variação volumétrica após o processo de cura	144
Figura 5.26 - Histograma de variação de massa após o processo de cura.....	144
Figura 5.27 - Variação da UCS versus tempo de cura térmica.....	146
Figura 5.28 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica.....	148
Figura 5.29 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica.....	149
Figura 5.30 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica.....	150
Figura 5.31 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica.....	151

Figura 5.32 - Variação da UCS com o tempo de cura.....	154
Figura 5.33 - Variação do E_0 com o tempo de cura.....	154
Figura 5.34 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura.....	158
Figura 5.35 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura.....	159
Figura 5.36 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura.....	160
Figura 5.37 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura.....	161
Figura 5.38 - Curva pressão de moldagem vs. peso específico seco.....	163
Figura 5.39 - Aspecto dos Espécimes logo após a cura.....	163
Figura 5.40 - Curva resistência a compressão não confinada vs. peso específico seco	165
Figura 5.41 - Curva módulo de elasticidade vs. peso específico seco	166
Figura 5.42 - Curva absorção de água vs. peso específico seco.....	168
Figura 5.43 - Curvas resistência à compressão não confinada vs. pressão de moldagem: a) duas regiões distintas com comportamento linear; b) curva ajustada com equação de potência ...	170
Figura 5.44 - Padrão de falha: a) baixa pressão de moldagem; b) alta pressão de moldagem	170
Figura 5.45 - Relação entre E_0 e UCS	171
Figura 5.46 - Resultados de DRX para diferentes pesos específicos secos.....	172
Figura 5.47 - Resultados de FTIR para diferentes pesos específicos secos	172
Figura 5.48 - Lei de Abrams: UCS vs. a/c ou UCS vs. V_v/V_c ou UCS vs. η/B_{iv}	173
Figura 5.49 - Curva UCS vs. η/B_{iv}	175
Figura 5.50 - Curva E_0 vs. η/B_{iv}	175
Figura 5.51 - Curva WA vs. η/B_{iv}	176
Figura 5.52 - Curva UCS vs. temperatura	178
Figura 5.53 - Curva UPV vs. temperatura	178
Figura 5.54 - Absorção de água vs. temperatura	180
Figura 5.55 - Perda de massa acumulada vs. temperatura.....	180
Figura 5.56 - Perda de volume acumulada vs. Temperatura	181
Figura 5.57 - Densidade aparente vs. temperatura	181
Figura 5.58 - Aspecto dos corpos de prova após exposição à temperatura elevada.....	182
Figura 5.59 - Modos de ruptura após exposição a temperaturas elevadas	182

Figura 5.60 - Fissuras apresentadas após exposição a 400 e 600°C.....	182
Figura 5.61 - Fissuras apresentadas após exposição a 800°C	183
Figura 5.62 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C	185
Figura 5.63 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C	185
Figura 5.64 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C	186
Figura 5.65 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C	186
Figura 5.66 - Resistência residual após exposição a temperaturas elevadas	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química da RHA em utilizada em diversos trabalhos	78
Tabela 2.2 - Aplicações da RHA como precursor em AAMs	80
Tabela 2.3 - Aplicações da RHA como ativador em AAM.....	82
Tabela 2.4 - Composição química da cal de casca de ovo utilizada em diversos trabalhos.....	85
Tabela 2.5 - Aplicações de ESP como precursor em AAM	86
Tabela 3.1 - Resumo do programa de caracterização dos materiais.....	90
Tabela 3.2 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 2.....	92
Tabela 3.3 - Tratamentos da etapa 2 com níveis reais e níveis codificados	94
Tabela 3.4 - Dosagens de materiais para produzir 1,0 m ³ de ligante álcali-ativado.....	95
Tabela 3.5 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 3.....	96
Tabela 3.6 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 4.....	97
Tabela 3.7 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 5.....	99
Tabela 3.8 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 6.....	100
Tabela 4.1 - Composição Química da RHA via FRX	103
Tabela 4.2 - Propriedades físicas da RHA.....	104
Tabela 4.3 - Composição química da ESL via FRX.....	107
Tabela 4.4 - Propriedades físicas da ESL.....	108
Tabela 5.1 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados.....	120
Tabela 5.2 - Otimização da UCS dos ligantes álcali-ativados.....	127
Tabela 5.3 - Tabela ANOVA para E ₀ dos ligantes álcali-ativados.....	129
Tabela 5.4 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura térmica)	146
Tabela 5.5 - Comparação múltipla de médias de UCS para o tempo de cura térmica	147
Tabela 5.6 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura)	155
Tabela 5.7 - Tabela ANOVA para E ₀ dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura)	156
Tabela 5.8 - Comparação múltipla de médias de UCS para o tempo total de cura	156
Tabela 5.9 - Comparação múltipla de médias de E ₀ para o tempo total de cura	157
Tabela 5.10 - Tabela ANOVA para pressão de moldagem (densidade de moldagem).....	164
Tabela 5.11 - Comparação múltipla de médias de pressão de moldagem para cada γ_d	164
Tabela 5.12 - Tabela ANOVA para UCS (densidade de moldagem).....	165
Tabela 5.13 - Comparação múltipla de médias de UCS para cada γ_d	166

Tabela 5.14 - Tabela ANOVA para E_0 (densidade de moldagem).....	167
Tabela 5.15 - Comparação múltipla de médias de E_0 para cada γ_d	167
Tabela 5.16 - Tabela ANOVA para E_0 (densidade de moldagem).....	168
Tabela 5.17 - Comparação múltipla de médias de WA para cada γ_d	169
Tabela 5.18 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (elevação de temperatura)	183
Tabela 5.19 - Comparação múltipla de médias de UCS para a temperatura.....	184

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%Alk	Teor de álcalis
AAC	Cimento álcali-ativado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
B _{iv}	Teor volumétrico de ligante
BSF	Escória de alto forno
C ₂ S	Belita
C ₃ S	Alita
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
CCR	Cal de Carbureto
CKD	Cimento de Alto Forno
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
ESL	Cal de Casca de Ovo
ESP	Pó de Casca de Ovo
FA	Cinza Volante
FCC	Fluido catalítico
FRX	Fluorescência de raios-X
FS	Fumo de Sílica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GL	Graus de liberdade
m	Concentração molal

M	Concentração molar
Me	Metal alcalino e/ou alcalino terroso
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MK	Metacaulim
N-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
NBR	Norma Brasileira
OBA	Cinza de biomassa de oliva
OPC	Cimento Portland
pH	Potencial de hidrogênio
QM (Aj.)	Quadrados médios ajustados
RHA	Cinza de Casca de Arroz
RM	Lama Vermelha
SQ (Aj.)	Soma ajustada dos quadrados
TEMP	Temperatura de cura
TYPE	Tipo de ativador alcalino (NaOH ou KOH)
UCS	Resistencia à compressão simples
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFGRS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
UPF	Universidade de Passo Fundo
W	Teor de água
WA	Absorção de água
WTS	Lodo de Tratamento de Água
V _s	Velocidade de propagação da onda transversal
V _L	Velocidade de propagação da onda longitudinal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	17
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	21
1.2.1	Objetivo Geral	21
1.2.2	Objetivos Específicos	21
1.3	HIPÓTESE DA PESQUISA.....	21
1.4	CONTRIBUIÇÃO DA PESQUISA	22
1.5	ESTRUTURA DA TESE.....	22
2	REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1	A TÉCNICA DE ATIVAÇÃO ALCALINA	24
2.1.1	Visão geral sobre a técnica de ativação alcalina.....	24
2.1.1.1	Ativadores.....	26
2.1.1.2	Precursores	30
2.1.1.3	Mecanismo de reação	31
2.1.1.4	Ativação alcalina de sistemas de alto teor de cálcio.....	33
2.1.1.5	Ativação alcalina de sistemas de baixo teor de cálcio.....	36
2.1.1.6	Ativação alcalina de sistemas mistos (cimentos híbridos)	40
2.1.2	Fatores que influenciam no processo de álcali-ativação	44
2.1.2.1	Razões molares entre matérias primas.....	45
2.1.2.2	Tipo de ativador alcalino	48
2.1.2.3	Teor de álcalis.....	50
2.1.2.4	Relação água / ligante.....	54
2.1.2.5	Temperatura de cura	57
2.1.2.6	Tempo de cura térmica	60
2.1.2.7	Tempo total de cura (térmica + ambiente)	63
2.1.2.8	Granulometria e forma das partículas dos materiais	64
2.1.2.9	Pressão de Moldagem.....	65

2.1.3	Durabilidade	66
2.1.3.1	Comportamento sob altas temperaturas.....	67
2.1.3.2	Ataque de sulfatos	71
2.1.3.3	Ataque de Ácidos	73
2.1.3.4	Absorção de Água	75
2.2	A CINZA DE CASCA DE ARROZ	76
2.2.1	Generalidades sobre a casca de arroz e produção da RHA	76
2.2.2	Características da RHA	77
2.2.2.1	Composição química da RHA	77
2.2.2.2	Atividade Pozolânica da RHA.....	79
2.2.3	Utilização de RHA como precursor em AAMs.....	79
2.2.4	Utilização de RHA como ativador em AAM	81
2.3	A CAL DE CASCA DE OVO.....	82
2.3.1	Generalidades sobre a casca de ovo	82
2.3.2	Características da casca de ovo	84
2.3.3	Características da cal de casca de ovo (ESL)	84
2.3.4	Utilização de ESL como precursor.....	85
2.4	CONCLUSÕES A PARTIR DA REVISÃO	86
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	88
3.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	89
3.2	ETAPA 2: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DO LIGANTE.....	90
3.3	ETAPA 3: EFEITO DO TEMPO DE CURA TÉRMICA.....	95
3.4	ETAPA 4: EFEITO DO TEMPO TOTAL DE CURA.....	97
3.5	ETAPA 5: EFEITO DA DENSIDADE DE MOLDAGEM.....	98
3.6	ETAPA 6: COMPORTAMENTO SOB ALTAS TEMPERATURAS..	99
3.7	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	100
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
4.1	MATERIAIS	102
4.1.1	Precursores	102
4.1.1.1	Cinza de casca de arroz	102

4.1.1.2	Cal de casca de ovo	106
4.1.2	Ativadores.....	110
4.1.2.1	Hidróxido de sódio	110
4.1.2.2	Hidróxido de potássio.....	110
4.1.3	Água	110
4.2	MÉTODOS	110
4.2.1	Preparação do ligante.....	110
4.2.2	Preparação das soluções alcalinas	110
4.2.3	Definição das quantidades de solução e de água adicional	111
4.2.4	Misturas dos materiais	111
4.2.5	Moldagem dos corpos de prova.....	111
4.2.6	Cura térmica	112
4.2.7	Cura complementar à temperatura ambiente	113
4.2.8	Saturação de água	113
4.2.9	Verificação de estabilidade de dimensões e massa	114
4.2.10	Ensaio de compressão simples	114
4.2.11	Ensaio de velocidade de pulso ultrassônico	115
4.2.12	Ensaio de absorção de água	116
4.2.13	Ensaio de caracterização microestrutural.....	116
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	118
5.1	ETAPA 2: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DO LIGANTE....	118
5.1.1	Resistência à compressão não confinada.....	118
5.1.1.1	Razão de aspecto dos corpos de prova	118
5.1.1.2	Resultados de resistência à compressão simples	119
5.1.1.3	Análise de Variância (ANOVA).....	120
5.1.1.4	Modelo de regressão e superfícies de resposta para UCS	123
5.1.1.5	Verificação da adequação do modelo de regressão	125
5.1.1.6	Definição da dosagem ótima	126
5.1.2	Módulo de elasticidade inicial.....	128
5.1.2.1	Resultados de módulo de elasticidade inicial	128
5.1.2.2	Análise de variância (ANOVA)	129
5.1.2.3	Modelo de regressão e superfícies de resposta para E_0	132

5.1.2.4	Verificação da adequação do modelo de regressão.....	134
5.1.3	Relação entre E_0 e UCS.....	135
5.1.4	Caracterização dos produtos de reação.....	136
5.1.5	Discussões.....	139
5.1.6	Variações dimensionais e de massa após o processo de cura.....	143
5.2	ETAPA 3: EFEITO DO TEMPO DE CURA TÉRMICA.....	145
5.2.1	Resistência à compressão não confinada e módulo de elasticidade.....	145
5.2.2	Análise de variância (ANOVA).....	146
5.2.3	Caracterização dos produtos de reação.....	148
5.3	ETAPA 4: EFEITO DO TEMPO TOTAL DE CURA.....	153
5.3.1	Resistência à compressão não confinada e módulo de elasticidade.....	153
5.3.2	Análise de variância (ANOVA).....	155
5.3.3	Caracterização dos produtos de reação.....	157
5.4	ETAPA 5: EFEITO DA DENSIDADE DE MOLDAGEM.....	162
5.4.1	Pressão de moldagem.....	162
5.4.2	Resistência à compressão não confinada.....	164
5.4.3	Módulo de elasticidade.....	166
5.4.4	Absorção de água.....	167
5.4.5	Relação entre a pressão de moldagem e UCS.....	169
5.4.6	Relação entre E_0 e UCS.....	170
5.4.7	Caracterização dos produtos de reação.....	171
5.4.8	O índice porosidade / teor volumétrico de ligante.....	173
5.5	ETAPA 6: COMPORTAMENTO SOB ALTAS TEMPERATURAS	176
5.5.1	Resistência à compressão não confinada.....	177
5.5.2	Análise de variância (ANOVA).....	183
5.5.3	Caracterização dos produtos de reação.....	184
5.5.4	Comparações com o cimento Portland.....	186
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	188
6.1	CONCLUSÕES.....	188
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	191
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	192

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A construção civil vem enfrentando uma crescente pressão de diversos setores da sociedade no sentido de diminuir as emissões de gases de efeito estufa e de outros poluentes ambientais em seus processos e produtos e ao mesmo tempo aumentar a durabilidade e a qualidade técnica dos materiais produzidos (PROVIS, 2014a).

O cimento Portland (OPC) tem papel central na indústria da construção, já que é principal aglomerante utilizado na produção de concretos e argamassas. Sua produção, entretanto, baseia-se em um processo de alto impacto ambiental, uma vez que emite uma quantidade significativa de dióxido de carbono (CO_2) e demandam uma quantidade elevada de energia em algumas de suas etapas, como a de calcinação e de moagem das matérias-primas, (ZHANG et al., 2014). Estima-se que a produção de 1 tonelada de OPC consome cerca de 1,5 toneladas de matéria prima, de 3000 a 4300 MJ de energia combustível, de 120 a 160 kWh de energia elétrica (FEIZ et al., 2015) e gera cerca de 1 tonelada de CO_2 , sendo, portanto, a indústria cimenteira responsável por cerca de 7% do CO_2 emitido pelo homem (RASHAD, 2015). Durante o processo de fabricação do cimento não há apenas as emissões de CO_2 , mas há também a emissão de dióxido de enxofre (SO_2), óxidos nitrosos (NO_x), metano (CH_4), etc., que podem causar efeito estufa e chuva ácida (VALIPOUR et al., 2014). Ante esse cenário, o emprego de aglomerantes alternativos ao OPC pode ser de grande relevância do ponto de vista ambiental.

O setor de construção desempenha um papel fundamental no crescimento econômico, mas é responsável diretamente por 23% das emissões globais de dióxido de carbono (CO_2) (HUANG et al., 2018). Além disso, a mineração de recursos não renováveis aumentou exponencialmente nas últimas décadas para atender às demandas de cimento no setor de construção (SINGH CHOUHAN et al., 2019). Portanto, faz-se necessário encontrar soluções para esses problemas cada vez maiores na era de rápido crescimento do setor da construção.

Por outro lado, os ligantes álcali-ativados têm sido apontado por muitos pesquisadores como o futuro de 'ligantes sustentáveis' (BERNAL; PROVIS, 2014; KRIVENKO, 2017; PROVIS, 2014a; PROVIS; BERNAL, 2014a; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; SHI; FERNANDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SHI; KRIVENKO; ROY, 2006; ZHANG et al., 2014). Esses ligantes podem ser obtidos a partir de uma ampla gama de materiais ricos em aluminossilicatos (denominados precursores), com disponibilidade, reatividade, custo e valor diferentes em todo o mundo (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PROVIS, 2018). Essa diversidade indica que essa classe de materiais é muito versátil e adaptável localmente e provavelmente constituirá uma fonte de matéria prima para o desenvolvimento de uma indústria de materiais de construção mais sustentável no futuro (PROVIS, 2018).

Segundo Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a) os cimentos alcalinos são materiais cimentícios formados pelo resultado de um ataque alcalino à aluminossilicatos amorfos. Quando misturados junto com ativadores alcalinos, estes materiais endurecem gerando um material com boas propriedades de ligação. Uma das principais vantagens da tecnologia de ativação alcalina é que, tanto produtos naturais (como argilas), quanto subprodutos e resíduos industriais (como cinzas volante, escórias de alto forno) podem ser utilizados como matéria prima (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Segundo Provis (2018) ligantes álcali-ativados podem ser utilizados tanto em concretos pré-fabricados quanto em concretos moldados "in loco". No entanto o mesmo autor salienta que a utilização desses ligantes é mais recomendada em locais onde os ativadores podem ser manuseados com mais segurança e onde é possível um maior controle do processo de cura, como em fábricas de pré-moldados.

Dentro do setor de pré-fabricados, os blocos de concreto são um dos principais produtos utilizados na indústria da construção civil e normalmente são produzidos tendo o OPC como ligante. No entanto, a produção de OPC é responsável por 74% e 81% das emissões totais de CO₂ na mistura de concreto (RASHAD; SADEK; HASSAN, 2016). O motivo principal pelo qual o desenvolvimento de materiais álcali-ativados tem despertado interesse cada vez maior está relacionado ao potencial de redução das emissões de CO₂ quando esses materiais são utilizados em substituição ao OPC (PROVIS, 2014a). Como a maioria dos materiais utilizados como precursor geralmente deriva de subprodutos industriais, esses ligantes oferecem reduções nas emissões gases de efeito estufa quando comparados ao OPC (VAN DEVENTER; PROVIS;

DUXSON, 2012), desde que utilizados precursores de origem regional onde não há custos adicionais com transporte (PROVIS, 2018).

Mesmo reconhecendo a grande importância dos aspectos ambientais que circundam o tema, não está entre os objetivos da presente pesquisa abordar a fundo, neste momento, essa questão da pegada ambiental. Para isso faz-se necessário uma análise de todo o ciclo de vida do material proposto e compara-lo ao ciclo do OPC. Mesmo assim, não resta dúvida que a utilização de subprodutos e/ou resíduos regionais, tanto como precursores quanto como ativadores, pode contribuir muito para o meio-ambiente. Neste contexto, a utilização de resíduos e subprodutos da indústria agropecuária como material de construção pode contribuir para a sustentabilidade na indústria da construção (YANG et al., 2015). Dois desses subprodutos, em especial, tem grande potencial para utilização em materiais álcali-ativados: a cinza de casca de arroz (RHA) e a casca de ovo.

A casca de arroz é uma fonte de sílica (SiO_2). Quando incinerada em condições controladas, pode apresentar teores de sílica amorfa variando de 82 a 96% (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020) e conseqüentemente com grande potencial para utilização em cimentos álcali-ativados (AAC). Em todo o mundo foram produzidas cerca de 743 milhões de toneladas de arroz em 2019. O Brasil, maior produtor fora da Ásia, foi o responsável pela produção de quase 11 milhões de toneladas (ATLAS-BIG, 2021). Devido ao seu alto valor calorífico, a casca de arroz vem sendo utilizada como combustível em caldeiras de várias indústrias de processamento de arroz, o que gera cinzas ao final do processo (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020). Cada tonelada de arroz produzida gera cerca de 200 kg de casca que por sua vez, ao ser incinerada, gera 40 kg de cinza (DE SENSALÉ et al., 2015; ZAREEI et al., 2017). Embora a RHA tenha várias aplicações comerciais, muitas vezes é descartada nos aterros mais próximos devido à falta de diretrizes e especificações de padrões adequados para sua utilização, principalmente em países em desenvolvimento (PODE, 2016).

Já a casca do ovo é uma fonte de carbonato de cálcio (CaCO_3) que quando devidamente calcinada pode ser transformada em cal viva (CaO) e posteriormente em cal hidratada (Ca(OH)_2) (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013). Essa cal hidratada, chamada nesta pesquisa de cal de casca de ovo (ESL), apresenta forte potencial para ser utilizada na ativação alcalina. A produção mundial de ovos em 2019 foi de aproximadamente 83 milhões de toneladas, 2,8 milhões só no Brasil (FAOSTAT, 2021). Considerando-se que 10% dessa massa

corresponde a casca (TRAVEL; NYS; BAIN, 2011; WAHEED et al., 2019), a produção de cascas daquele ano no mundo pode ser estimada em 3,3 milhões de toneladas, sendo cerca de 280 mil toneladas somente no Brasil que geralmente são dispostas em aterros sanitários (FERRAZ et al., 2018).

A mistura de ESL e RHA (cal + pozolana) dá origem a um material conhecido como cimento pozolânico (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). De acordo com Shi et al. (2000), o cimento pozolânico foi um dos primeiros ligantes utilizados como material de construção e foi amplamente utilizado na construção das alvenarias de aquedutos, pontes em arco, muros de contenção e edifícios durante a época romana. É bem conhecido que a sílica amorfa (SiO_2) presente em materiais pozolânicos como a RHA pode reagir com o hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] da cal e produzir o gel C-S-H (YU et al., 1999). Uma desvantagem de usar este material é que a reação entre cal e pozolana (chamada de reações pozolânicas) pode ser lenta e muito dependente das condições de cura (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). No entanto, na prática da construção, é importante que o ligante atinja rapidamente as resistências de projeto requeridas. Nesse sentido, o uso de técnicas de ativação alcalina aliado a um processo de cura térmica pode acelerar o processo de reação e se tornar interessante para solucionar esse problema.

Desse modo, visando obter o melhor desempenho em termos de resistência a compressão de um ligante álcali ativado à base de ESL e RHA, tem-se as seguintes perguntas a serem respondidas:

1. Qual a melhor proporção entre ESL e RHA (relação cal-pozolana)?
2. Qual a quantidade ideal de ativador alcalino?
3. Qual a temperatura de cura ideal para acelerar o desenvolvimento das reações?
4. Que tipo de ativador alcalino apresenta melhor desempenho para esse ligante?
5. Qual o tempo de cura térmica para desenvolvimento das reações?

Existem diversos estudos em ativação alcalina envolvendo RHA, ESL e sobre a aplicação de AACs a produtos pré-fabricados, como poderá ser visto nos itens 2.2 e 2.3. Entretanto, a utilização em conjunto desses materiais como precursores em AACs, bem como sua utilização em pré-fabricados, ainda não foi explorada. Visando avançar nessas lacunas do conhecimento, a presente pesquisa objetiva desenvolver um ligante álcali-ativado tendo como precursores a

RHA e a ESL e avaliar a possibilidade de aplicação à indústria de pré-fabricados através do estudo do seu comportamento mecânico e microestrutural.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural de um ligante álcali ativado produzido a partir de cinza de casca de arroz e cal de casca de ovo tendo NaOH ou KOH como ativadores para aplicação em elementos pré-fabricados.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o efeito na resistência mecânica e na microestrutura do ligante da variação simultânea de cinco parâmetros que influenciam no processo de álcali-ativação, são eles: a relação entre precursores (ESL/RHA), o teor de álcalis (% Alk), a relação água – ligante (W/B_{iv}), a temperatura de cura (TEMP) e o tipo de ativador alcalino utilizado (TYPE).
- ✓ Para os quatro primeiros parâmetros citados anteriormente, estabelecer uma dosagem ótima que maximize o desempenho mecânico do ligante para cada tipo de ativador alcalino (“ligante ótimo”);
- ✓ Avaliar isoladamente o efeito no desempenho mecânico e microestrutural do “ligante ótimo” da variação de outros parâmetros de influência, quais sejam: tempo de cura térmica, tempo de cura adicional a temperatura ambiente e densidade de moldagem;
- ✓ Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural do “ligante ótimo” submetido a temperaturas elevadas (comportamento em situação de incêndio);

1.3 HIPÓTESE DA PESQUISA

Pressupõe-se que a ativação alcalina com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, em condições adequadas de cura, de RHA juntamente com ESL, em proporções adequadas, é capaz

produzir géis cimentantes para se obter um ligante com desempenho mecânico adequado à utilização como material de construção civil, principalmente para aplicação em produtos pré-fabricados, tais como blocos e tijolos para alvenaria.

1.4 CONTRIBUIÇÃO DA PESQUISA

Apesar da grande quantidade de pesquisas realizadas sobre materiais álcali-ativados, alguns aspectos ainda carecem de uma melhor compreensão. Dentre eles, destacam-se o processo de polimerização e os produtos de reação formados a partir de precursores não tradicionais. Existe um amplo conhecimento a respeito da álcali-ativação de precursores tradicionais como metacaulim (MK), cinza volante (FA) e escória de alto forno (BSF). No entanto, as demais fontes de aluminossilicato, que podem apresentar um grau maior de impurezas, ainda não apresentam um processo de álcali-ativação totalmente conhecido (PROVIS, 2018).

Mesmo para os precursores tradicionais, há uma certa carência de avaliação da interação entre os parâmetros que influenciam no processo de álcali-ativação. A maioria dos trabalhos estuda a variação de um parâmetro de influência por vez.

Visando preencher essa lacuna, esse trabalho utiliza um resíduo e um subproduto como precursores (ESL e RHA, respectivamente) e avalia de forma simultânea o efeito de cinco fatores que influenciam o processo de álcali-ativação sobre o comportamento mecânico do ligante.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Este documento foi desenvolvido em seis capítulos, sendo o primeiro um capítulo introdutório onde aborda-se a relevância e a justificativa para realização deste trabalho, bem como seus objetivos.

No capítulo 2 aborda-se uma revisão bibliográfica sobre os conceitos utilizados na pesquisa com o intuito de pavimentar um caminho sólido para o desenvolvimento da metodologia de pesquisa, discussão dos resultados e conclusões.

No capítulo 3 aborda-se o programa experimental implementado na pesquisa, apresentando-se as variáveis estudadas, os parâmetros que foram mantidos fixos bem como as variáveis de reposta buscadas.

No capítulo 4 apresentam-se os materiais e a metodologia empregados no desenvolvimento dessa pesquisa.

O capítulo 5 é composto pela apresentação e discussão dos resultados obtidos na pesquisa.

No capítulo 6 abordam-se as conclusões a respeito dos resultados e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo tem por finalidade contextualizar os tópicos essenciais sobre os temas centrais desta pesquisa. Logo são abordados os aspectos gerais relativos à técnica de ativação alcalina, e abordagens sobre a utilização de ESL e RHA como matéria prima para produção de materiais álcali-ativados (AAM).

2.1 A TÉCNICA DE ATIVAÇÃO ALCALINA

A seguir abordam-se tópicos considerados essenciais para o entendimento da técnica de ativação alcalina, passando por temas como: precursores, ativadores, produtos de reação, tipos de cimentos alcalinos, fatores que influenciam no processo de polimerização e aspectos relacionados à durabilidade de AAM.

2.1.1 Visão geral sobre a técnica de ativação alcalina

Ativação alcalina é o termo genérico que é dado à reação de uma fonte de alumino-silicato sólido (denominado o precursor) que sob condições alcalinas (induzida por um ativador alcalino), produz um ligante endurecido que é baseado em uma combinação de fases álcali-aluminossilicato hidratado e/ou álcali-alcálico terroso-aluminossilicato hidratado (PROVIS, 2018). Os cimentos alcalinos são materiais cimentícios formados como resultado de um ataque alcalino aos aluminossilicatos amorfos. Quando misturados com ativadores alcalinos, esses materiais endurecem, produzindo um material com boas propriedades aglomerantes (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Algumas questões de nomenclatura merecem ser destacadas pois não há um consenso entre os pesquisadores da área de álcali ativação. Segundo Duxson et al. (2007a) apesar do termo geopolímero ser genericamente utilizado para descrever o produto de reação de um aluminossilicato com um ativador alcalino, existem na literatura uma infinidade de nomes para descrever materiais muito semelhantes. Encontram-se termos como: ‘cerâmica ligada por álcalis’, ‘material de cinza alcalina’, ‘polímeros minerais’, ‘polímeros inorgânicos’, ‘vidros de polímero inorgânico’, ‘cerâmica alcalina’, ‘material de cinza alcalina’, ‘solo-cimentos’, ‘solo-silicatos’, ‘ligante SKJ’, ‘concreto-F’, ‘hidrocerâmica’, ‘zeocimentos’, ‘zeocerâmicas’, ‘geopolímeros’, dentre outros (BERNAL; PROVIS, 2014). Na presente pesquisa, os termos

polimerização e geopolimerização serão utilizados como sinônimos para indicar o processo de reação entre precursores de ativadores na produção de AAM.

Segundo Provis et al. (2014b), o principal impacto dessa quantidade de diferentes nomes para descrever essencialmente o mesmo material é que os pesquisadores que não estão familiarizados com o campo de pesquisa ficam confusos sobre quais termos se referem a quais materiais específicos. Pode ocorrer também de um pesquisador não localizar um trabalho importante na área por este não aparecer em uma pesquisa simples por palavra-chave em uma plataforma de pesquisa acadêmica, dependendo da palavra-chave utilizada.

Material álcali-ativado (AAM) é a uma classificação mais geral que abrange qualquer sistema aglutinante derivado da reação de uma fonte de metal alcalino (ativador) com um material rico em aluminossilicatos e/ou silicatos de cálcio (precursor) (VAN DEVENTER et al., 2010).

Já os geopolímeros são uma subcategoria dos AAM produzidos a partir de precursores com baixo teor de cálcio onde o gel produzido é quase exclusivamente composto por aluminossilicatos bem ordenados (VAN DEVENTER et al., 2010). Provis et. al (2014) citam que o termo 'geopolímero' muitas vezes é usado por alguns profissionais, tanto acadêmicos quanto comerciais, em um sentido muito mais amplo do que o apresentado. Isso geralmente é feito para fins de marketing (em vez de científicos) do termo geopolímero.

Na Figura 2.1 é apresentada, de forma simplificada, uma distinção entre essas categorias.

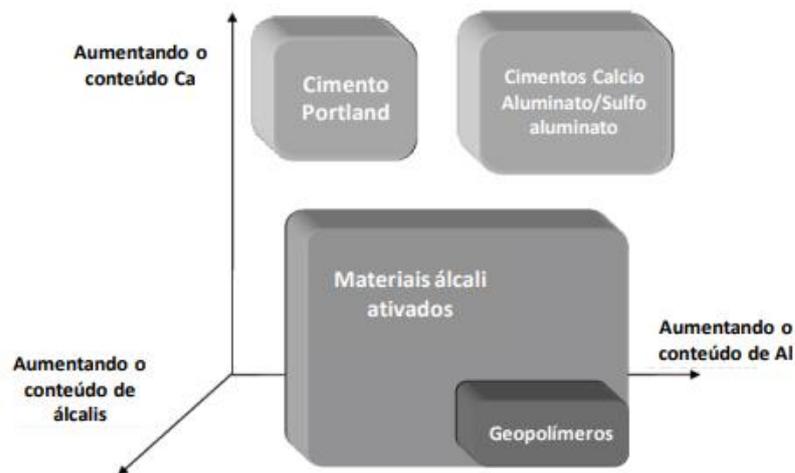


Figura 2.1 - Classificação dos materiais álcali ativados

Fonte: Adaptado de (PROVIS, 2014b)

Segundo Garcia-Lodeiro et al (2015b), dois componentes são essenciais para a produção de um cimento álcali ativado, são eles: um agente cimentante (precursor) e um agente ativador. Na Figura 2.2 estão apresentados os diferentes componentes de um sistema álcali ativado.

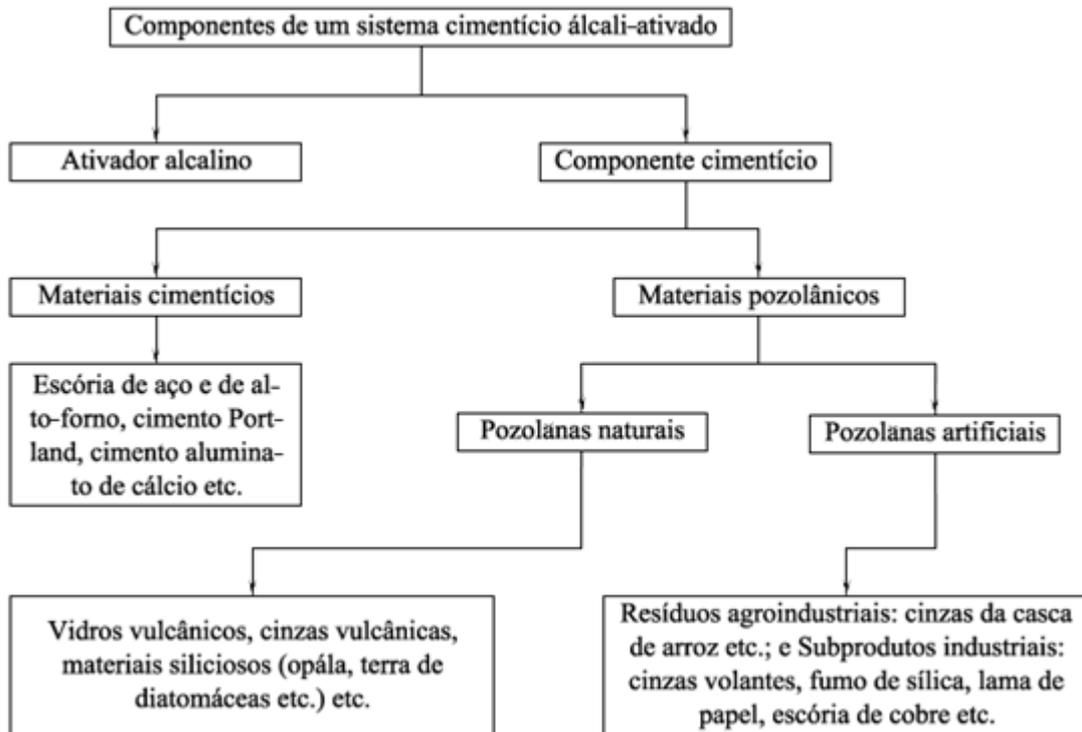


Figura 2.2 - Componentes de um sistema álcali-ativado

Fonte: Adaptado de (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b)

A seguir apresentam-se subsídios para se compreender o papel dos ativadores e dos precursores no processo de álcali-ativação.

2.1.1.1 Ativadores

De acordo com Provis e Bernal (2014b) a principal diferença entre os um AAM e um OPC tradicional é que este endurece apenas com a adição de água enquanto aqueles necessitam de um meio fortemente alcalino para endurecer. Os ativadores alcalinos são responsáveis por fornecer esse meio fortemente alcalino elevando o pH do sistema. Eles tem a função de acelerar a dissolução dos aluminossilicatos do precursor, favorecer a formação de hidratos de baixa solubilidade e favorecer a formação de uma estrutura compacta com esses hidratos formados (PUERTAS, 1995). Segundo Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015b), Glukhosvsky classificou esses ativadores em seis grupos:

1. Soluções causticas: MeOH;
2. Sais não siliciosos (sais de ácidos fracos): Me_2CO_3 , Me_2SO_3 , Me_3PO_4 , MeF;
3. Silicatos: $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
4. Aluminatos: $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
5. Aluminossilicatos: $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
6. Sais não siliciosos (sais de ácidos fortes): Me_2SO_4 ;

onde Me é usualmente um íon metal alcalino, tal como: Na, K, Rb, Cs, Li ou Ca.

De acordo com Provis e Bernal (2014a), os hidróxidos e os silicatos são os ativadores mais utilizados para produção de materiais álcali-ativados. Nesta pesquisa serão utilizados hidróxido de sódio e hidróxido de potássio como ativadores, razão pela qual esses componentes serão explorados com mais detalhe nessa revisão no item 2.1.2.2.

A solução de hidróxido mais comumente utilizada como um ativador alcalino é o hidróxido de sódio. O hidróxido de potássio tem algum uso em aplicações especializadas, enquanto os hidróxidos de lítio, rubídio e cério são de aplicação limitada em grande escala (PROVIS, 2009). Alguns compostos de potássio têm sido utilizados em pesquisas, no entanto suas aplicações são muito limitadas tendo em vista seu alto custo (comparado aos compostos de sódio) e sua baixa disponibilidade (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). No Brasil, por exemplo, a venda de KOH é controlada pela Polícia Federal de acordo com a portaria N° 240 do Ministério da Justiça e Segurança Pública (BRASIL, 2019).

De uma forma geral os cátions presentes no ativador (Me^+) têm a dupla função de manter os níveis de pH do sistema e fazer parte da estrutura do gel. Eles neutralizam as cargas elétricas quando um tetraedro de sílica (SiO_4^-) é substituído por um tetraedro de alumínio (AlO_4^-) no processo de formação dos produtos de reação (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Já os íons OH^- tem função de catalisar a dissolução dos cátions Si^{4+} e Al^{3+} induzindo a quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Si-O-Al que ocorrem com o aumento do pH (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Os mecanismos de reação para dissolução dos precursores serão abordados nos itens 2.1.1.4 e 2.1.1.5. Na Figura 2.3 é apresentada a solubilidade da sílica solúvel de um precursor de escória (aluminossilicato rico em cálcio) e outro de precursor pozolânico (aluminossilicato de baixo

teor de cálcio) em função da variação do nível de pH do meio. Percebe-se que a solubilidade para as escórias aumenta para níveis de pH inferiores à 3 e superiores à 11. No entanto, os hidratos formados pela sílica solubilizada em meios ácidos tendem a ser instáveis e com estrutura inconsistente (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Quanto a solubilidade do alumínio (Figura 2.4) percebe-se uma tendência similar à da sílica, onde a solubilidade aumenta à medida que a solução se torna mais ácida ou mais alcalina (HOLT et al., 2002).

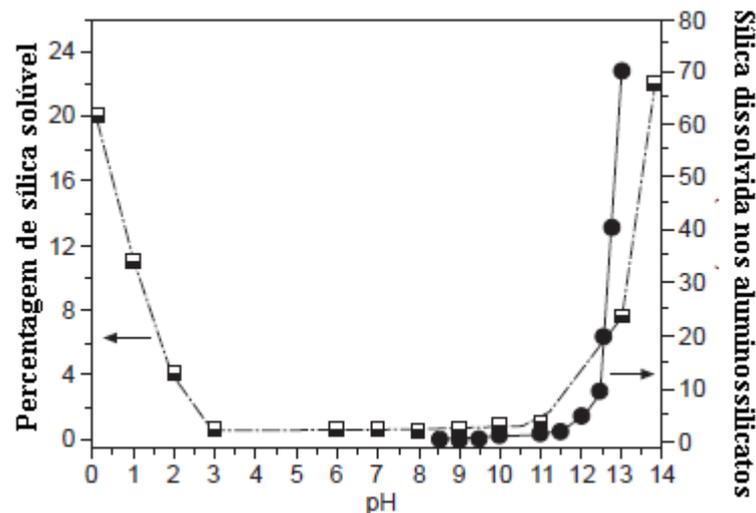


Figura 2.3 - Solubilidade da sílica solúvel de escórias e aluminossilicatos em função do pH

Fonte: (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b)

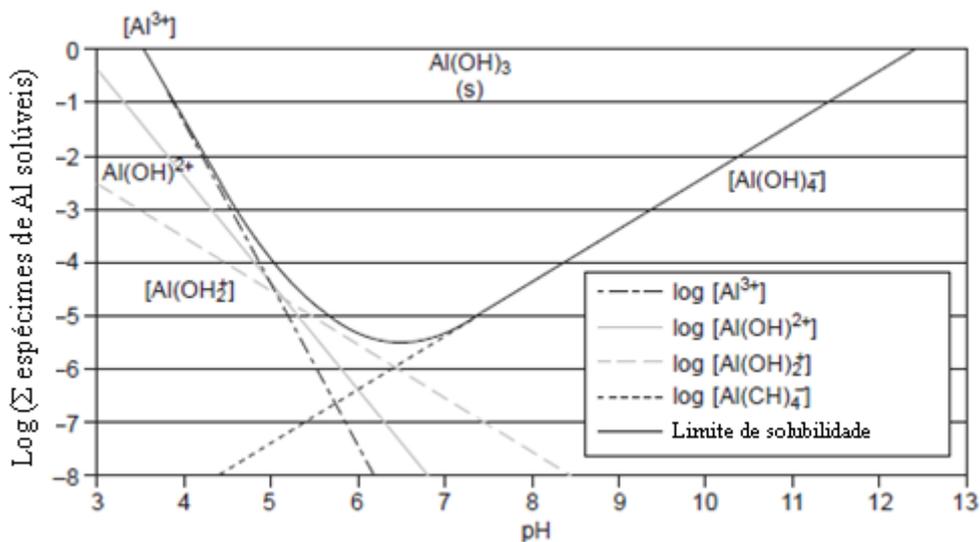


Figura 2.4 - Solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH

Fonte: (HOLT et al., 2002)

NaOH:

De acordo com Provis (2009), NaOH é o ativador de hidróxido mais utilizado na preparação de geopolímeros. O uso do NaOH como ativador na síntese de geopolímeros, tanto de cinzas volantes quanto de precursores de metacaulim, é bastante difundido devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e baixa viscosidade. A solubilidade do NaOH a 25° C é de aproximadamente 28,57-m, mas essa solubilidade diminui para 10,37-m a 0°C.

A utilização de NaOH em geopolímeros já é bem conhecida por levar à formação de estruturas zeolíticas (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005), particularmente após longos períodos de cura em condições úmidas ou mesmo após um breve período em temperatura elevada.

No entanto altas concentrações de NaOH são altamente corrosivas, sendo este mais corrosivo que qualquer outro hidróxido alcalino. Isso implica na necessidade de equipamentos muito especializados para produzir grandes volumes de geopolímeros ativados por esse hidróxido, sendo uma das razões pelas quais a ativação por silicato seja frequentemente preferida (PROVIS, 2009).

Ainda segundo Provis (2009), eflorescências são comuns de acontecerem em geopolímeros ativados com soluções que têm concentrações elevadas de hidróxido, pois o excesso de álcali reage com o CO₂ atmosférico. No entanto, os autores apontam que nem sempre esse efeito é prejudicial à integridade estrutural do material, tendo na maioria dos casos apenas efeito estético.

KOH:

Segundo Provis (2009), a solubilidade do KOH a 25 ° C é de aproximadamente 21-m, e não diminui drasticamente com a diminuição da temperatura como acontece com o NaOH. Portanto, é improvável que a precipitação de soluções de ativação de hidróxido de potássio seja problemática em quaisquer condições realistas de processamento de AAM.

A formação de zeólita também é bem conhecida por ocorrer em geopolímeros ativados por KOH, semelhantes aos seus homólogos contendo NaOH. Porém Duxson et al. (2007b) observaram que a cristalização é mais lenta em geopolímeros de metacaulim ativado por KOH em comparação com o sistema ativado por NaOH. A carbonatação de geopolímeros ativados

com KOH também é um problema potencial (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2006).

2.1.1.2 Precursores

Segundo Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008), qualquer material rico em sílica, alumina e cálcio pode ser ativado alcalinamente. No entanto é preciso ressaltar que esses aluminossilicatos precisam ser reativos para serem álcali-ativados. Segundo Duxson (2007a) alguns parâmetros interferem na reatividade dos precursores, tais como: teor de material amorfo, teor de fase vítrea, superfície específica e tamanhos das partículas.

Dentre os materiais mais comumente utilizados como precursor estão a escória de alto forno (BSF), as cinzas volantes (FA) e o metacaulim (MK). Existem outros precursores que vem sendo explorados atualmente na literatura, como: cinzas de bagaço de cana (BRUSCHI et al., 2021; MURUGESAN; VIDJEAPRIYA; BAHURUDEEN, 2020; PEREIRA et al., 2015), lama vermelha (HE et al., 2013; LEMOUGNA et al., 2017; LI et al., 2019; SINGH; ASWATH; RANGANATH, 2018), vidros em geral (ARULRAJAH et al., 2016; CONSOLI et al., 2021b; IDIR; CYR; PAVOINE, 2020; LOTERO et al., 2021; ZHANG; YUE, 2018), rejeitos de minério ferro (CRISTELO et al., 2019; DO CARMO E SILVA DEFÁVERI et al., 2019; SONG et al., 2021), escória de cobre (KHAN et al., 2021; MANJARREZ et al., 2019; SINGH; SINGH, 2019), rejeito de rochas ornamentais (NADEEM et al., 2021; TCHADJIÉ et al., 2016), lodo de estação de tratamento (NIMWINYA et al., 2016; PIYAPHANUWAT; ASAVAPISIT, 2018; WEN et al., 2019), biomassa de madeira (ABDULKAREEM; RAMLI; MATTHEWS, 2019; DE ROSSI et al., 2020; SILVA; SANTANA; WÓJCIK, 2021), cinzas de casca de arroz, etc. Na Tabela 2.2 no item 2.2.3, disponibiliza-se algumas referências de trabalhos utilizando cinza de casca de arroz. Na Figura 2.5 mostra-se num diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃, as faixas de composição de alguns destes materiais.

Segundo Provis (2018), o principal obstáculo à utilização da maioria dos precursores de aluminossilicato na produção de ligantes álcali-ativados é o uso dos mesmos materiais em misturas com o cimento Portland. As reservas e a disponibilidade variam de acordo com a região. Muitas vezes a própria indústria de cimento Portland detém o monopólio do produto para utilização na matriz de cimento Portland (PROVIS, 2018).

Baseado na natureza de seus componentes cimentícios do sistema ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), os cimentos alcalinos podem ser agrupados em duas categorias principais: (i) cimentos com alto teor de cálcio [$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$] e (ii) cimentos com baixo teor de cálcio [$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$] (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). O padrão de ativação é diferente em cada um e seus conceitos serão explorados na sequência.

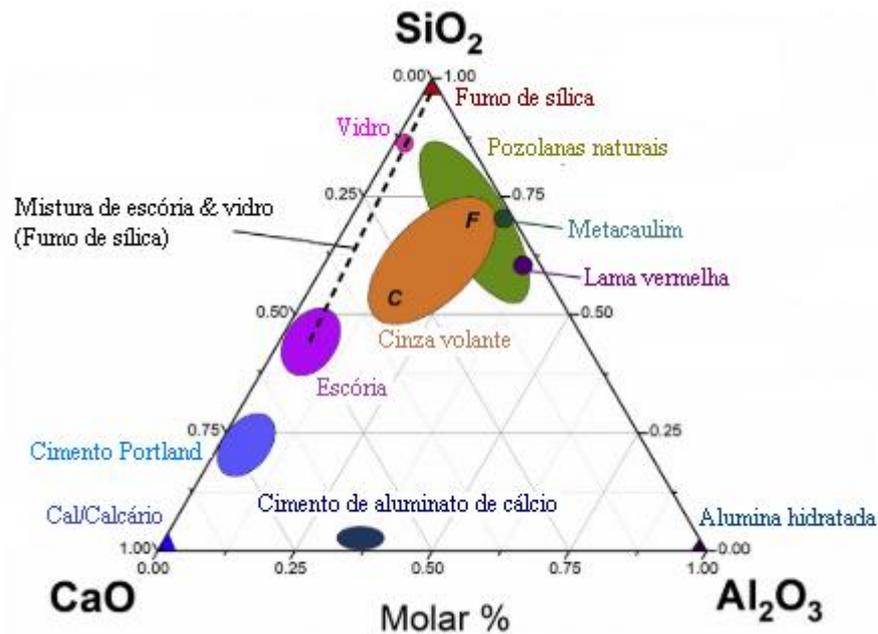


Figura 2.5 - Faixa usual de composições de alguns precursores em um diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fonte: (XIAO et al., 2020)

2.1.1.3 Mecanismo de reação

Segundo Provis (2014a) em uma discussão sobre um material que é formado por meio de um processo de reação química, torna-se necessário primeiramente compreender os mecanismos de reação pelo qual ele é formado. O autor afirma ainda que no caso de AAM, as reações que ocorrem entre a solução ativadora e os aluminossilicatos presentes nos precursores definem a natureza do produto formado. Para entender esses mecanismos de reação faz-se importante, além de entender **o que** é a reação, compreender também **quando** elas ocorrem e **onde** elas ocorrem (PROVIS, 2014a).

Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) relataram que a ativação alcalina, às vezes chamada de geopolimerização, é um processo químico que permite a transformação de estruturas vítreas

(parcialmente ou totalmente amorfas e / ou metaestáveis) em compósitos cimentantes muito compactos.

Em discussões sobre a química de ligantes álcali-ativados, é essencial primeiro classificar esses sistemas de acordo com os tipos de produto de reação predominam na estrutura. Esta baseia-se no teor de cálcio presente no sistema, como mostrado na Figura 2.6, onde o produto da reação primária pode ser um gel do tipo aluminossilicato alcalino ou um gel do tipo aluminossilicato de cálcio hidratado (PROVIS; BERNAL, 2014b).

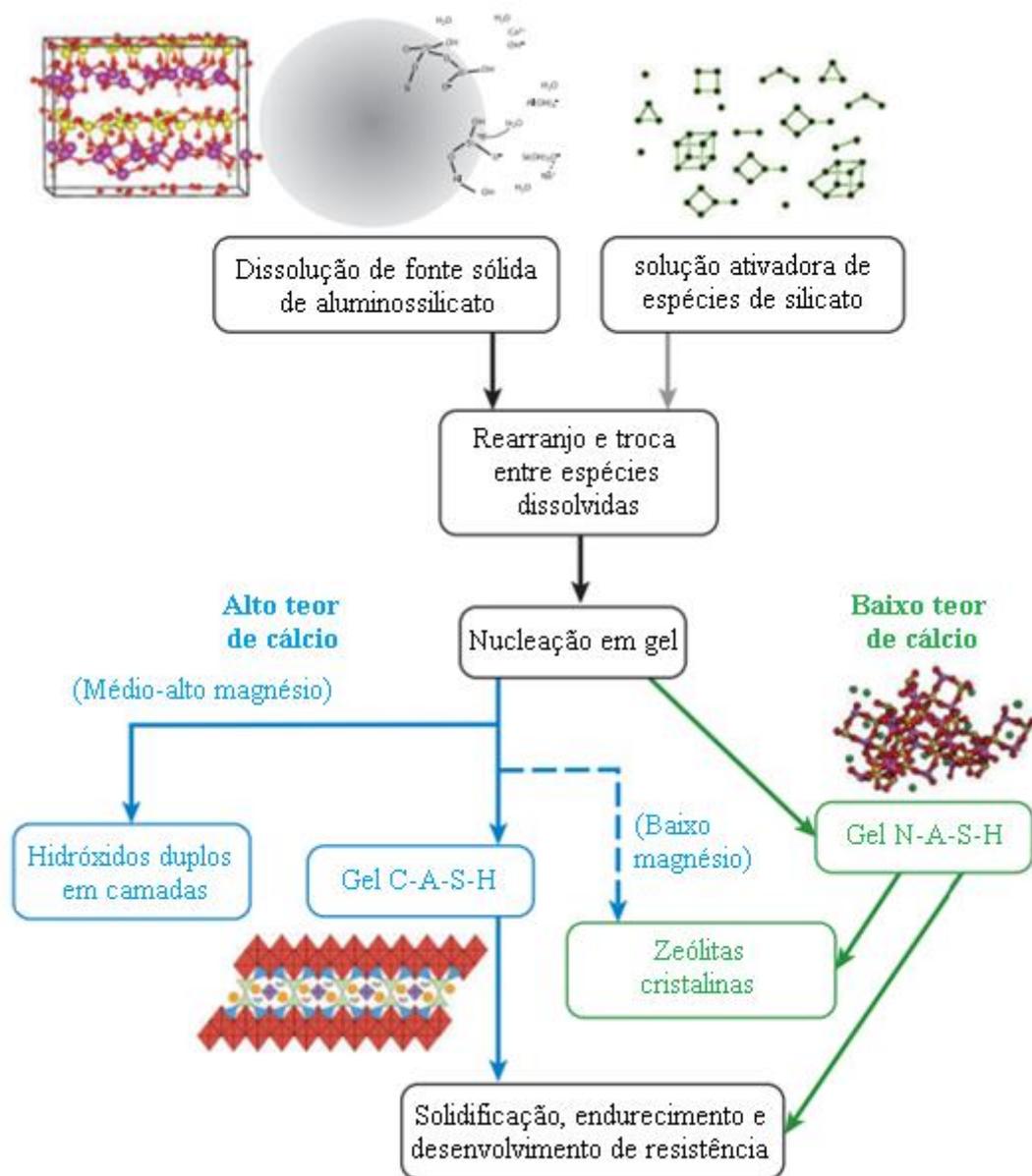


Figura 2.6 - Processo e produtos de reação ativação alcalina de um precursor

Fonte: (PROVIS; BERNAL, 2014b)

O primeiro desses tipos de gel (a via direita na Figura 2.6) é formado a partir de precursores com baixo teor de cálcio e designado como N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado). Na via esquerda da Figura 2.6 tem-se os géis do tipo C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado) que são formados a partir precursores ricos em cálcio.

Há ainda uma terceira categoria, denominada cimentos híbridos, que engloba uma combinação dos dois sistemas anteriores, onde é possível coexistir os géis tipo C-A-S-H e os géis tipo N-A-S-H. Esse ligante é formado a partir da ativação alcalina de precursores com teores de CaO, SiO₂ e Al₂O₃ superiores à 20% (GARCÍA-LODEIRO et al., 2012; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PALOMO et al., 2013).

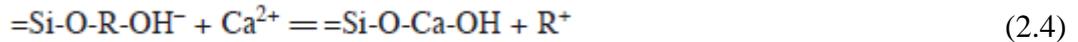
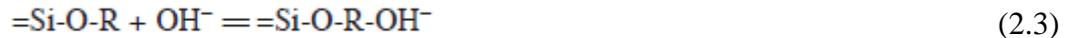
2.1.1.4 Ativação alcalina de sistemas de alto teor de cálcio

Neste modelo materiais ricos em cálcio e sílica, como as escórias de alto forno (CaO + SiO₂ > 70%), são ativados sob condições moderadas de alcalinidade e o principal produto de reação formado é o gel C-A-S-H, similar ao gel obtido pelo processo de hidratação do OPC (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Um sistema é definido como de alto teor de cálcio quando a relação Ca/(Si + Al) é aproximadamente 1 (PROVIS; BERNAL, 2014b).

Segundo Provis e van Deventer (2009), as escórias são constituídas em sua maioria de CaO (35-40%), SiO₂ (25-35%), MgO (5-10%) e Al₂O₃ (5-15%). Pode existir outros elementos como S, Fe₂O₃, MnO e K₂O com porcentagens inferiores à de 1%. O grau de polimerização (DP), parâmetro cujo valor normalmente varia de 1,3 a 1,5 (LI; SUN; LI, 2010; PALOMO et al., 2014; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009), pode ser calculado a partir da equação (2.1). Quanto maior o valor de DP, maior o grau de polimerização e, conseqüentemente, maior a reatividade da escória

$$DP = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0.5n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (2.1)$$

Segundo Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a), Glukhosky propôs um modelo para explicar o processo de álcali-ativação da escória através de uma série de reações descritas nas equações (2.2) a (2.4):



Onde (R^+) é o cátion alcalino que age como um catalizador nas fases iniciais do processo de hidratação, por meio da troca catiônica com os íons de Ca^{2+} . Conforme as reações químicas ocorrem, os cátions alcalinos são incorporados gradativamente na estrutura química

A ativação alcalina da escória faz parte de um processo complexo que ocorre em etapas, em que a destruição da escória é seguida pela policondensação dos produtos da reação. O mecanismo de reação do sistema álcali ativado com alto teor de cálcio é sintetizado em um modelo simplificado mostrado na Figura 2.7.

Para pesquisadores que estudaram os produtos de reação formados pela ativação alcalina de escória de alto forno, o consenso é que o principal produto da reação é um gel do tipo C-A-S-H que apresenta uma estrutura semelhante a tobermorita (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2003; MYERS et al., 2013; PUERTAS et al., 2011). Independente do ativador utilizado, o gel tipo C-A-S-H formado pela ativação da possui menor teor de cálcio que um sistema de cimento Portland hidratado, cuja relação Ca / Si costuma estar entre 1,5 e 2,0.

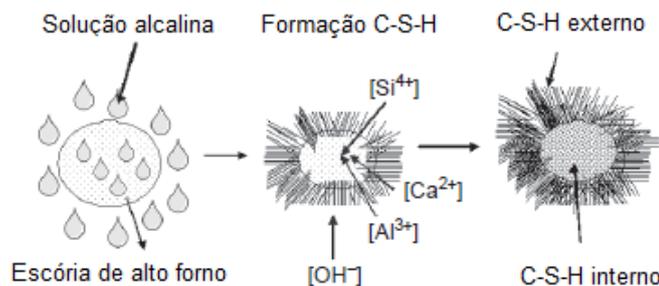


Figura 2.7- Modelo teórico para o mecanismo de reação da álcali-ativação da escória

Fonte: Adaptado de (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a)

Baseado em estudos de ressonância magnética nuclear, Schilling et al. (1994) apud. Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a) propôs que ocorre a absorção do alumínio na estrutura do gel C-S-H gerado em pastas de escória álcali-ativadas, onde os tetraedros de alumínio substituem tetraedros de silício em posições de ponte, originando unidades de SiQ^1 , SiQ^2 e $SiQ^2(1Al)$. A absorção de alumínio mostrou-se depender da concentração de álcalis e é melhorada condições de cura com altas temperaturas e umidades.

Fernández-Jiménez et al. (2003) demonstraram que a presença do alumínio origina géis de cadeias lineares mais longas, Figura 2.8a, assim como a possível existência de cadeias reticuladas esporádicas, ligações do tipo Si-O-Al, que resultam em estruturas bidimensionais de $\text{SiQ}^3(\text{nAl})$, Figura 2.8b. Nessas essas condições, o gel C-S-H se transforma em uma estrutura do tipo C-(A)-S-H. Em resumo, a estrutura do gel é composta por cadeias lineares longas de tetraedros de silicatos (unidades SiQ^2) ligados a camadas centrais de CaO e tetraedros de alumínio ocupando posições de ponte. Os mesmos autores indicaram também que o tipo de ativador tem efeito direto sobre o grau de condensação das espécies silicato na estrutura do gel. Em pastas ativadas por silicato de sódio formaram-se estruturas altamente condensadas conduzindo a um número substancial de unidades $\text{SiQ}^2(1\text{Al})$ e $\text{SiQ}^3(\text{nAl})$, juntamente com unidades $\text{SiQ}^1(0\text{Al})$ e $\text{SiQ}^2(0\text{Al})$, favorecendo a formação de estruturas reticuladas bidimensionais. Já quando o NaOH era o ativador, o gel C-S-H gerado tinha um número significativo de unidades $\text{SiQ}^2(1\text{Al})$, mas nenhuma unidade SiQ^3 (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2003).

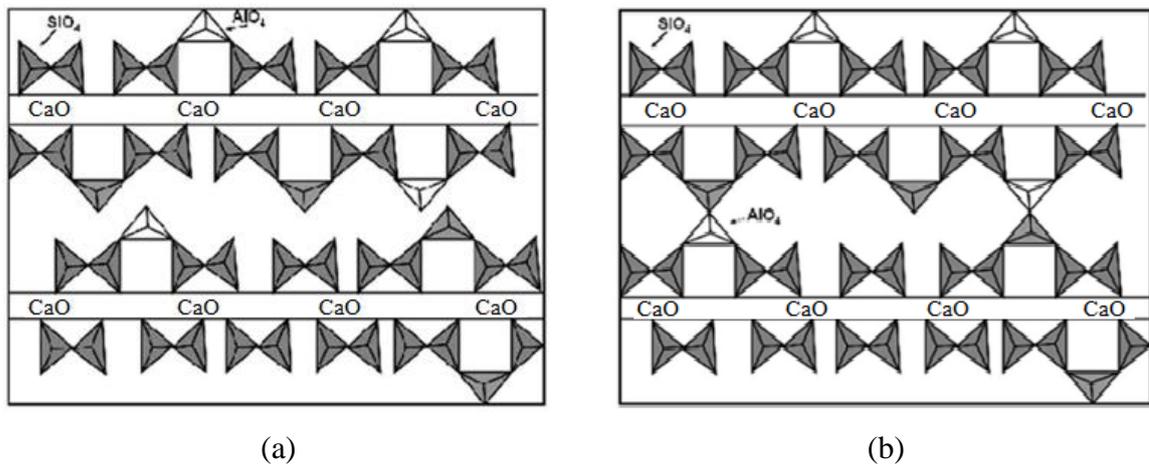


Figura 2.8 - Modelo estrutural de um gel C-S-H contendo Al: a) cadeias lineares; b) cadeias lineares com estruturas reticuladas esporádicas, formando planos

Fonte: Adaptado de (PALOMO et al., 2014)

Segundo Provis (2014a) há uma ampla gama de fases secundárias observadas em ligantes ativados por álcali derivados de escórias metalúrgicas, como mostrado esquematicamente na Figura 2.9. As concentrações de pelo menos seis componentes (Ca, Mg, Si, Al, Na, S), bem como alcalinidade, relação água/ligante e as condições de cura (duração, umidade e temperatura), são todos importantes na determinação do conjunto exato de fases formadas (PROVIS, 2014a).

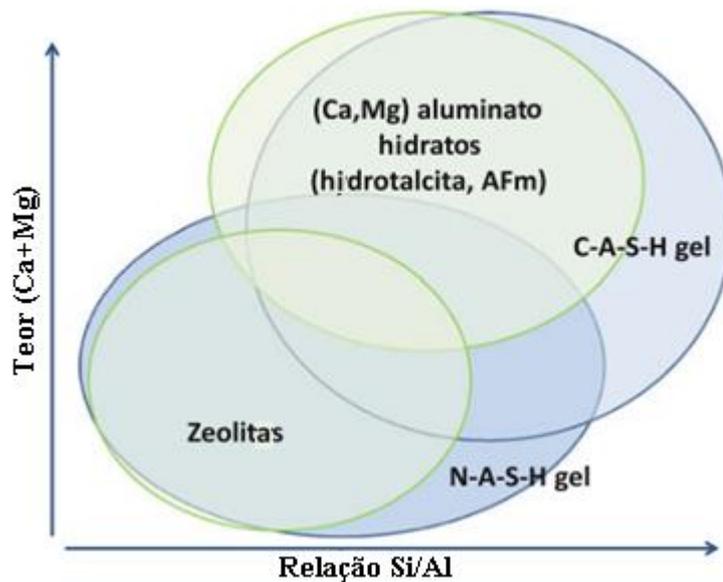


Figura 2.9 - Representação esquemática das fases formadas em ligantes álcali-ativados

Fonte: (PROVIS, 2014a)

2.1.1.5 Ativação alcalina de sistemas de baixo teor de cálcio

Cinzas volantes e metacaulim são os materiais mais empregados na fabricação de materiais álcali-ativados com baixo teor de cálcio, conhecidos como geopolímeros (PROVIS, 2014a). Nesses sistemas faz-se necessário trabalhar com meios altamente alcalinos e o principal produto de reação formado é um gel N-A-S-H (alumino silicato de sódio hidratado) (DUXSON et al., 2007a).

Glukhosvsky (1994) apud. Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a) propôs um mecanismo geral para ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio. Esse modelo divide-se em três estágios: (i) destruição-coagulação; (ii) coagulação-condensação; (iii) condensação-cristalização.

No primeiro estágio as reações começam quando os íons OH^- presentes na solução ativadora rompem as ligações Si-O-Si (siloxano). Os íons redistribuem sua densidade eletrônica em torno dos átomos de silício, enfraquecendo as ligações Si-O-Si e tornando-as mais sujeitas à ruptura. Este ataque produz espécies silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) e sialato ($-\text{Si}-\text{O}-$). A presença do cátion alcalino neutraliza a carga negativa resultante, enquanto a formação de ligações Si-O- Na^+ impedem a reversão para siloxano, conforme equação (2.5) (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Na última fase, a presença de partículas na fase sólida inicial promove a precipitação do produto de reação. A estrutura desses produtos depende da mineralogia e composição química dos precursores, do ativador alcalino utilizado e das condições de cura (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Palomo et al. (2005) (PALOMO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ; KOVALCHUCK, 2005) propôs um modelo para descrever a ativação alcalina de cinzas volantes com base na síntese de zeólita. Nesse modelo, o processo consiste em duas etapas: (a) nucleação, com a dissolução dos aluminatos presentes nas cinzas e a formação de espécies iônicas complexas via polimerização; e (b) crescimento, quando os núcleos atingem um tamanho crítico e o cristal começa a crescer.

Fernández-Jiménez et al. (2006), Duxson et al. (2007b) e Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011) revisaram esse modelo sugerindo que a formação do gel N-A-S-H em três estágios, mostrados na Figura 2.10 e descritos a seguir:

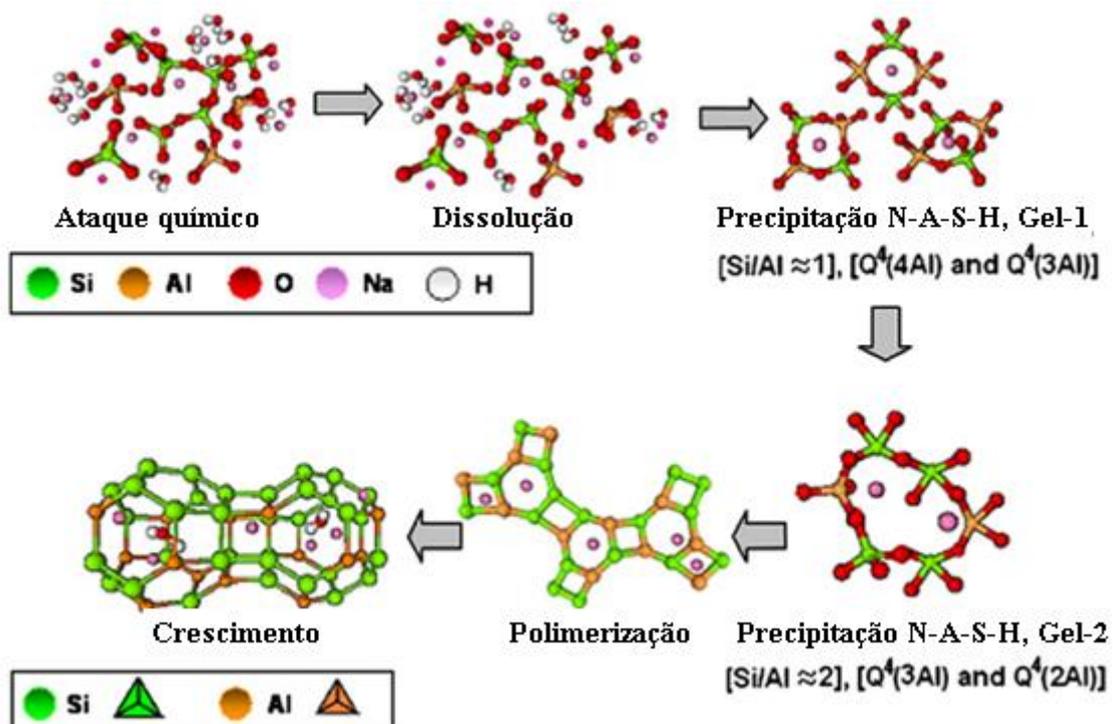


Figura 2.10 - Modelo conceitual do processo de geopolimerização

Fonte: (SHI; FERNANDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2011)

Quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina, ele se dissolve em várias espécies, principalmente monômeros de sílica e alumina. Esses monômeros interagem para formar dímeros, que por sua vez reagem com outros monômeros para formar trímeros,

tetrâmeros e assim por diante. Nesta fase nenhuma resistência mecânica é observada no processo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006).

Quando a solução atinge a saturação ocorre a precipitação de um gel metaestável (denominado gel N-A-S-H tipo 1 ou gel 1) que produz um revestimento nas partículas que ainda não reagiram. Este gel incorpora grande parte do alumínio reativo disponível, mas não incorpora toda a sílica. Isso se explica pelo alto teor de íons Al^{3+} presentes no meio alcalino nos estágios iniciais da reação (desde os primeiros minutos até as primeiras horas), uma vez que o alumínio se dissolve mais rapidamente do que o silício, pois as ligações Al-O são mais fracas do que ligações Si-O. O início do estágio de formação desse gel está associado ao início de pega do material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006).

Conforme a reação progride, mais grupos Si-O do precursor se dissolvem, aumentando a concentração de silício no meio de reação e sua proporção no gel, formando o gel N-A-S-H tipo 2 no meio (Gel 2). Nesta fase o gel formado apresenta um alto crescimento na sua resistência mecânica. Na Figura 2.11 apresenta-se um esquema da evolução da resistência em função da evolução do grau de geopolimerização.

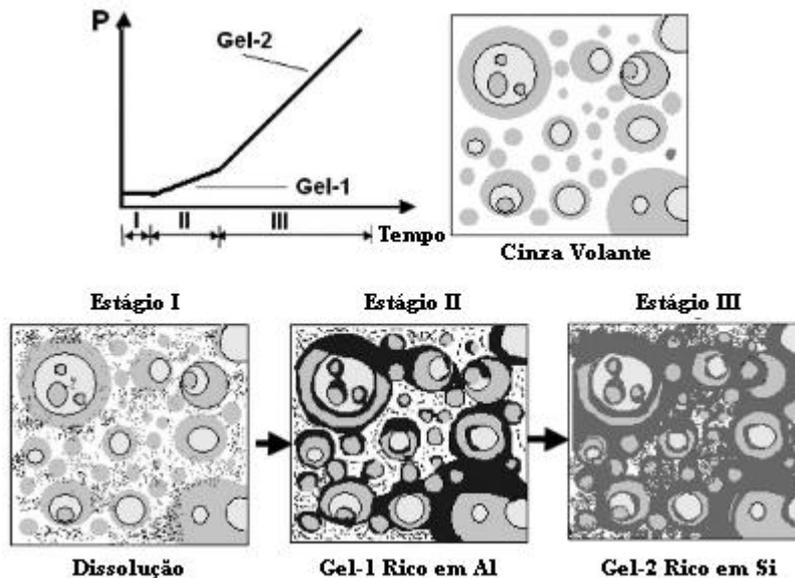


Figura 2.11 - Esquema da evolução da resistência mecânica com a evolução da geopolimerização

Fonte: (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006)

O principal produto da reação gerado na ativação alcalina de aluminossilicatos com baixo teor de cálcio, como cinzas volantes e metacaulim, é um hidrato de aluminossilicato alcalino amorfo conhecido como gel N-A-S-H, Figura 2.12. Seus tetraedros de silício e alumínio são distribuídos aleatoriamente, formando um esqueleto tridimensional (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Já os produtos secundários de reação neste sistema de baixo cálcio são zeólitas como hidrosodalitas, zeolita P, chabazita-Na, zeolita Y e faujasita (DUXSON et al., 2007a; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2006).

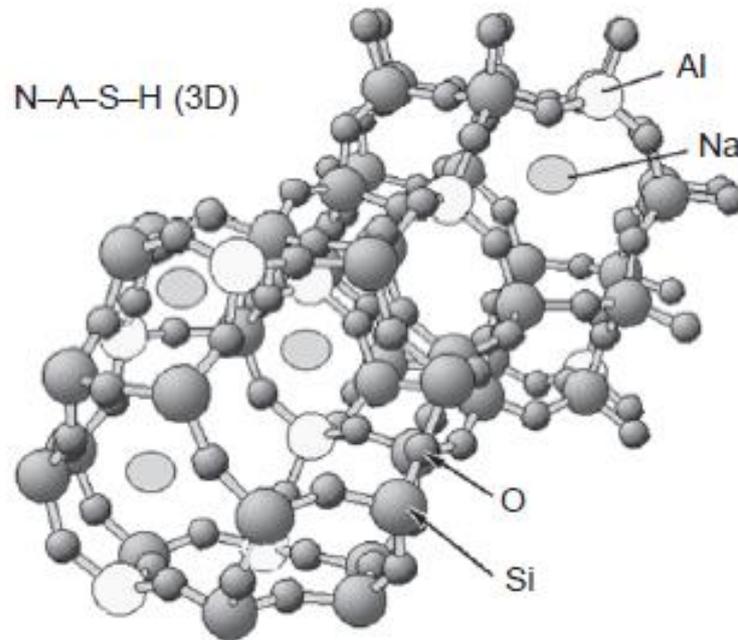


Figura 2.12 - Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H

Fonte: (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006)

2.1.1.6 Ativação alcalina de sistemas mistos (cimentos híbridos)

Nas seções 2.1.1.4 e 2.1.1.5 foram apresentados os mecanismos e produtos de reação de ligantes álcali-ativados derivados de sistemas de alto teor de cálcio (géis do tipo C-A-S-H ou C-S-H) e sistemas de baixo teor de cálcio (géis do tipo N-A-S-H), respectivamente. Um terceiro sistema pode ser entendido como uma combinação dos dois sistemas anteriores. Neste, precursores ou mistura de precursores contendo CaO , SiO_2 e Al_2O_3 com teores superiores a 20% formam o chamado “cimento alcalino híbrido” (GARCÍA-LODEIRO et al., 2012; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PALOMO et al., 2013).

Segundo Provis e Bernal (2014c) misturas de materiais ricos em aluminossilicato juntamente fontes de cálcio mais reativas (incluindo o clínquer de cimento Portland) e com o uso de uma fonte de álcalis pode ser interessante. Sabe-se que os géis do tipo N-A-S-H, principal produto de reação dos precursores de baixo teor de cálcio, produzem ligantes com excelente resistência química e térmica (BERNAL et al., 2011a; PROVIS; BERNAL, 2014b). Já os géis do tipo C-A-S-H, principal produto de reação de precursores de alto teor de cálcio, apresentam ligação química com a água, o que reduz a permeabilidade (PROVIS et al., 2012). Portanto, espera-se que ligantes sintetizados a partir da junção desses materiais forneçam uma boa sinergia entre resistência mecânica e durabilidade, fazendo uso da coexistência estável dos géis C-A-S-H e N-A-S-H. Além disso a utilização desses materiais em conjunto também abre a possibilidade de uso de resíduos e/ou subprodutos ricos em aluminossilicatos que podem ser não apresentar uma reatividade suficiente para fornecer boa resistência quando ativado sozinho, fornecendo um caminho para a valorização desses materiais (PROVIS; BERNAL, 2014c).

Yip, Lukey e Van Deventer (2005) avaliaram uma mistura de metacaulim e escória álcali ativada por hidróxido e silicato de sódio e concluíram ser possível uma coexistência entre os géis C-S-H e N-A-S-H no material ligante, em virtude da existência de uma fonte substancial de cálcio reativo representada pela escória. No entanto os autores perceberam que a formação do gel C-S-H se deu apenas em sistemas de baixa alcalinidade. Ativadores com concentrações alcalinas acima de 7,5M tendem a formar predominantemente o gel N-A-S-H devido à baixa solubilidade do cálcio em ambiente fortemente alcalino (YIP; LUKEY; DEVENTER, 2005).

Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez e Palomo (2013) avaliaram ao longo do tempo, por 365 dias, os géis formados por uma mistura de cinza volante e cimento Portland (70% FA e 30% OPC) ativadas por silicato de sódio. Os autores concluíram que, nas primeiras idades esses precursores híbridos geram uma mistura de géis C-S-H / N-A-S-H que não precipitam em estado puro e são afetados pela presença de espécies dissolvidas. O gel N-A-S-H interage com o Ca ao longo do tempo, tendo então a seguinte conversão: $N-A-S-H \rightarrow (N, C) -A-S-H \rightarrow C-A-S-H$. Essas mudanças composicionais e estruturais nos géis N-A-S-H não comprometem a estabilidade mecânica do material, cuja resistência continua a aumentar entre 28 e 365 dias. Já o gel C-S-H, na presença de Al, evolui para o gel C-A-S-H o qual permanece estável após sua formação, confirmando os resultados de estudos anteriores que indicavam que o gel C-A-S-H é a forma mais estável dos géis resultantes da álcali-ativação de aluminossilicatos e silicatos de cálcio (GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013). Ao final deste

estudo, os autores propuseram um modelo de ativação dividido em cinco estágios, conforme ilustrado na Figura 2.13.

No início do processo, etapa A, ocorre a dissolução dos aluminossilicatos e silicatos de cálcio presentes por meio da ruptura das ligações Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al nas cinzas volantes e nas ligações Ca-O e Si-O no cimento, resultando em diversas espécies dissolvidas no meio (GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013).

Na etapa B, com a saturação do meio, ocorre a precipitação do gel N-A-S-H e concomitantemente os íons Ca^{2+} reagem com os silicatos resultantes da dissolução do cimento formando o gel C-S-H (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006).

Na etapa C, conforme a reação progride, mais grupos de Si-O se dissolvem, tanto da cinza volante quanto cimento, aumentando assim a absorção de silício em ambos os géis. Assim, o gel N-A-S-H muda de um gel tipo 1 (Gel 1, razão Si / Al \approx 1) para um gel tipo 2 (Gel 2, razão Si / Al \approx 2) (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006). Já o gel C-S-H aumenta a absorção de Si aumentando assim seu grau de polimerização com o aumento de unidades Q^2 em relação às unidades Q^1 .

Na etapa D, os íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ainda presentes na solução aquosa começam a se difundir através da matriz cimentícia já endurecida. Os íons Ca^{2+} interagem com o gel N-A-S-H para formar um gel (N, C) -A-S-H, mantendo a estrutura tridimensional do gel (GARCIA-LODEIRO et al., 2011). Da mesma forma, íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ interagem com o gel C-S-H assumindo posições de ponte na estrutura para formar o gel C-A-S-H. A presença de alumínio tetraédrico na posição de ponte favorece a reticulação da cadeia, gerando estruturas bidimensionais. Esta é a situação que prevalece na matriz aos 28 dias.

Por fim, na etapa E, o cálcio continua a se difundir através dos poros da matriz e interagir com o gel (N, C) -A-S-H. O efeito de polarização do íon Ca^{2+} (para formar ligações Si-O-Ca) quebra as ligações Si-O-Al. À medida que libera o alumínio, o gel N-A-S-H vai se transformando em gel C-A-S-H. Ao mesmo tempo, o gel C-A-S-H que se formou nos estágios anteriores é continua absorvendo íons de silício e alumínio em posições de ponte. Assim estariam as reações no cimento híbrido após um ano (GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013).

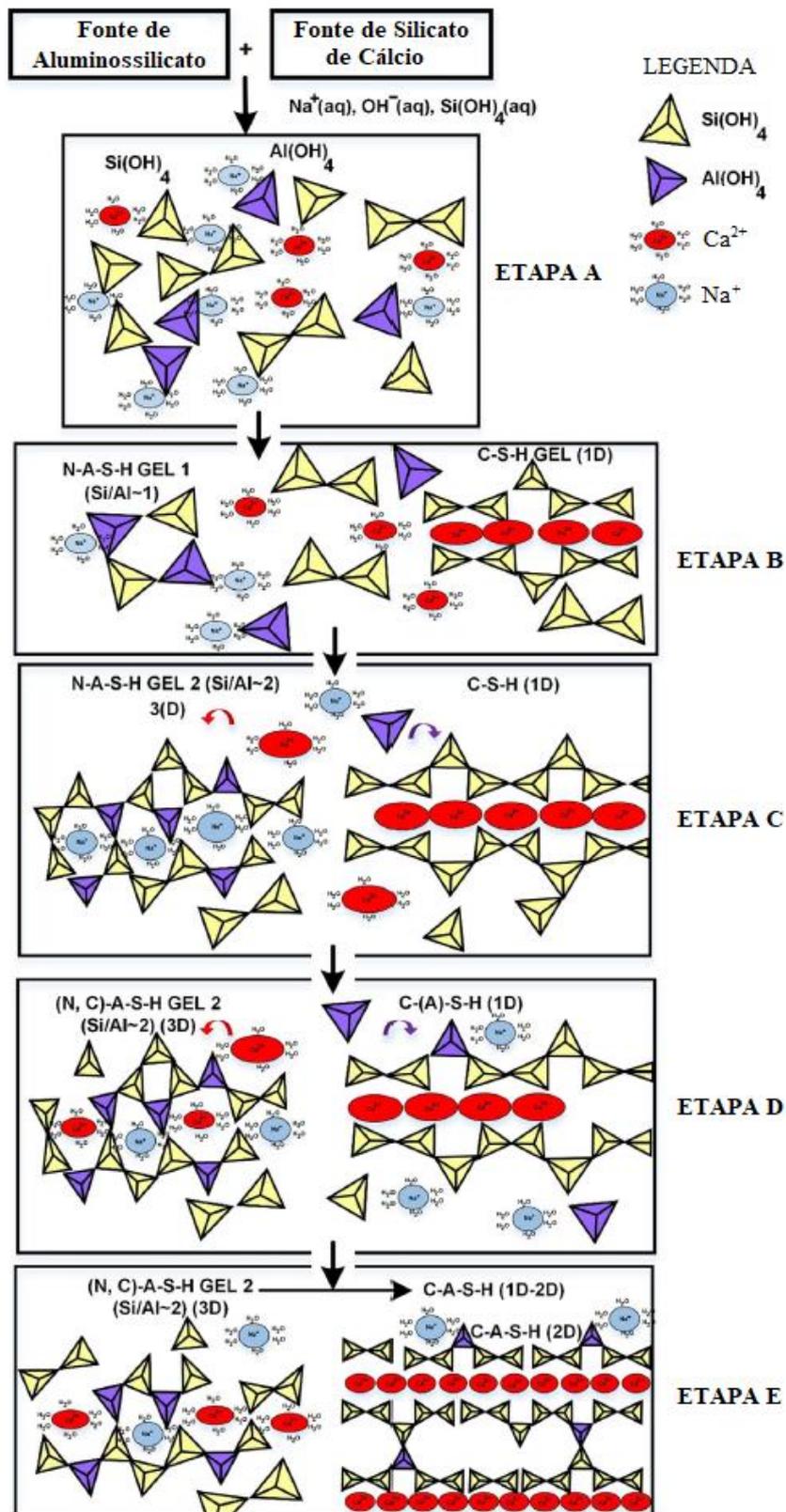


Figura 2.13 - Modelo de ativação alcalina para precursores híbridos

Fonte: Adaptado de (GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013)

Ismail et al. (2014) estudaram um ligante formado por escória de alto forno e cinzas volante na proporção 1:1 ativados por uma solução de silicato de cálcio. Os géis formados foram observados por meio de análise de composição elementar por microscopia eletrônica de varredura - análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (SEM-EDX). Na Figura 2.14, mostra-se os produtos de reação formados por polimerização de um precursor de baixo teor de cálcio (FA) que forma predominantemente o gel tipo N-A-S-H, de um precursor de alto teor de cálcio (BSF) que forma o gel tipo C-A-S-H e de um precursor de teor intermediário de cálcio formado por uma mistura 1:1 de FA e BSF que forma um gel híbrido C-(N)-A-S-H (BERNAL; PROVIS, 2014).

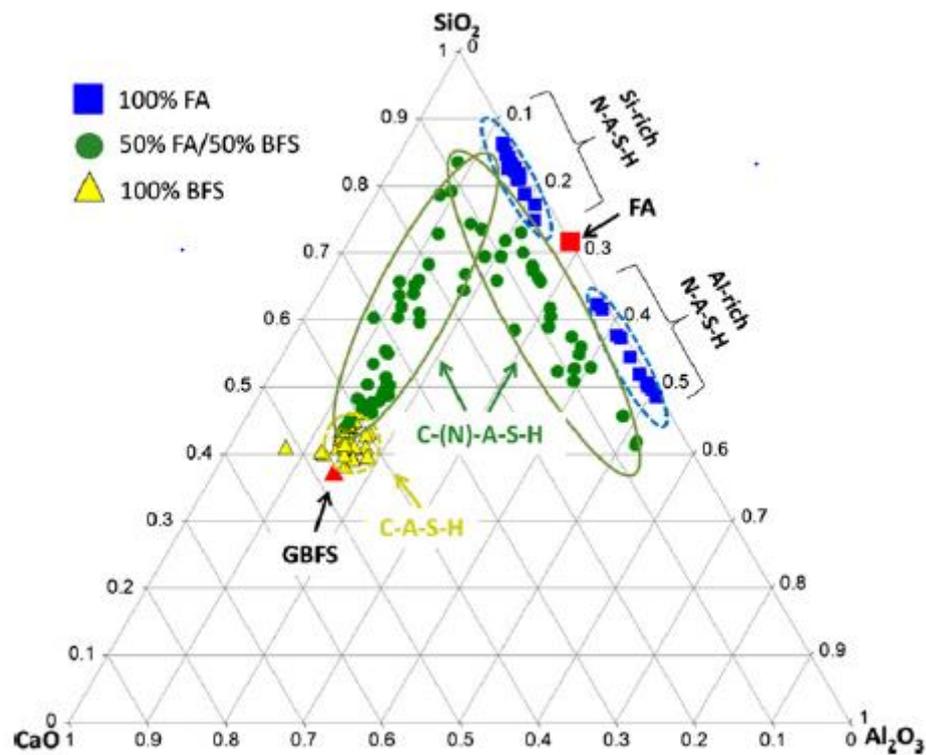


Figura 2.14 - Representação em diagrama ternário dos produtos de reação de um ligante híbrido à base de escória e cinzas volante

Fonte: (BERNAL; PROVIS, 2014)

2.1.2 Fatores que influenciam no processo de álcali-ativação

Como visto, a síntese de álcali-ativação é um processo complexo e que depende de diversos fatores. Como exemplo de parâmetros que influenciam o processo de álcali-ativação tem-se o tipo de precursor, tipo de ativador, teor de álcalis, quantidade de água, condições de cura (temperatura, tempo e umidade), tamanho e empacotamento das partículas (KEN; RAMLI;

CHEAH, 2015). A seguir discute-se mais a fundo alguns desses parâmetros que influenciam no desempenho de materiais álcali ativados focado principalmente aos materiais com alto/intermediário teor de cálcio, objeto dessa pesquisa.

2.1.2.1 Razoes molares entre matérias primas

A composição química da matéria-prima original e suas características mineralógicas, como o teor de fase amorfa ou vítrea são fundamentais na formação dos principais produtos de reação dos materiais álcali-ativados: géis C-A-S-H (para sistemas de alto teor de cálcio) e/ou géis N-A-S-H (sistemas de baixo teor de cálcio). A composição do gel governa diretamente a resistência mecânica e a durabilidade da matriz geopolimérica (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Em sistemas com alto teor de cálcio é importante avaliar a relação (CaO/SiO_2) e em sistemas de baixo teor de cálcio a relação ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Segundo Shi e Lothenbach (2019) razões Ca/Si menores que 0,3 resultam em formações de produtos de reação pouco cristalinos. Já razões maiores que 0,5 levam à formação do C-S-H.

Pandini, Dias e Rangel (2020) realizaram um estudo onde foram analisadas a resistência a compressão de oito dosagens de argamassa à base de cinzas volante, ativadas por cal virgem, com razões Ca/Si variando entre 0,25 e 2,0 (a cada 0,25) e ensaiadas aos 14 e 28 dias de idade. Os resultados indicaram uma dosagem ótima para a relação Ca/Si igual a 0,75, Figura 2.15, tanto aos 14 quanto aos 28 dias. Resultados de microscopia e EDS mostraram uma maior formação do gel C-S-H para essa relação Ca/Si, sendo esse gel o principal responsável pela resistência mecânica. Resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio indicaram que as argamassas com relação Ca/Si = 0,75 obtiveram menor porosidade que as argamassas com relação Ca/Si = 2,0 o que também ajuda a explicar as diferenças de resistência (PANDINI; DIAS; RANGEL, 2020).

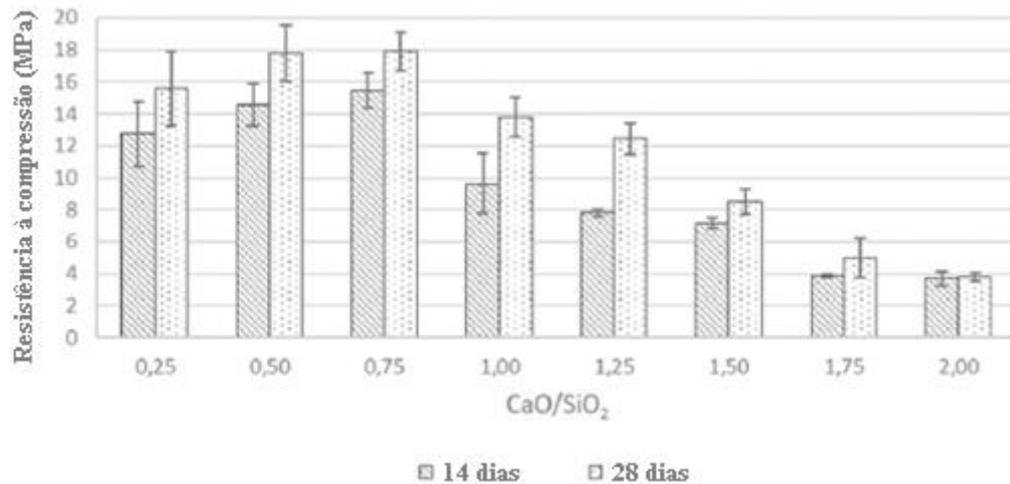


Figura 2.15 - Resistência à compressão versus relação CaO/SiO₂

Fonte: (PANDINI; DIAS; RANGEL, 2020)

Já Phoo-Ngernkham (2015) realizaram uma pesquisa com mesclas de cinzas volante (FA) e escória de alto forno (BSF), ativadas com NaOH a 10-M. Foram estudadas pastas com relações FA:BSF de 1:0, 1:1 e 0:1. Estas dosagens corresponderam as seguintes relações Ca/Si: 0,06, 0,60 e 1,51, respectivamente. Os resultados indicaram melhores desempenhos mecânicos à medida que crescia a relação Ca/Si. Aos 28 dias a resistência à compressão foi de 1,5, 18,3 e 27,1MPa para relação Ca/Si de 0,06, 0,60 e 1,51, respectivamente. Segundo os autores o aumento da concentração de íons Ca²⁺ reagiram mais facilmente com a sílica e alumina presentes, aumentando a formação do gel C-AS-H que passou a coexistir com os géis de geopolimerização (N-A-S-H). Além disso, a reação da BFS com a solução alcalina, por ser um processo exotérmico, gerou calor que potencializou o processo de formação dos géis tipo N-A-S-H (PHOO-NGERNKHAM et al., 2015).

Lei, Law e Yang (2021) avaliaram o efeito da adição de hidróxido de cálcio em uma argamassa de escória de alto forno ativada por NaOH. Para isso foram acrescentados ao precursor 2, 4, 10 e 25% de hidróxido de cálcio (96% de pureza) em relação ao peso de escória. Esses acréscimos de hidróxido de cálcio levaram a relação Ca/Si do precursor, que era inicialmente de 1,60, para 1,66, 1,73, 1,98 e 2,79, respectivamente. Os resultados indicaram um melhor desempenho mecânico para relação Ca/Si = 1,98 (10% de adição de hidróxido de cálcio), levando novamente a ideia da existência de um teor ótimo para essa relação assim como no trabalho de Pandini, Dias e Rangel (2020).

Jaturapitakkul e Roongreung (2003) desenvolveram em sua pesquisa um material cimentício a partir de cal de carbureto (ativador) e cinza de casca de arroz (precursor) nas proporções cal/cinza de 20/80, 35/65, 50/50, 65/35 e 80/20. Os resultados mostraram um melhor desempenho para a mistura de 50/50 que indica uma relação Ca/Si de 0,70.

Zhang et al. (2015) realizou um estudo com argamassas álcali-ativadas a base de escória cinza volante onde foi avaliado o efeito da substituição parte da cinza volante por escória. Foram avaliadas misturas com 60, 70, 80, 90 e 100% de cinza volante que indicam relação Ca/Si de 0,30, 0,15, 0,10, 0,06 e 0,0, respectivamente. As argamassas foram ativadas por uma solução de 12M de NaOH e curadas a 40°C. A Figura 2.16 mostra os resultados de resistência a compressão obtidos. A amostra de 100% de cinza volante atinge 7,5 MPa. Ao usar 20% de escória, a resistência à compressão aumenta para 12,6 MPa, atingindo um valor máximo. Já a utilização de 30 e 40% de escória causa uma ligeira perda de resistência. O principal produto de reação do ligante à base de cinzas volantes consiste no gel tipo N-A-S-H (PROVIS; BERNAL, 2014a). Quando os cátions de cálcio são disponibilizados pela dissolução da escória, haverá mais aluminossilicatos ricos em cálcio para reagir, formando o gel tipo C-A-S-H (ISMAIL et al., 2013a; PROVIS; BERNAL, 2014b).

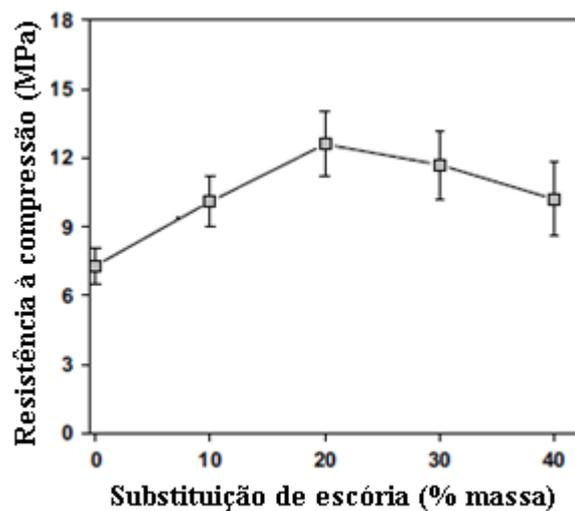


Figura 2.16 - Resistencia a compressão versus relação escória / cinza volante

Fonte: (ZHANG et al., 2015)

Bilondi, Toufigh e Toufigh (2018) realizaram um estudo de estabilização de um solo argiloso com a utilização de um ligante tendo vidro moído como precursor e cal de carbureto como ativador alcalino. Os autores trabalharam com relações Ca/Si de 0,15, 0,53, 0,80, 1,07 e 1,33.

Os resultados de resistência a compressão mostraram $\text{Ca/Si} = 0,80$ como sendo a dosagem de melhor desempenho, corroborando com aqueles obtidos por Pandini, Dias e Rangel (2020) e Zhang et al. (2015) indicando haver um valor ótimo para essa relação.

Bruschi et al. (2021) estudaram a estabilização de rejeitos de bauxita com um ligante álcali-ativado composto de cal de carbureto (CCR) e cinza de bagaço de cana (SCBA) ativado por NaOH. Foram estudadas relações de CCR/SCBA de 0,11, 0,25, 0,43, 0,67, 1,00, 1,50, 2,33, 4,00 e 9,00. Essa relação CCR/SCBA é análoga à relação Ca/Si. Os resultados também indicaram uma tendência de teor ótimo da relação CCR/SCBA para os diversos teores de álcalis testados.

Lotero et al. (2021) estudaram um ligante álcali-ativado a base de cal de carbureto (CCR) e vidro moído (GWG) ativadas por uma solução de 3M de NaOH. Foram adotadas relações CCR/GWG 5%, 8% e 11%. Os resultados indicaram um aumento da resistência com o aumento do teor de cal (CaO) levaram a melhores desempenhos mecânicos, indicando que para baixas concentrações alcalinas, mais cal indica ter mais CaO livre para formação de gel tipo C-S-H.

2.1.2.2 Tipo de ativador alcalino

Os cátions presentes no ativador também desempenham papel significativo no sistema de ativação alcalina, pois, além de manter o pH da solução, podem ser absorvidos no sistema formando parte da estrutura do gel. Neste caso eles tem a função de neutralizar a carga elétrica produzida quando um tetraedro SiO_4^- é substituído por um tetraedro AlO_4^- (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

Dado que o primeiro estágio da reação é controlado pela taxa na qual o composto alcalino dissolve a rede sólida de aluminossilicatos para formar pequenas espécies reativas de aluminato e silicato, os hidróxidos de potássio mais alcalinos podem razoavelmente induzir um maior grau de dissolução do que os hidróxidos de sódio menos alcalinos (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

Rocha et al. (2018) investigaram a influência de diferentes ativadores alcalinos (Na^+ e K^+) no comportamento mecânico, térmico e microestrutural de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim. Quatro tipos de argamassas foram fabricados, e a única diferença entre eles foi a solução ativadora. Silicatos de potássio e sódio alcalino e hidróxidos de potássio e sódio foram usados em combinação com as soluções ativadoras. Todas as argamassas exibiram resistência

à compressão semelhantes aos 28 dias ($> 80\text{MPa}$). As argamassas produzidas com silicato de sódio alcalino apresentaram microestrutura heterogênea com grande número de poros, enquanto as contendo silicato de potássio foram mais densas e com baixa porosidade. Essas diferentes morfologias das argamassas são decorrentes do tipo de cátions alcalinos utilizados. Seu efeito também pode ser percebido no desempenho térmico das argamassas, com melhor desempenho induzido pelo silicato de potássio e hidróxido de potássio (ROCHA et al., 2018).

Point, Cyr e Idir (2012) em um estudo de argamassas tendo vidro moído como precursor ($\text{Ca/Si} = 0,16$) e ativado com NaOH e/ou KOH observaram que as pastas ativadas com KOH apresentaram desempenho geral em torno de 10% melhor que as ativadas por NaOH. Na Figura 2.17 os autores apresentam os resultados de resistência obtidos no estudo. Argamassas ativadas com concentração molar de 1-M tiveram melhor desempenho quando ativadas por NaOH. Já as argamassas ativadas com concentrações de 5 e 10-M tiveram melhor desempenho quando ativadas por KOH. Os autores concluem que por causa da diferença de alcalinidade e também do tamanho entre os íons Na^+ e K^+ , as soluções à base de KOH e NaOH levam à formação de geopolímeros com diferentes propriedades, principalmente do ponto de vista mecânico. Segundo Phair e Van Deventer (2001, 2002) uma explicação para os arranjos contendo K^+ exibirem maior resistência à compressão pode ser devido à maior basicidade do íon alcalino K^+ , permitindo maiores taxas de dissolução dos aluminossilicatos.

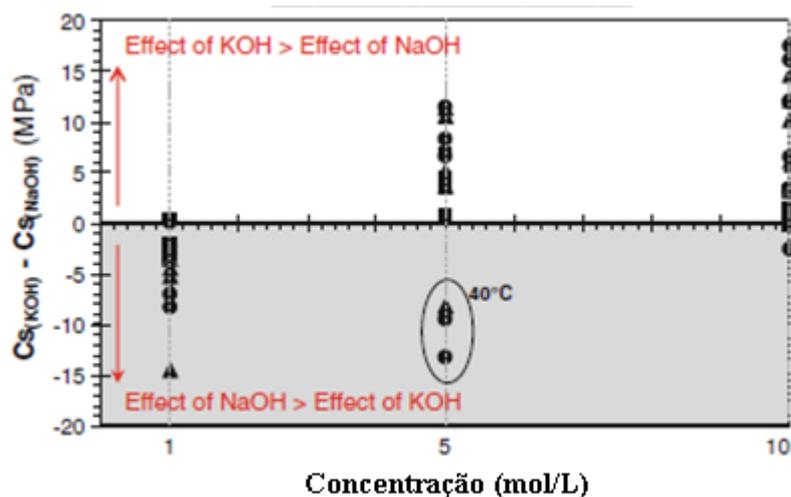


Figura 2.17 - Resultados de resistência à compressão de argamassas à base de vidro moído em função do tipo de ativador alcalino (NaOH e KOH)

Fonte: (POINOT; CYR; IDIR, 2012)

Komnitsas, Zaharaki e Perdikatsis (2009) realizaram um estudo com um ligante à base de escória de ferro-níquel que foram ativados, ora por NaOH, ora por KOH. Observa-se na Figura 2.18 que o uso de KOH até 8M resulta em resistência à compressão muito maior, chegando a 50MPa. O uso de KOH em excesso (por exemplo, 10-M) resulta em diminuição da resistência final. Segundo os autores isto se deve principalmente ao fato de que essa quantidade adicional de álcalis não reage com as matérias-primas. Por outro lado, o uso de NaOH entre 4 e 8-M, resulta em resistência à compressão não superior a 25MPa. Ainda de acordo com os autores, KOH fornece mais precursores de polímero inorgânico, uma vez que o tamanho maior de K^+ favorece a formação de oligômeros de silicato maiores com os quais o íon $Al(OH)_4^-$ prefere se ligar. Desse modo, obtém-se um melhor ajuste e maior resistência à compressão. Quando o conteúdo de CaO no material precursor é alto, uma estrutura amorfa de gel de C-A-S-H com uma porosidade microestrutural diminuída é formada e, portanto, a resistência final é alta (KOMNITSAS; ZAHARAKI; PERDIKATIS, 2009).

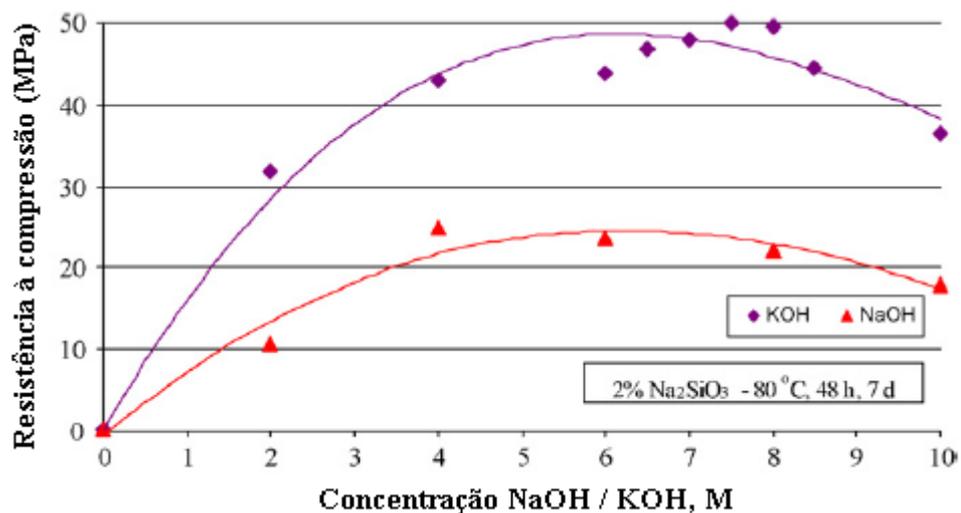


Figura 2.18 - Resistência à compressão versus concentração molar de NaOH e/ou KOH

Fonte: (KOMNITSAS; ZAHARAKI; PERDIKATIS, 2009)

2.1.2.3 Teor de álcalis

Um dos parâmetros que mais influenciam a resistência mecânica de argamassas de escória de alto forno (alto teor de cálcio) álcali ativada são a natureza e a concentração do ativador alcalino (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999; WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994).

Em sistemas de alto teor de cálcio, concentrações do ativador alcalino superiores a 10-M dificultam a dissolução do Ca(OH)_2 devido à presença de hidróxidos (OH^-). Isso significa que não haverá cálcio suficiente para a formação do gel C-S-H e em vez disso, forma-se o gel N-A-S-H. Quando isso ocorre, o gel N-A-S-C passa a atrair OH^- para sua estrutura, diminuindo sua quantidade e permitindo a formação do gel de C-S-H como produto de reação secundária reação (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008). Ainda segundo os autores, quando a concentração do ativador alcalino é inferior a 5-M, a quantidade de hidróxidos (OH^-) é baixa e favorece a dissolução do hidróxido de cálcio consequentemente liberando íons Ca^{2+} suficientes para formar o gel C-S-H.

Os hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH) são ativadores eficazes para precursores ricos em cálcio, pois o ânion OH^- podem reagir com os íons Ca^{2+} presentes no precursor e formar compostos de cálcio que são menos solúveis do que Ca(OH)_2 . Neste sentido faz-se necessários concentrações alcalinas da ordem de 2 a 4-m para ativar precursores de alto teor de cálcio (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999). Ainda segundo os autores, na ativação de escórias, os ativadores com concentrações de Na_2O acima de 5% (em relação ao peso de escória) tiveram uma redução significativa na resistência mecânica. Além disso, os autores ressaltam ainda que altos teores de álcalis podem aumentar a eflorescência e tornar o material mais quebradiço.

Wang, Scrivener e Pratt (1994) verificaram que a concentração ótima do ativador alcalino varia entre 3 e 5,55% de Na_2O em relação à massa de escória de alto forno utilizada. Intervalo condizente foi encontrado por Fernandez-Jimenez, Palomo e Puertas (1999), 3 a 5% de Na_2O em relação à massa de escória. Ultrapassando esse limite tem-se queda de resistência e surgimento de eflorescências.

Rashad, Zeedan e Hassan (RASHAD; ZEEDAN; HASSAN, 2016) pesquisaram pastas de escoria de alto forno ativadas com silicato de sódio com diferentes concentrações de Na_2O . Foram utilizadas concentrações de 3,5, 5,5, 6,5 e 10,5% de Na_2O em relação a massa de escoria. Os resultados também indicaram um acréscimo de resistência com o acréscimo do teor de Na_2O até um limite de 6,5% de Na_2O , sendo este um valor ótimo. Um decréscimo de resistência foi verificado entre 6,5 e 10,5% de Na_2O .

Nasr, Pakshir, Ghayour (2018) estudaram o efeito do teor de álcalis em argamassas de escória de alto forno, sob diferentes condições de cura. Seis níveis de Na_2O foram avaliados, 2, 4, 6, 8, 10 e 12% em relação à massa de escória. Os resultados indicaram um teor de álcalis ótimo de 8% para todas as condições de cura estudadas, Figura 2.19. Os autores concluem que ganho de resistência entre 2 e 8% de Na_2O é atribuído a um aumento no valor do pH da solução ativadora dando maior capacidade de hidratação da escória, enquanto dosagens acima de 8% de Na_2O elevam o pH a ponto de impedir a solubilidade do Ca da escória dissolvida (NASR; PAKSHIR; GHAYOUR, 2018).

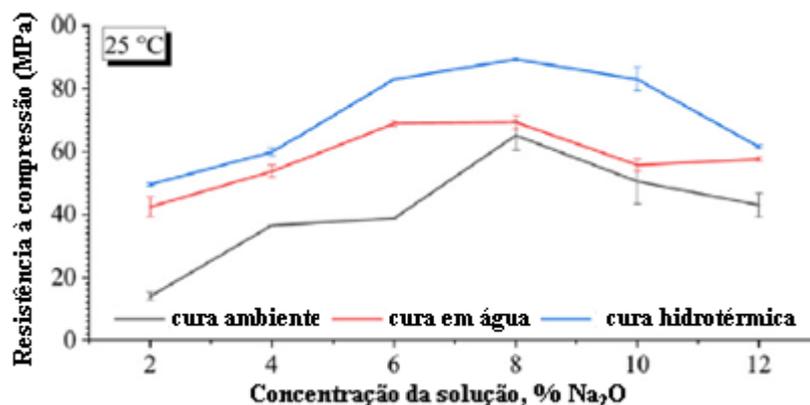


Figura 2.19 - Efeito do teor de álcalis na resistência à compressão de uma argamassa à base de escória de alto forno

Fonte: (NASR; PAKSHIR; GHAYOUR, 2018)

Burciaga-Díaz et al. (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010) pesquisaram, em uma pasta formada por escória de alto (BSF) forno e metacaulim (Mk) ativada por silicato de sódio, o efeito de parâmetros como o teor de álcalis ($\%\text{Na}_2\text{O}$) e a relação Ca/Si (representada pela relação BSF/Mk) na resistência mecânica. Foram utilizados três teores de álcalis, 5, 10 e 15% em massa, em cinco relações entre os materiais precursores, 100%BFS, 80%BSF-20%Mk, 50%BSF-50%Mk, 20%BSF-80%Mk e 100%Mk. Os resultados, apresentados na Figura 2.20, confirmam haver uma interação entre a relação Ca/Si (neste caso BSF/Mk) e o teor de álcalis na resposta mecânica do material álcali ativado. Pastas com alto teor de cálcio (100%BFS) apresentam melhor desempenho mecânico quando ativadas em ambientes de menor alcalinidade (5% de Na_2O), tendo como produto primário de reação o gel tipo C-S-H. Esse resultado é coerente com os encontrados por Wang, Scrivener e Pratt (1994) que indicaram um teor entre 2 e 8% de Na_2O para ativação de escórias de alto forno. Já as pastas com baixo teor de cálcio (20%BSF-80%Mk e 100%Mk) apresentaram melhores resultados para maiores

concentrações molares (15% de Na_2O), tendo como produto primário os géis tipo N-A-S-H. Por fim, pastas com teor de cálcio intermediário (80%BSF-20%Mk e 50%BSF-50%Mk) apresentaram um teor de álcalis ótimo intermediário dentro do intervalo de investigação (10% de Na_2O), havendo neste caso a presença tanto do gel C-S-H quanto do gel N-A-S-H, alinhado ao encontrado por Yip, Lukey e Deventer (2005). Outra constatação importante é que a medida que o teor de cálcio aumenta, aumentando a quantidade de BSF e diminuindo a quantidade de Mk, a resistência mecânica também aumenta (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010).

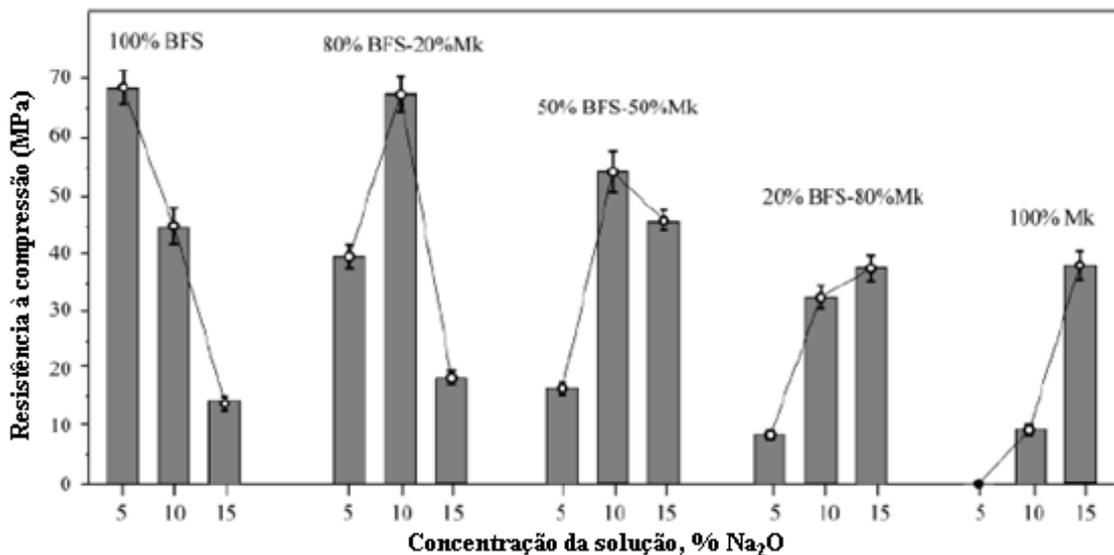


Figura 2.20 - Efeito da interação entre o teor de Na_2O e a relação BSF/Mk sobre a resistência a compressão

Fonte: (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010)

Consoli et al. (CONSOLI et al., 2021b) realizaram um estudo com um ligante composto de vidro moído (GWG) e cal de carbureto (CCR) ativados por NaOH para estabilização de um solo arenoso. Foram avaliados 8 teores de álcalis diferentes através de 8 soluções de NaOH com as seguintes molalidades (m): 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8-m. Os resultados indicaram uma concentração molal ótima de 3-m para o melhor desempenho mecânico, Figura 2.21.

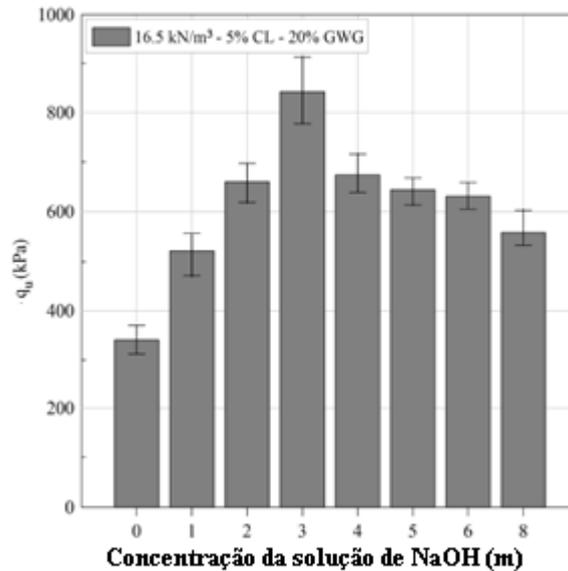


Figura 2.21 - Efeito da concentração molar de NaOH na resistência à compressão de uma pasta a base de vidro moído e cal de carbureto

Fonte: (CONSOLI et al., 2021b)

2.1.2.4 Relação água / ligante

Diversos autores apontam em seus estudos que a água utilizada na preparação de materiais álcali ativados, ao contrário do que ocorre com o cimento Portland, parece não estar ligada na forma de hidratos aos géis produzidos no processo de polimerização (LIEW et al., 2012; LIZCANO et al., 2012; PARK; POUR-GHAZ, 2018; PERERA et al., 2005). Por outro lado, existem autores (FANG; KAYALI, 2013; POUHET; CYR; BUCHER, 2019) que apontam em suas pesquisas que uma parte da água utilizada na mistura fica ligada quimicamente aos géis formados no processo. Portanto, ainda não existe um consenso no meio científico sobre qual o papel da água no processo de álcali ativação.

Segundo Part, Ramli e Cheah (2015) no processo de ativação alcalina, a reação de geopolimerização envolve principalmente a reação química dos alumino-silicatos dissolvidos na presença de um ambiente altamente alcalino. Neste sentido a água atua meramente como meio de transporte dos íons silicatos e aluminatos dissolvidos, não participando diretamente da reação. No entanto a água tem um papel importante na trabalhabilidade da mistura geopolimérica (CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007). Normalmente a utilização de água em excesso na matriz geopolimérica resulta em um aumento de poros o que, por consequência, impacta no desempenho mecânico e de durabilidade do material (FENG-QING; JING; HONG-JIE, 2009).

Lizcano et al. (2012) pesquisaram o efeito do teor de água sobre as propriedades de um geopolímero tendo metacaulim como precursor e ativados por silicatos de sódio e de potássio. O estudo mostra que a relação água/ligante afeta fortemente a densidade e a porosidade do geopolímero, Figura 2.22. Essa influência direta do teor de água sobre o empacotamento da matriz afeta indiretamente o desempenho mecânico do material.

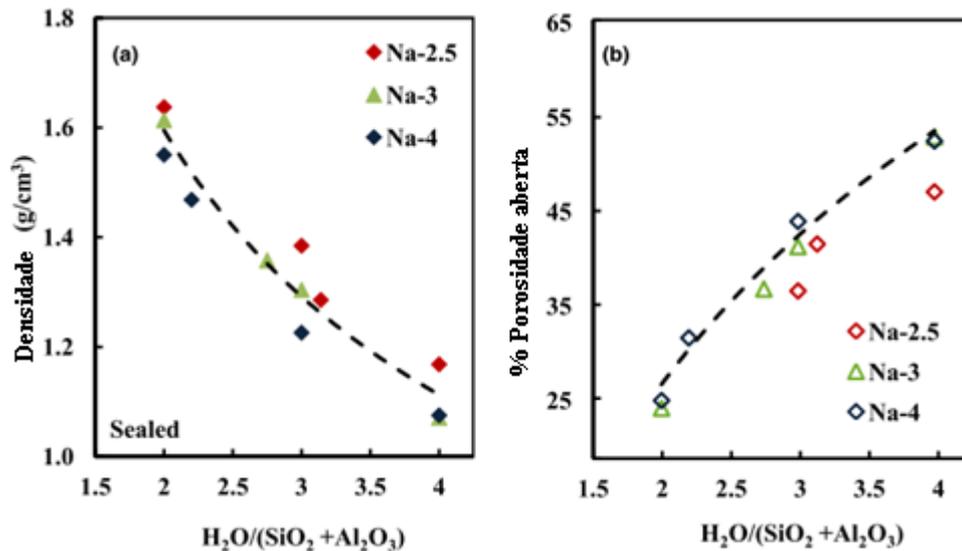


Figura 2.22 - Evolução da densidade e da porosidade em função do teor de água: a) densidade; b) porosidade

Fonte: (LIZCANO et al., 2012)

Já Park e Pour-Ghaz (2018) desenvolveram um trabalho com metacaulim e hidróxido de sódio onde também concluíram que a água desempenha somente o papel de meio onde as reações de polimerização ocorrem. Desta forma os autores defendem a tese de não ser adequado chamar o principal produto de reação dos geopolímeros de N-A-S-H, mas que seria mais adequado chama-lo de N-A-S, uma vez que não há reações de hidratação.

Por outro lado, Fang e Kayali (2013) concluíram em suas pesquisas que existe uma certa parcela considerável da água de mistura (cerca de 10%) fica ligada quimicamente aos géis formados durante o processo de polimerização. Neste caso a água poderia influenciar no desempenho do material não apenas na formação de poros, mas também na formação dos produtos de reação.

Nessa mesma linha, Pouhet, Cyr e Bucher (2019) estudaram a influência da quantidade de água da mistura no desempenho de um geopolímero a base de metacaulim. Os resultados

apresentados na Figura 2.23a e b, com misturas com relação líquido sólidos de 0,40, 0,47 e 0,56, mostram que, após uma secagem a diferentes temperaturas, a maior parte dessa água (mais de 90%) não está aderida à estrutura do geopolímero e, portanto, não contribui com desempenho mecânico do material. Os resultados indicam ainda haver uma influência linearmente decrescente do teor de água no desempenho mecânico do geopolímero, Figura 2.24a. Os autores observaram também que o volume de poros é proporcional ao volume de água introduzido inicialmente na mistura, Figura 2.24b. Assim os autores concluíram que a adição de água gera um enfraquecimento do material, possivelmente pelo aumento da porosidade.

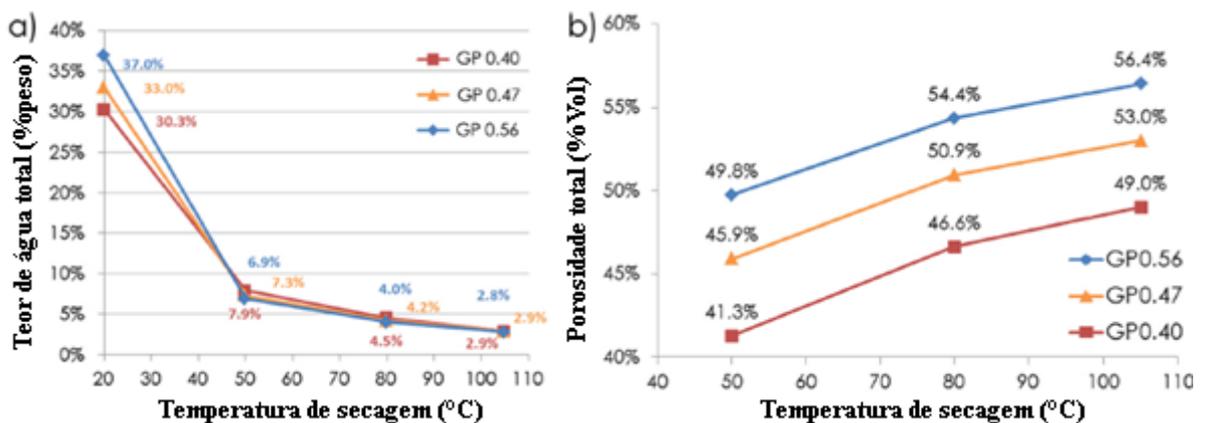


Figura 2.23 - Evolução do teor de água e da porosidade em função da temperatura de secagem: a) teor de água; b) porosidade

Fonte: (POUHET; CYR; BUCHER, 2019)

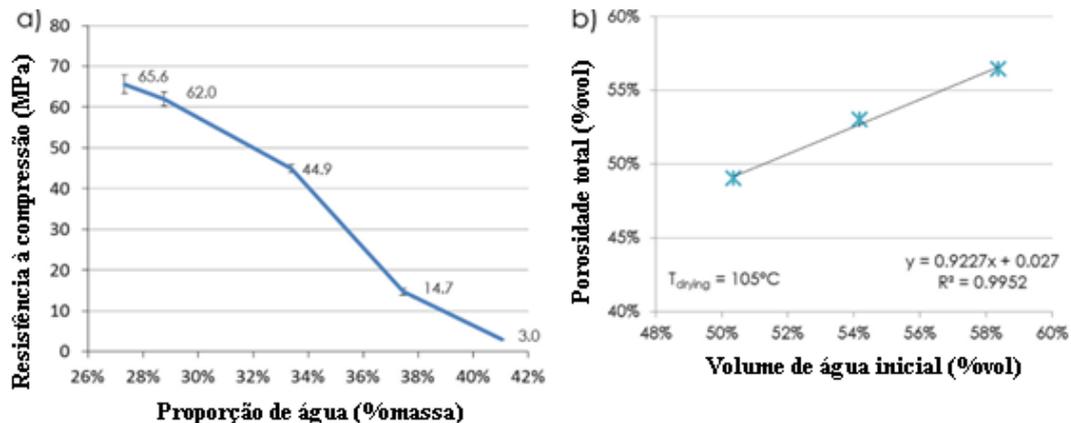


Figura 2.24 - Influência do teor de água: a) na resistência à compressão; b) na porosidade

Fonte: (POUHET; CYR; BUCHER, 2019)

Segundo Ahmari e Zhang (2012) o teor de umidade tem um efeito significativo tanto na resistência mecânica quanto na absorção de água de materiais álcali ativados, principalmente os utilizados para fabricação de blocos por prensagem. A utilização de prensagem na moldagem

dos materiais acarreta em uma redução da água necessária para moldagem quando comparado com métodos de moldagem por vibração, por este necessitar de misturas mais fluidas para se alcançar um nível de compactação adequado (AHMARI; ZHANG, 2012). Esses autores investigaram a influência do teor de água, variando entre 8 e 18%, sobre a resistência a compressão e absorção de água em blocos produzidos utilizando-se rejeitos de mineração de cobre como precursor e NaOH como ativador. Os blocos foram moldados por prensagem utilizando-se uma pressão variando de 0 a 35MPa. Os resultados indicaram que menores teores de água levaram a maiores resistências.

Analisando-se os trabalhos citados neste tópico foi possível perceber que a influência da quantidade de água no processo de produção de materiais álcali ativados varia em função do tipo de precursor, tipo de ativador, energia de moldagem e temperatura de cura. Visto também as divergências de entendimento de diversos pesquisadores quanto ao papel da água no processo de produção de materiais álcali ativados, percebe-se a importância de investigar essa variável nos novos trabalhos de álcali ativação.

2.1.2.5 Temperatura de cura

A temperatura de cura exerce forte influência no desenvolvimento da resistência de AAMs. Diversos autores ao longo dos últimos anos vêm apontando em suas pesquisas que a resistência mecânica dos AAMs aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura de cura, que atua como um catalizador das reações de polimerização (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; CHINDAPRASIRT et al., 2011; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; CONSOLI et al., 2019; EL-FEKY et al., 2020; GEBREGZIABIHER; THOMAS; PEETHAMPARAN, 2016; GÖRHAN; KÜRKLÜ, 2014; İLKENTAPAR et al., 2017; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011; NARAYANAN; SHANMUGASUNDARAM, 2017; PALOMO et al., 2004; STURM et al., 2016).

Mikuni (2007) mostrou que maiores temperaturas de cura (entre 60°C e 80°C) influenciam na cinemática das reações mediante a aceleração dos processos de dissolução dos alumino-silicatos e um melhor desenvolvimento da microestrutura, o qual é refletido em uma melhor resposta mecânica AAMs, principalmente nas primeiras idades, Figura 2.25.

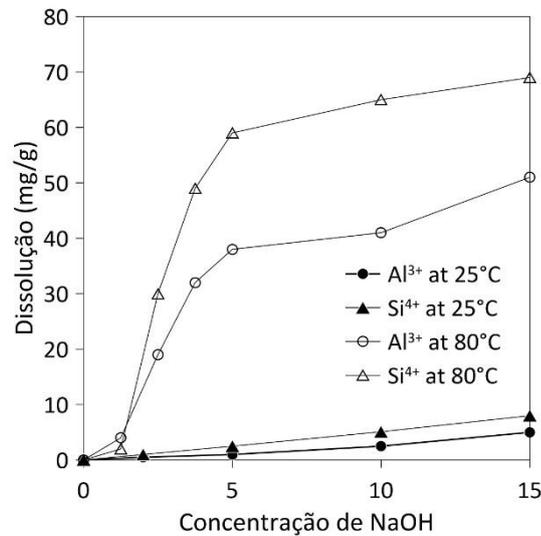


Figura 2.25 - Dissolução de Al³⁺ e Si⁴⁺ em função da concentração de NaOH para 25 e 80°C

Fonte: Adaptado de (MIKUNI; KOMATSU; IKEDA, 2007)

Consoli et al. (2019) mostraram em um estudo sobre melhoramento de um solo arenoso com cinza de casca de arroz e cal de carbureto que a resistência obtida após uma cura a 40°C por 7 dias é da mesma ordem de grandeza da resistência obtida à temperatura de 23°C por 28 dias, conforme Figura 2.26. Na mesma figura é possível observar o ganho de resistência aos 7 dias quando se realiza cura a 40°C em comparação com a cura à temperatura ambiente (23°C) é da ordem de quatro vezes, comprovando o papel acelerador das reações exercido pela temperatura de cura.

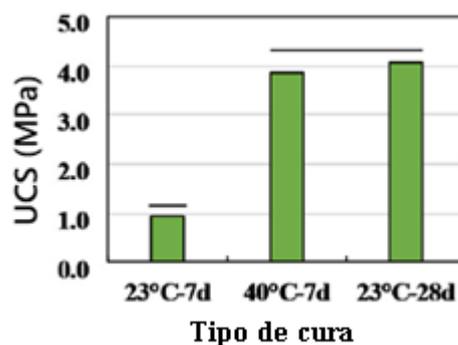


Figura 2.26 - Resistência à compressão em função do tipo de cura

Fonte: (CONSOLI et al., 2019)

Altan e Erdogan (2012) mostram em seu estudo que em poucas idades um geopolímero a base de escória de alto forno curado a 80°C apresenta resistência na mesma ordem de grandeza que ele atinge aos 72 dias quando curado à temperatura ambiente (23°C), corroborando a hipótese de aceleração das reações de polimerização com a elevação da temperatura de cura, Figura 2.27.

Observa-se também que quando curado a 5°C, mesmo após 72 dias, o material atingiu apenas 30% da resistência atingida quando curado a 23°C. Portanto pode-se concluir que a mesma resistência obtida com cura à temperatura elevada pode ser atingida à temperatura ambiente, desde que se tenha disponibilidade de tempo suficiente para tal. Percebe-se que em baixas temperaturas de cura (5°C) a resistência atinge somente um terço daquela obtida à temperatura ambiente, comprovando a dificuldade para as reações ocorrerem sob baixas temperaturas.

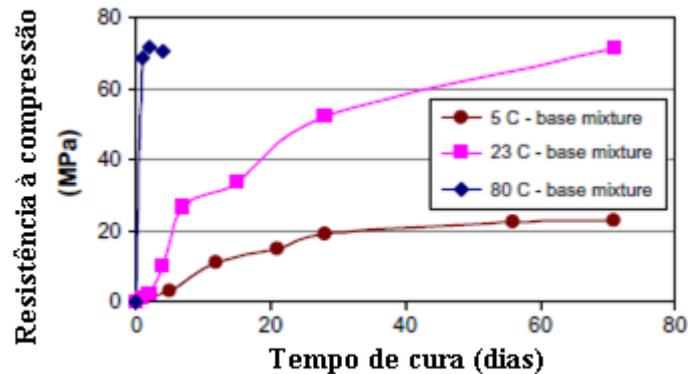


Figura 2.27 - Resistencia versus tempo de cura para diferentes temperaturas de cura

Fonte: (ALTAN; ERDOĞAN, 2012)

Ante ao exposto seria esperado que a resistência dos AAMs sempre aumente com o incremento da temperatura de cura. No entanto alguns pesquisadores (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011) mostraram que existe uma temperatura de cura ótima acima da qual a resistência tende a diminuir, Figura 2.28.

No estudo realizado por Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) tendo com cinza volante como precursor, moldados em cubos de 50mm³, curados termicamente por 24h e ensaiados logo após o processo de cura, os autores mostram que para temperaturas de cura acima de 75°C a resistência do material começa a cair, Figura 2.28. A hipótese levantada pelos autores é que corpos de prova de pequenas dimensões apresentam uma elevada relação entre a superfície exposta ao calor e o volume do corpo de prova, o que o torna mais susceptível a perda de água. Sabe-se que as reações de polimerização requerem água para se desenvolver.

O trabalho desenvolvido por Mustafa al Bakria et al. (2011) também tendo cinza volante como precursor, moldado em cubos de 50 mm³, curados termicamente por 24h e ensaiados aos 7 dias de idade, apresentou temperatura de cura ótima de 60°C, Figura 2.28. A mesma hipótese de

perda de umidade foi levantada pelos autores para explicar a queda da resistência quando a temperatura de cura excede a temperatura ótima.

Altan e Erdogan (2012) desenvolveram um trabalho tendo escória de auto forno como precursor, moldado em prismas de 40x40x160mm, curados termicamente por 24h e ensaiados aos 7 dias de idade. Esse trabalho também apresentou uma temperatura de cura ótima de 80°C, Figura 2.28, corroborando com os trabalhos de Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) e Mustafa al Bakria et al. (2011) que existe uma temperatura ótima de cura para o processo de geopolimerização.

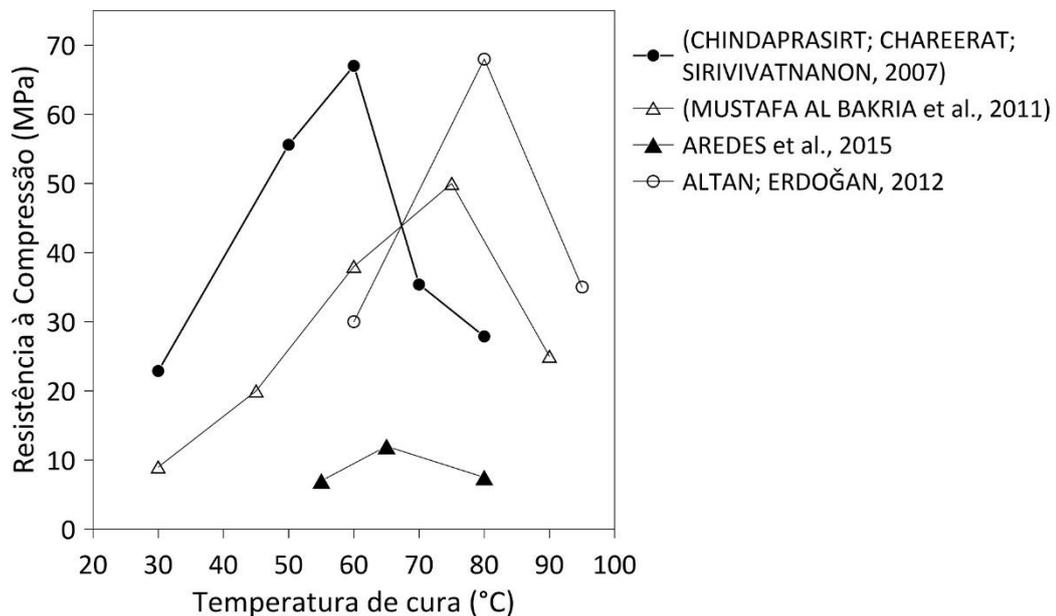


Figura 2.28 - Resistência a compressão aos 7 dias após 24h de cura térmica versus temperatura de cura

Fonte: O autor

2.1.2.6 Tempo de cura térmica

Além da temperatura de cura, outro fator de relevância no desempenho de materiais álcali ativados é o tempo em que a cura térmica é realizada. Alguns pesquisadores vêm mostrando ao longo dos últimos anos a influência do tempo de cura térmica sobre as propriedades mecânicas dos AAMs, (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; ATIŞ et al., 2015; CHINDAPRASIRT et al., 2011; GLUTH et al., 2013; GÖRHAN; KÜRKLÜ, 2014; İLKENTAPAR et al., 2017; KÜRKLÜ, 2016; NARAYANAN; SHANMUGASUNDARAM, 2017; STURM et al., 2015, 2016).

Nos trabalhos de Sturm et al. (2016), Kürklü (2016) e Gluth et al. (2013) observa-se que a cura sob temperatura elevada exerce um forte efeito catalizador nas reações de polimerização nas primeiras 24h ou 48h evidenciado no forte aumento de resistência obtido nesse período, Figura 2.29.

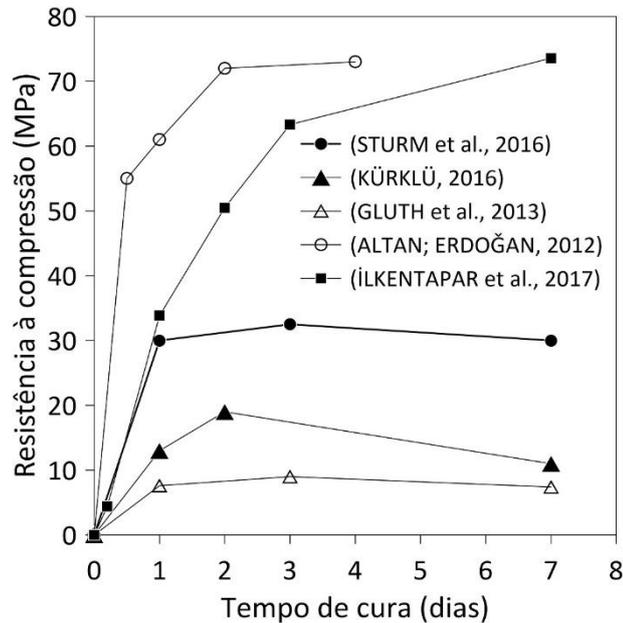


Figura 2.29 - Resistencia a compressão versus tempo de cura térmica

Fonte: O autor

Sturm et al. (2016) realizou uma pesquisa utilizando RHA como precursor, aluminato de sódio (NaAlO_2) como ativador e cura termicamente a 80°C . Observou-se um forte aumento na resistência nas primeiras 24 horas de cura. Mantendo-se a cura térmica após 24h os autores observaram um ligeiro aumento de resistência após 72h (3d) de cura térmica, Figura 2.29. Resultados de DRX mostraram que curas superiores a 24h não levaram a mudanças significativas nas fases formadas o que leva a concluir que, após 24h de cura térmica as reações de polimerização estavam quase completas, Figura 2.30. Com 168h (7d) de cura houve um leve efeito deletério sobre a resistência do material que os autores atribuíram à perde de água e consequente aumento de porosidade. Como a variação na resistência entre 24 e 168h ficou dentro do erro experimental, os autores concluem que cura térmica além das 24h não são uteis nessa condição de cura.

Segundo Kürklü (2016), que desenvolveu uma pesquisa utilizando cinza volante como precursor, NaOH e silicato de sódio como ativadores e cura térmica a 60°C , nas primeiras 24h

de cura térmica os géis vão se formando e preenchendo os poros do material, tornando-o mais resistente. Com o prolongamento da cura térmica a estrutura desse gel começa a se deteriorar havendo então um aumento da porosidade e conseqüente diminuição de resistência mecânica do material. Como a perda de resistência aos 7 dias de cura foi acentuada, o autor atribui o fato não apenas à perda de água, mas também à hipótese de uma possível coagulação da sílica.

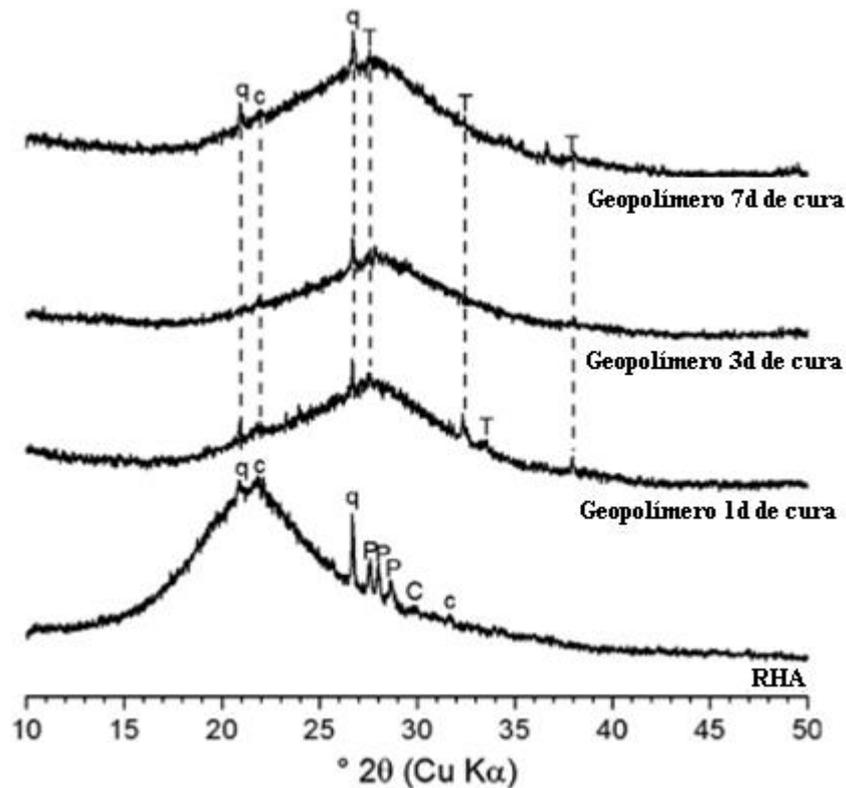


Figura 2.30 - DRX de geopolímero a base de RHA após 1, 3 e 7 dias de cura térmica

Fonte: (STURM et al., 2016)

No trabalho de Altan e Erdogan (2012) desenvolvido com escória de alto forno com ativado NaOH e KOH como ativadores e cura térmica à 80°C os autores não observaram nenhum efeito deletério ao longo do período de cura térmica. No entanto observou-se uma estabilização da resistência mecânica após 48h de cura, Figura 2.29.

Já a argamassa polimérica a base de cinza volante estudada por Ilkentapar et al. (2017) também apresentou um alto ganho de resistência nas primeiras 24 horas de cura térmica em forno a 75°C. No entanto, diferentemente dos demais trabalhos, o geopolímero em questão continuou a ganhar resistência com o prolongamento do tempo de cura térmica, chegando a atingir após 168h de cura térmica uma resistência duas vezes superior àquela obtida após 24h de cura térmica. Isso indica não haver um padrão de comportamento quanto ao tempo de cura térmica.

2.1.2.7 Tempo total de cura (térmica + ambiente)

Ilkentapar et al.(2017) pesquisaram o efeito do tempo de cura adicional à temperatura ambiente, que eles chamaram de tempo de descanso extra, na resistência mecânica de uma argamassa geopolimérica tendo cinza volante como precursor, NaOH como ativador e curada termicamente em forno a 75°C por 4, 24, 48, 72 e 168h. Após o período de cura térmica o material foi mantido à temperatura ambiente (23°C), chamado período de descanso, até serem ensaiados aos 28 dias. Na Figura 2.31 os autores apresentaram uma comparação entre a resistência da argamassa logo após a cura térmica e a resistência após 28 dias (tempo de cura térmica + período de descanso). Os resultados indicam que para períodos de cura térmica inferiores a 72h há uma diferença entre a resistência aos 28 dias e a resistência logo após a cura térmica. Amostras curadas termicamente por 4 horas apresentaram 168% de diferença entre a resistência logo após a cura térmica e após o descanso de 28 dias. Nas amostras curadas a 24, 48 e 72h essa diferença foi de 34%, 28% e 11% respectivamente. Já nas amostras curadas termicamente por 168h apresentaram apenas 3% de diferença entre as resistências. Pode-se observar que quando o tempo de cura térmica aumenta a diferença entre a resistência logo após a cura térmica e a resistência aos 28 dias diminui até se tornarem muito próximas com 168h de cura térmica.

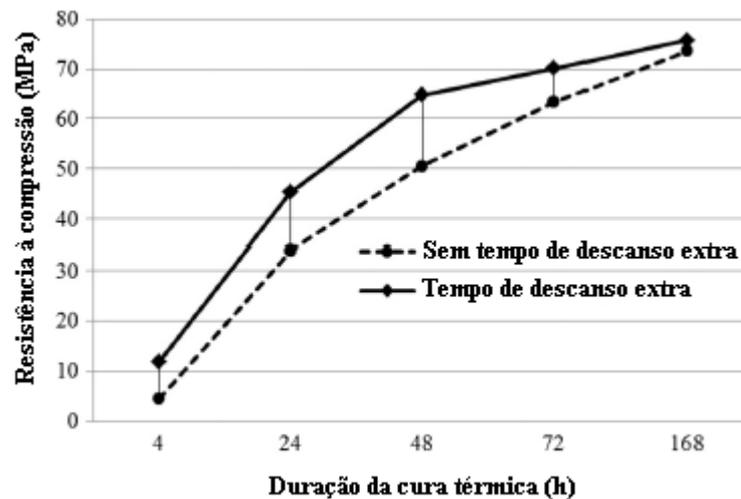


Figura 2.31 - Efeito do período extra de cura na resistência a compressão

Fonte: (İL KENTAPAR et al., 2017)

2.1.2.8 Granulometria e forma das partículas dos materiais

Segundo Hounsi et al. (2013) partículas com tamanhos menores apresentam maiores superfícies específicas o que permite maior dissolução das mesmas em meio alcalino e conseqüentemente melhora processo de polimerização.

Poinot, Cyr e Idir (2012) mostraram em seu trabalho utilizando vidro como precursor, com diferentes graus de moagem e conseqüentemente diferentes superfícies específicas, que a distribuição granulométrica e a forma dos grãos tem influência sobre a resistência final do AAM. Para todas as condições de cura e ativação pesquisadas, maiores superfícies específicas conduziram à maiores resistências, Figura 2.32.

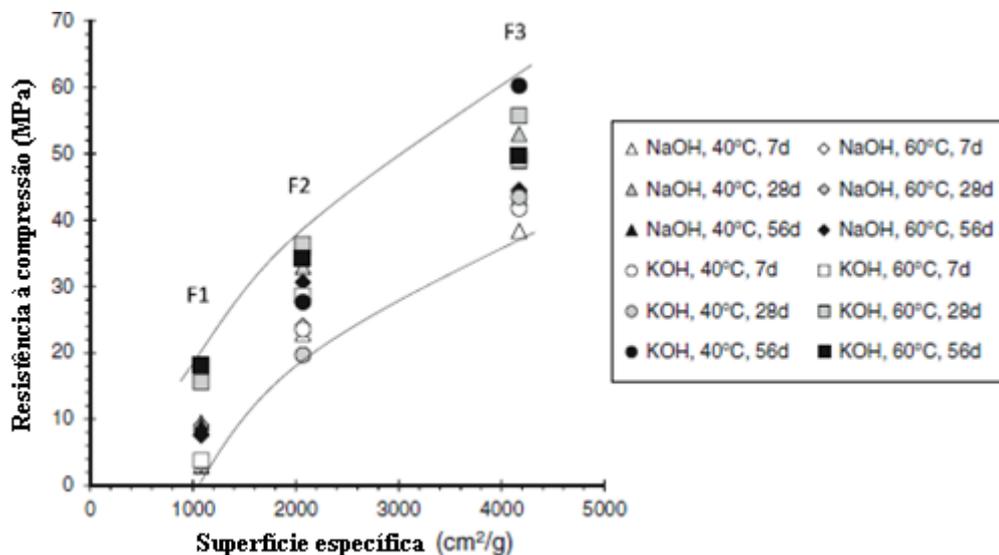


Figura 2.32 - Efeito da finura da partícula sobre a resistência à compressão

Fonte: (POINOT; CYR; IDIR, 2012)

Chindapasirt et al. (2011) pesquisaram o efeito do tamanho da partícula em argamassas geopoliméricas à base de cinza volante submetidas a diferentes temperaturas e tempos de cura térmica. Foram estudadas três diferentes granulometrias chamadas pelos autores de cinza volante fina (FFA), cinza volante média (MFA) e cinza volante grossa (CFA). As superfícies específicas são 4,5, 3,9 e 2,7cm²/g para FFA, MFA e CFA, respectivamente. O diâmetro médio é de 9, 16 e 25µm para FFA, MFA e CFA respectivamente. Os resultados apresentados na Figura 2.33 indicaram que para qualquer condição de cura, os geopolímeros produzidos a partir de menores partículas resultaram em materiais mais resistentes.

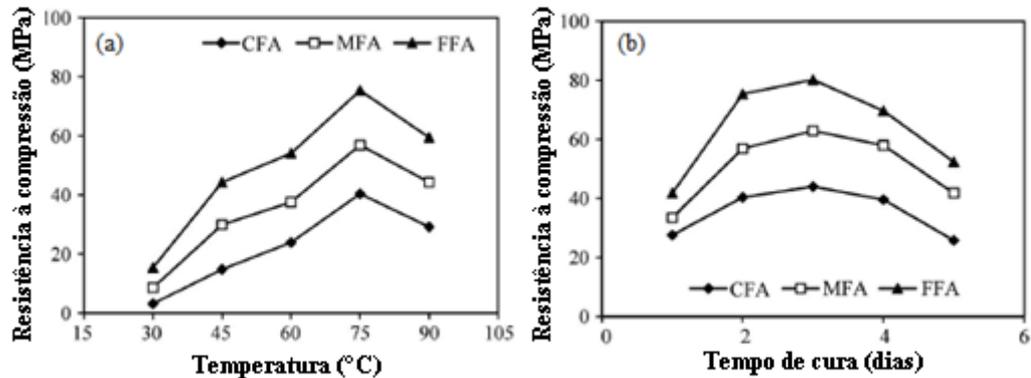


Figura 2.33 - Resistência à compressão aos 7 dias para diferentes tamanhos de partículas: a) em função da temperatura de cura; b) em função do tempo de cura térmica

Fonte: (CHINDAPRASIRT et al., 2011)

2.1.2.9 Pressão de Moldagem

Na produção de blocos pré-fabricados para construção civil, a pressão de moldagem exerce forte influência no desempenho da matriz geopolimérica, pois atua diretamente no seu empacotamento. Assim, blocos com menores porosidades e maiores resistências podem ser produzidos através de moldagem por pressão (FENG-QING; JING; HONG-JIE, 2009; KEN; RAMLI; CHEAH, 2015).

Ahmari e Zhang (2012) estudaram o efeito da pressão de moldagem sobre a resistência a compressão e absorção de água de blocos produzidos com geopolímeros de rejeito de mineração de cobre ativado por NaOH (15-M) e curados termicamente a 90°C. Diferentes pressões, variando entre 0 e 35MPa, foram aplicadas durante a moldagem e os materiais foram testados aos 7 dias de idade. Como resultado os autores observaram que a resistência cresce e a absorção de água decresce com o aumento da pressão de moldagem, Figuras (5.18)a e 2.35. No entanto os autores observaram que para altas tensões de moldagem houve uma certa perda de resistência devido à perda de água, principalmente nas misturas com maior teor de umidade. Essa perda de água leva, conseqüentemente, a uma perda de álcalis, reduzindo assim o grau e geopolimerização o que, em última instancia, aumenta a porosidade da matriz.

Feng-qing, jing e Hong-jie (2009) também estudaram o efeito da pressão de moldagem sobre a resistência à compressão de tijolos autoclavados feitos com geopolímeros à base de escória e cinza volante. Os resultados mostraram que a resistência a compressão dos blocos aumentou

com o aumento da pressão de moldagem. No entanto, o ganho de resistência para pressões de moldagem superiores à 20 MPa foi muito pequeno, Figura 2.34b.

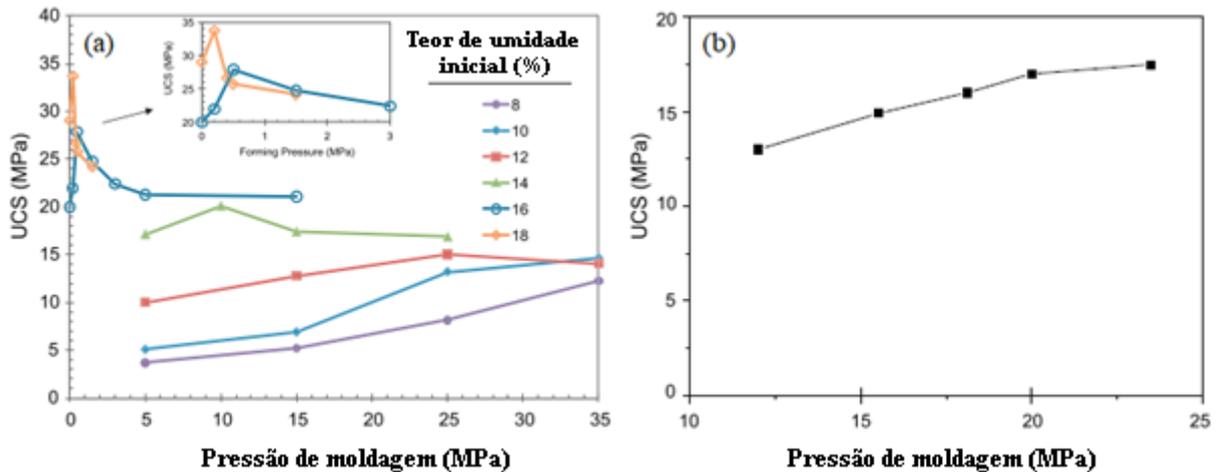


Figura 2.34 - Resistência à compressão versus pressão de moldagem

a) (AHMARI; ZHANG, 2012); b) (FENG-QING; JING; HONG-JIE, 2009)

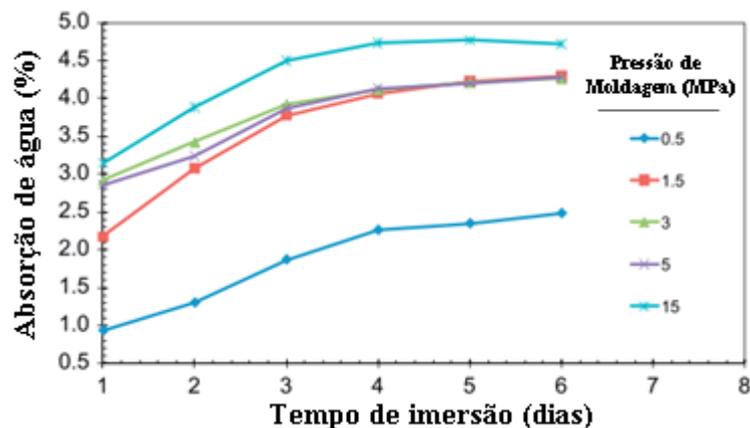


Figura 2.35 - Absorção de água versus tempo de imersão para diversas pressões de moldagem

Fonte: (AHMARI; ZHANG, 2012)

2.1.3 Durabilidade

Questões relacionadas à durabilidade dos materiais álcali-ativados são uma preocupação crescente entre pesquisadores, já que sua aceitação no campo da construção civil depende de seu desempenho em ambientes agressivos (MANJUNATH; NARASIMHAN; UMESHA, 2019). A deterioração de um material pode ocorrer por meio de diversos processos químicos ou físicos, principalmente quando exposto a ambientes agressivos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2009).

Em geral, AAMs são mais duráveis do que o OPC. Os AAMs têm um desempenho satisfatório quando expostos a sulfatos, ataque de água do mar, meio ácido, reação álcali-agregado, corrosão do aço, fogo e outros ambientes potencialmente prejudiciais, uma vez que as fases mineralógicas e os elementos microestruturais característicos das pastas e argamassas de AAM são muito diferentes das propriedades do OPC. Portanto os processos de degradação diferem nos dois tipos de material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2009).

Nesta pesquisa dar-se-á foco no comportamento sob temperaturas elevadas e absorção de água.

2.1.3.1 Comportamento sob altas temperaturas

O concreto tradicional à base de OPC não é estruturalmente estável quando exposto a altas temperaturas. A principal razão para a falha dos materiais à base de OPC após exposição à temperatura elevada é a instabilidade dos elementos microestruturais durante o aquecimento. Produtos de hidratação do OPC, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio (CaCO_3) sofrem severa deterioração na exposição térmica (KOVALCHUK; KRIENKO, 2009; LAHOTI; TAN; YANG, 2019). Na Figura 2.36, apenas como ilustração, mostram-se os processos físico-químicos que ocorrem no concreto de OPC durante o aquecimento até 1300°C .

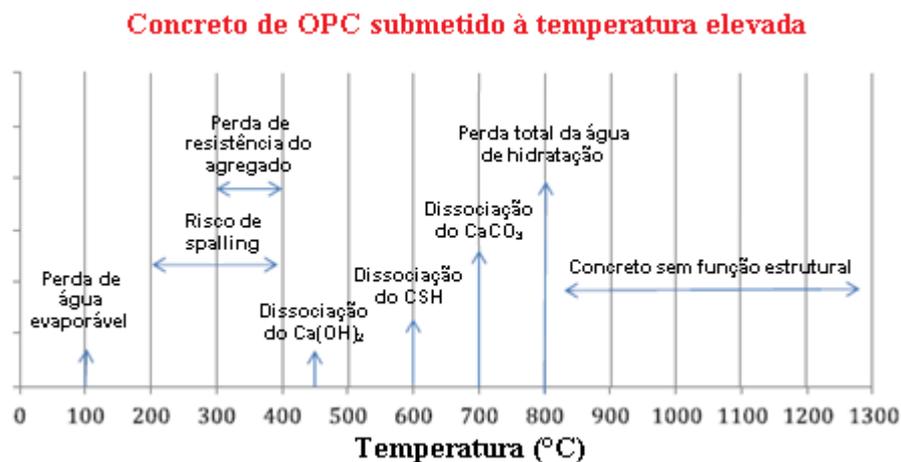


Figura 2.36 - Processos físico-químicos no cimento Portland durante o aquecimento

Fonte: (KHOURY, 2008) apud. (LAHOTI; TAN; YANG, 2019)

Por outro lado, os AAMs são sugeridos como uma boa solução para a fabricação de concretos e materiais compósitos de construção resistentes a temperaturas elevadas devido às fases

cristalinas formadas por esses materiais terem alta resistência à temperatura (KOVALCHUK; KRIENKO, 2009; PANIAS; BALOMENOS; SAKKAS, 2015).

Kürklü (2016) realizou um estudo com argamassas álcali-ativadas a base de escória cinza volante. Foram avaliadas misturas com 25, 50, 75 e 100% de escória que indicam relação Ca/Si de 0,28, 0,52, 0,79 e 1,17, respectivamente. As argamassas foram ativadas por uma solução de 14-M de NaOH e curadas a 60°C. Posteriormente os corpos de prova foram submetidos a temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000°C em regime de aquecimento de 5°C/min e as mudanças nas propriedades físicas e mecânicas foram avaliadas. Os resultados, mostrados na Figura 2.37, indicam que resistência à compressão começou a diminuir com o início da alta temperatura. A maior diferença de resistência entre as duas temperaturas (600 C e 800 C) foi de 34,7%. Esta diferença é consistente com as mudanças nos valores de porosidade aparente e absorção de água, Figura 2.38. A região onde essas mudanças significativas ocorreram pode ser referida como a região crítica em termos de resistência à compressão. A maior diferença no valor de resistência à tração (32,5%) ocorreu inicialmente a 200° C. A mudança máxima nos valores de resistência à tração e resistência à compressão (cerca de 58%) ocorreu a 1000° C. Essa redução de resistência à compressão em 50% a 800° C é similar à encontrada no estudo de Zhang et al. (2015) que credita o resultado ao desaparecimento da água quimicamente ligada aos géis ricos em cálcio nas amostras contendo escória.

A variação de resistência mecânica de uma argamassa álcali-ativada à base de escória de alto forno, curada a temperatura ambiente e exposta a temperaturas elevadas de 200 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 6,67°C/min foi estudada por Tran e Kwon (2018). As argamassas, com Ca/Si de 1,22, foram ativadas por uma combinação de NaOH e silicato de sódio com concentrações de Na₂O de 4, 6, 8 e 10% em peso de escória. Os resultados, Figura 2.39, mostraram que a resistência residual das argamassas após exposição a temperaturas elevadas é dependente do teor de álcalis. Houve um ganho de resistência a 200°C para argamassas ativadas com 4 e 6% de álcalis enquanto as ativadas com 8 e 10% apresentaram forte queda de resistência. Outra constatação importante é que a partir de uma temperatura de exposição de 800°C já não há mais diferença significativa na resistência residual das argamassas com diferentes teores de álcalis. Entre 600 e 800°C ocorre uma queda brusca de resistência em todas as argamassas. Esse comportamento é semelhante ao reportado por Kürklü (2016), Figura 2.37 e representa a faixa de temperatura onde ocorre a decomposição do gel C-S-H e da calcita, mostrados também na Figura 2.36 para o OPC.

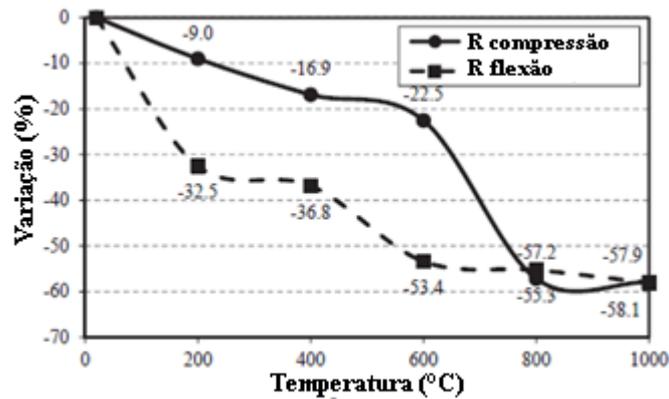


Figura 2.37 - Perda de resistência de argamassas de escória em função da temperatura

Fonte: (KÜRKLÜ, 2016)

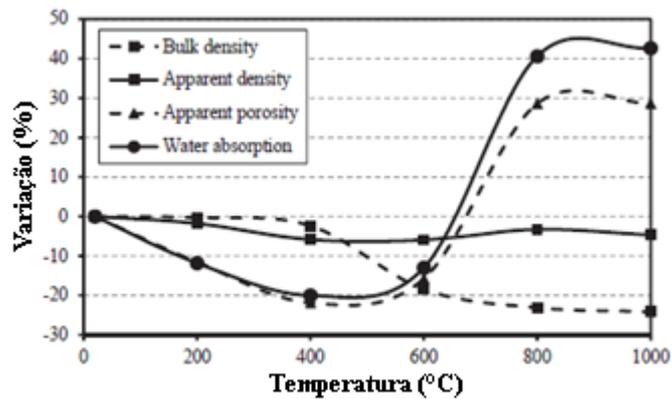


Figura 2.38 - Alterações em algumas propriedades físicas das argamassas de escória em função da temperatura

Fonte: (KÜRKLÜ, 2016)

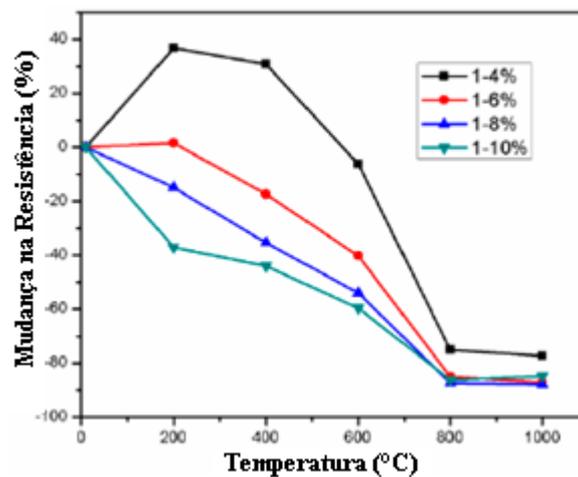


Figura 2.39 - Perda de resistência de argamassas de escória com diferentes teores de álcalis em função da temperatura de exposição

Fonte: (TRAN; KWON, 2018)

Hosan, Haque e Shaikh (2016) avaliaram o efeito do tipo de ativador alcalino (NaOH ou KOH) na resistência residual de pastas álcali-ativadas a base de cinza volante após exposição por 2 horas à temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C. Os resultados mostrados na Figura 2.40, indicam que até 600°C as pastas ativadas por NaOH apresentam resistências na mesma ordem de grandeza, ocorrendo um acréscimo de resistência a 200°C. Já para as pastas ativadas por KOH houve um forte aumento da resistência entre a temperatura ambiente e 600°C. Ambas as pastas apresentam queda brusca de resistência após 600°C. A partir de 600°C a resistência residual nas pastas ativadas por KOH é maior que nas ativadas por NaOH. O aumento da resistência à compressão nas primeiras pode ser atribuído ao menor coeficiente de difusão do K^+ em temperaturas elevadas, o que resulta em maior temperatura de fusão (BAKHAREV, 2006). Hosan, Haque e Shaikh (2016) relatam ainda que as pastas contendo ativador à base de potássio exibiram menos fissuras superficiais, menos perda de massa e menos perda de volume do que as pastas contendo ativador à base de cálcio. Ensaio de DRX indicaram picos de quartzo e mulita após exposição a temperaturas de 400 e 800°C em ambos os casos. Acredita-se que a presença de picos de quartzo e mulita seja a razão para a manutenção da resistência à compressão residual por ambos os geopolímeros após a exposição a temperaturas elevadas (HOSAN; HAQUE; SHAIKH, 2016).

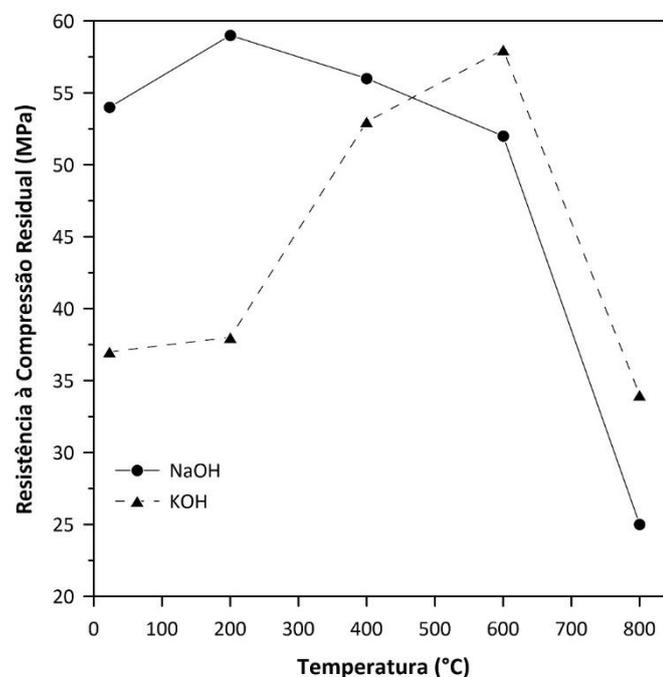


Figura 2.40 - Perda de resistência de argamassas de cinza volante com diferentes tipos de ativadores em função da temperatura de exposição

Fonte: Adaptado de (HOSAN; HAQUE; SHAIKH, 2016)

2.1.3.2 Ataque de sulfatos

O ataque de sulfato é um fenômeno de dano complexo causado pela exposição do material a uma quantidade excessiva de sulfatos. Esses podem estar presentes no próprio ligante ou nos agregados (fonte interna) ou podem advir do meio ambiente em que o material está colocado (fonte externa). A degradação de um concreto exposto a sais sulfatados ocorre devido a fases expansivas como resultado do transporte de sulfatos através dos poros do material. Essas fases expansivas geram tensões que normalmente levam à fragmentação e fissuração do material (ARBI et al., 2016).

AAMs com baixo teor de cálcio (por exemplo, Mk e FA) têm produtos totalmente diferentes dos sistemas OPC (WANG et al., 2020). O ataque de sulfatos aos AAMs de baixo teor de cálcio é um processo de troca, no qual os cátions trocam com os componentes dos géis, resultando em aumento da porosidade (ALCAMAND et al., 2018). No entanto, AAMs com alto teor de cálcio contêm o gel tipo C-(A)-S-H com uma razão Ca/Si mais baixa do que o gel tipo C-S-H dos sistemas de hidratação do OPC. Neste sentido, o mecanismo de resistência ao ataque de sulfatos de AAMs com alto teor de cálcio é semelhante ao do OPC devido à semelhança dos produtos de reação (ISMAIL et al., 2014; WANG et al., 2020).

Bakharev, Sanjayan e Cheng (2002) avaliaram que a resistência à compressão de um concreto de escória (AASC) ativado por silicato de sódio reduziu em 17% quando exposto a uma solução de Na_2SO_4 a 5% por 12 meses. Nesse mesmo período de exposição, a resistência à compressão do concreto de cimento Portland (OPCC) diminuiu 25%. Já quando expostos a uma solução de MgSO_4 a 5% por 12 meses, a resistência do AASC diminuiu em 23% e a resistência do OPCC diminuiu em 37%. Os autores concluem que a destruição de C-S-H é um importante mecanismo de deterioração no ataque de MgSO_4 de AASC, e o gesso parece ser o principal produto da reação. Em geral, os materiais com alto teor de cálcio ativados por álcali são mais resistentes ao Na_2SO_4 do que ao MgSO_4 (ZHANG et al., 2017).

Ismail et al. (2013b) descobriram que as propriedades físicas de pastas álcali-ativadas de cinza volante e escória, ativadas por Na_2SiO_3 (1:1), se deterioraram severamente quando imersas em solução de MgSO_4 a 5% por 3 meses. Através de FTIR os autores observaram que a fase C-S-H se decompôs e formou-se gesso e que não foi detectada a formação de etringita.

Conforme mostrado na Figura 2.41, Mithun e Narasimhan (2016) descobriram que a resistência à compressão de um concreto de escória álcali-ativado (AACS) aumentou em solução a 10% de Na_2SO_4 após 12 meses, mostrando melhor resistência ao sulfato do que o concreto de cimento Portland (OPCC). No entanto, a resistência à compressão dos espécimes AACS em solução a 10% de MgSO_4 diminuiu e a perda de resistência foi maior do que a do OPCC. Os autores atribuíram a grande perda de resistência à fissuração induzida pela reação entre Mg^{2+} e C-S-H e formação de M-S-H e gesso. Resultados semelhantes aos encontrados por Özodabas e Yilmaz (2013) em argamassas de escória álcali-ativadas.

Valencia Saavedra, Angulo e de Gutiérrez (2016) avaliaram a resistência à exposição ao sulfato, por um ano, de um concreto de cinza volante / escória, na proporção 80/20, ativado por uma mistura de silicato de sódio e NaOH, em soluções a 5% de Na_2SO_4 e MgSO_4 . Os maiores níveis de deterioração foram encontrados nos corpos de prova expostos ao MgSO_4 , indicando uma maior agressividade do MgSO_4 , devido à formação de novas fases cristalinas, principalmente gesso.

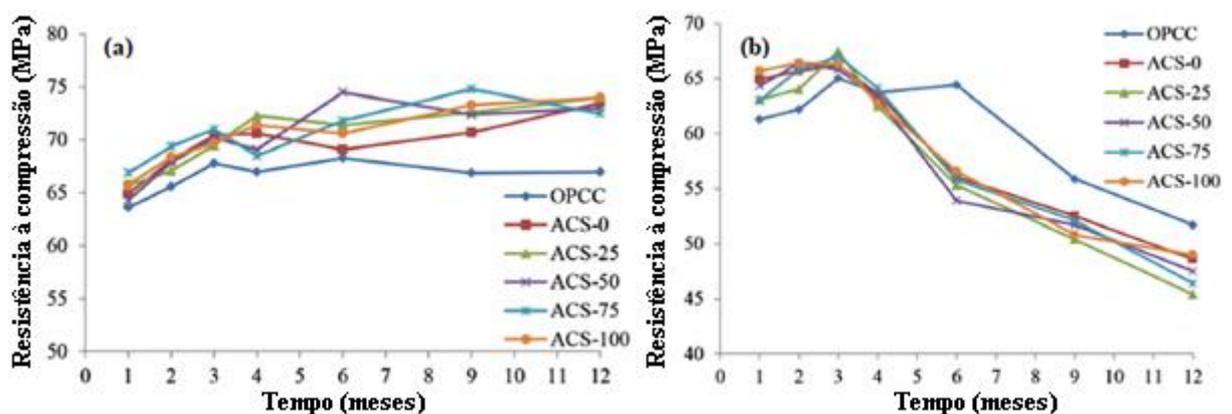


Figura 2.41 - Resistência à compressão versus tempo de imersão em: a) 10% de Na_2SO_4 e b) 10% de MgSO_4

Fonte: (MITHUN; NARASIMHAN, 2016)

Hanjutsuwan et al. (2018) submeteram uma argamassa tendo cinza volante e cal de carbureto como precursores, ativada por NaOH e curadas a temperatura ambiente por 28 dias, a um ataque, por 120 dias, de uma solução de MgSO_4 a 5%. Os resultados indicaram uma deterioração da matriz após o ataque, levando a uma grande perda de resistência das argamassas (71%). Segundo os autores isso ocorreu porque hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram gerados pelas reações do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou C-S-H com MgSO_4 dentro da matriz.

2.1.3.3 Ataque de Ácidos

Estruturas de concreto podem sofrer sérios danos quando expostas a meios ácidos como os ácidos clorídrico, acético, nítrico e sulfúrico. A causa mais comum de danos induzidos por ácido aos elementos de concreto é a corrosão por ácido sulfúrico, que geralmente ocorre em sistemas de esgotamento sanitário e industrial (ARBI et al., 2016). A resistência à corrosão por ácidos de concretos de OPC é baixa por causa da natureza do alto pH e da matriz porosa. O ácido pode reagir com o gel C-H e C-S-H no concreto e formar substâncias solúveis em água, resultando na destruição do concreto (TANG; XIAO; CHEN, 2006). Estudos mostram que geralmente os AAMs apresentam melhor resistências a ácidos do que OPC (BERNAL et al., 2012a; JIRASIT et al., 2017; RÜSCHER et al., 2010). No entanto a descalcificação também ocorre em AAM rico em cálcio mas, como os AAMs têm menor permeabilidade do que o OPC, esse processo é muito mais lento (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2012; ZHAO et al., 2016).

Zhao et al. (2021) relataram que o gel N-A-S-H, formado em um AAM à base de cinza volante de baixo teor de cálcio, tem boa resistência ao HCl, sendo sua estrutura pouco afetada pelo ácido. No entanto quando a concentração de cálcio no precursor foi aumentando, com a substituição de parte da cinza volante por vidro moído (10/90, 20/80 e 30/70), a resistência ao ácido tende diminuir. Segundo Mehta e Siddique (2017) o SO_4^{2-} presente no ácido sulfúrico reage com o Ca^{2+} presente no precursor rico em cálcio formando CaSO_4 , o que agrava a deterioração da estrutura .

Mithun e Narasimhan (2016) investigaram a resistência à compressão de um concreto de escória álcali-ativado (AACS) após exposição por 120 dias a uma solução de H_2SO_4 com $\text{pH} = 1$. Na Figura 2.42b os autores apresentam a evolução da resistência a compressão durante o experimento. As amostras de concreto de cimento Portland (OPCC) tiveram cerca de 50% de perda após 60 dias de exposição e 71% após 120 dias. Já nos AACS as perdas de resistência após 120 dias para ACS-0, ACS-25, ACS-50, ACS-75 e ACS-100 são de cerca de 21%, 28%, 34%, 40% e 45%, respectivamente. Na Figura 2.43 os autores apresentam as fotografias das amostras de OPCC e AASCs após 120 dias de exposição ao ácido sulfúrico ($\text{pH} = 1$). Os espécimes de OPCC tiveram o agregado graúdo completamente exposto, enquanto os espécimes AASC (com areia e / ou agregados finos) mostram fissuras de expansão devido à extensa formação de gesso nas regiões próximas às superfícies (Allahverdi e Franti sek, 2000)

que, por sua vez, refletiu no aumento da massa de todos os espécimes AASC, conforme ilustrado na Figura 2.42a.

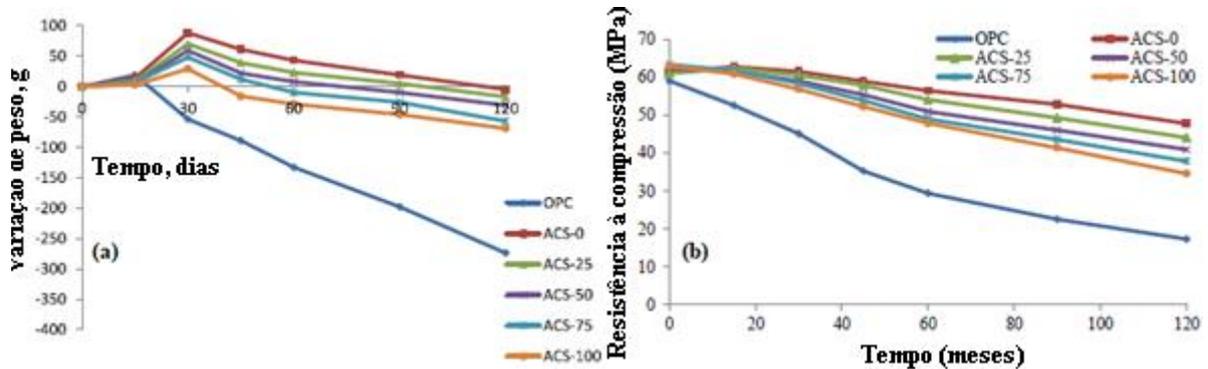


Figura 2.42 - Efeito do tempo de exposição a uma solução de H_2SO_4 ($pH = 1$) na: a) perda de massa; b) resistência à compressão

Fonte: (MITHUN; NARASIMHAN, 2016)



Figura 2.43 - Aparência dos corpos de prova após 120 dias de exposição ao H_2SO_4 ($pH = 1$): a) concreto de cimento Portland; b) concreto álcali-ativado de escória

Fonte: (MITHUN; NARASIMHAN, 2016)

Hanjutsuwan et al. (2018) submeteram uma argamassa tendo cinza volante e cal de carbureto como precursores, ativada por NaOH e curadas a temperatura ambiente por 28 dias, a um ataque, por 120 dias, de uma solução de H_2SO_4 a 5%. Os resultados indicaram uma deterioração da matriz após o ataque, levando a uma grande perda de resistência das argamassas (53%) após 120 dias de exposição. Segundo os autores essa deterioração deve-se às reações do $Ca(OH)_2$ ou C-S-H com a solução de H_2SO_4 para formar gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) dentro da matriz, o que causa perda de resistência à compressão.

2.1.3.4 Absorção de Água

Mithun e Narasimhan (2016) avaliaram a absorção de água em um concreto de escória álcali-ativado (AACS) e de um concreto de cimentos Portland (OPCC) após 90 dias de imersão em água. Os resultados indicaram que a argamassa álcali-ativada de escória apresentou menor absorção de água que o concreto de cimento Portland tanto após 28 dias quanto após 90 dias de imersão em água. Isso pode ser atribuído à uma menor porosidade da matriz geopolimérica (BERNAL et al., 2011b).

Ismail et al. (2013a), em uma pesquisa envolvendo misturas de cinza volante (FA) e escória de alto forno (BFS), observaram que quando o teor de cinzas volantes era inferior a 50%, o volume de vazios permeáveis (VPV) era pequeno o que gera pouca permeabilidade da matriz. No entanto quando o conteúdo de cinzas volantes excedeu 50%, o VPV aumentou, Figura 2.44. Isso se explica pela natureza porosa do gel N-A-S-H que é formado em misturas com baixo teor de cálcio (ISMAIL et al., 2014). Os autores observaram também que a absorção de água no concreto de cimento Portland foi maior do que nas argamassas com alto teor de cálcio (argamassas com mais de 50% de escória).

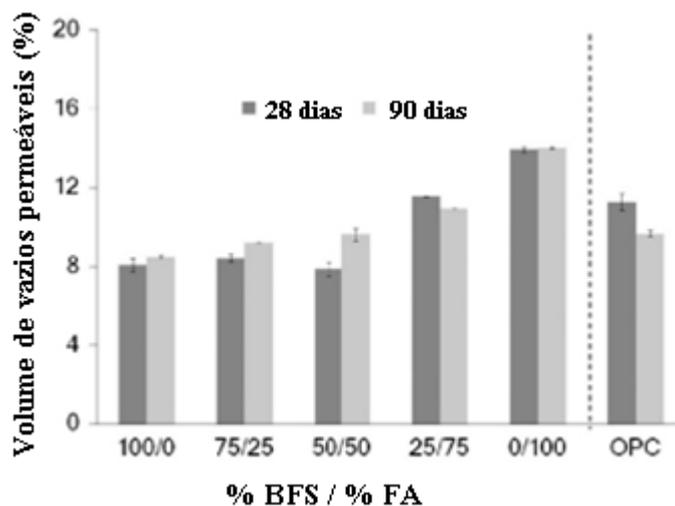


Figura 2.44 - Comparação entre absorção de água em um concreto de cimento Portland e argamassas de escória de alto forno e cinza volante

Fonte: (ISMAIL et al., 2013a)

Em misturas álcali-ativadas de escória e metacaulim, a substituição gradual do metacaulim por escória, ou em última instância, o incremento de cálcio no sistema, faz reduzir a absorção de água e a permeabilidade da matriz polimérica (BERNAL et al., 2010; BERNAL; MEJÍA DE

GUTIÉRREZ; PROVIS, 2012). Em misturas álcali-ativadas de escória e cinza volante, também observa-se a uma diminuição da absorção com o aumento do teor de escória na mistura devido à diminuição da porosidade da matriz (GAO; YU; BROUWERS, 2016).

A permeabilidade dos AAMs à água também é influenciada pela relação água / ligante. Segundo Okada et al. (2009), que estudou porosidade em geopolímeros a base de metacaulim, quanto maior a relação w/B_{iv} no geopolímero, mais rápida é a taxa de absorção de água, devido ao maior volume e tamanho dos poros. Conclusões semelhantes foram obtidas por outros pesquisadores utilizando outros precursores (OLIVIA; NIKRAZ, 2011; WONGPA et al., 2010; ZHU et al., 2014).

2.2 A CINZA DE CASCA DE ARROZ

2.2.1 Generalidades sobre a casca de arroz e produção da RHA

O arroz é uma das principais culturas cultivadas no mundo, ficando no ano de 2019 atrás somente do milho e do trigo (GRAN-MILHO, 2021). Em todo o mundo foram produzidas cerca de 743 milhões de toneladas de arroz em 2019. A China é o principal produtor com 211 milhões de toneladas produzidas, seguido de Índia e Indonésia com 159 e 77 milhões de toneladas, respectivamente. O Brasil, maior produtor fora da Ásia, é o nono produtor mundial e foi o responsável pela produção de cerca de 11 milhões de toneladas (ATLAS-BIG, 2021). A região sul é responsável por 82% da produção nacional de arroz, sendo somente o estado do Rio Grande do Sul o responsável por 70% da produção nacional (CONAB, 2020).

A casca de arroz é a cobertura externa do arroz com menor valor nutricional e, portanto, é removida durante o processamento do arroz. Devido ao seu alto valor calorífico, a casca de arroz vem sendo utilizada como combustível em caldeiras de várias indústrias de processamento de arroz, o que gera cinzas ao final do processo (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020). Além disso, estudos indicam que a utilização da casca de arroz em substituição ao carvão nas caldeiras diminui o potencial de emissão de gases de efeito estufa em 34 vezes (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2019).

Cada tonelada de arroz produzida gera cerca de 200 kg de casca que por sua vez, ao ser incinerada, gera 40 kg de cinza (DE SENSALÉ et al., 2015; ZAREEI et al., 2017). Embora a

cinza de casca de arroz (RHA) tenha várias aplicações comerciais, muitas vezes é descartada nos aterros mais próximos devido à falta de diretrizes e especificações de padrões adequadas para sua utilização, principalmente em países em desenvolvimento (PODE, 2016).

A casca de arroz é uma fonte de sílica (SiO_2) que quando incinerada em condições controladas pode apresentar teores de sílica amorfa variando de 82 a 96% (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020) e conseqüentemente com grande potencial para utilização em materiais álcali-ativados.

2.2.2 Características da RHA

A seguir apresentam-se algumas características importantes das RHA para aplicação em AAMs, como a composição química e a atividade pozolânica.

2.2.2.1 Composição química da RHA

A composição química de um resíduo pode determinar seu potencial de reaproveitamento. À medida que um resíduo passa por diferentes etapas de processamento, sua composição química pode mudar de acordo com as condições desse processamento (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020). Primeiramente, a composição química da RHA depende das propriedades do material de origem. A casca de arroz é um material ligno-celulósico, que consiste em celulose, hemicelulose, lignina e teor de umidade. Casca de arroz é composta principalmente por açúcares celulósicos e 20% de lignina (ABBAS; ANSUMALI, 2010). Essa baixa quantidade de lignina torna a casca de arroz inadequada para a fabricação de papéis e produção de celulose (ANWAR; MIYAGAWA; GAWEESH, 2000). Segundo Chandrasekhar et al. (2003), 72% da casca de arroz é composta por matéria orgânica.

As proporções de cada composto químico presente na RHA dependem do tipo de colheita e dos métodos de queima (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020). Um resumo da composição química da RHA usada em diferentes pesquisas é apresentado na Tabela 2.1. Em geral, a sílica é o componente mais presente na RHA (81-96%), seguido pelo óxido de potássio (1-9%) e pelo óxido de cálcio (1-3%). Esses dois últimos componentes citados geralmente advêm dos fertilizantes utilizados na lavoura (MEMON; SHAIKH; AKBAR, 2011).

Tabela 2.1 - Composição química da RHA em utilizada em diversos trabalhos

Referência	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	LOI
(DETPHAN; CHINDAPRASIRT, 2009)	91.91	0.12	0.29	0.69	0.08	0.20	1.98	0.78	0.54	-
(NAZARI; ROHANI, 2012)	81.36	0.40	0.12	3.23	-	-	-	0.85	-	3.55
(HE et al., 2013)	91.50	-	-	-	-	-	2.30	-	-	-
(BOUZÓN et al., 2014)	85.58	0.25	0.21	1.83	0.50	-	3.39	0.26	0.67	6.99
(KIM et al., 2014)	90.79	2.22	0.80	0.92	0.47	0.50	0.30	-	-	4.00
(PRABU; SHALINI; KUMAR, 2014)	87.20	0.15	0.16	0.55	0.35	-	3.60	0.32	-	6.55
(HWANG; HUYNH, 2015)	95.60	-	0.24	0.70	-	-	2.66	0.15	0.52	2.67
(NIMWINYA et al., 2016)	89.17	0	0.41	0.61	1.22	7.29	1.12	-	-	-
(TCHAKOUTÉ et al., 2016a, 2016b, 2016c)	83.05	1.82	0.58	0.69	3.59	0.13	5.65	0.34	3.81	-
(MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016)	90.93	0.11	0.19	0.36	0.33	-	1.97	0.15	0.67	5.10
(STURM et al., 2016)	88.49	0.58	0.31	1.00	0.88	0.24	2.91	0.54	1.83	2.48
(SORE et al., 2016)	90.80	0.56	0.27	0.93	0.19	0.10	2.57	-	0.66	3.67
(BASRI et al., 2017)	87.40	3.00	1.49	1.40	-	-	0.49	-	-	-
(SUKSIRIPATTANAPONG et al., 2017)	96.03	-	0.13	0.53	-	-	1.67	0.20	-	1.44
(GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017)	89.51	0.13	0.05	-	0.30	-	1.68	-	-	6.95
(PIYAPHANUWAT; ASAVAPISIT, 2018)	93.18	0.31	0.26	0.47	0.23	0.07	1.86	-	-	-
(MEHTA; SIDDIQUE, 2018)	89.47	0.83	0.53	0.68	0.37	0.22	0.17	0.12	-	7.61
(TONG et al., 2018)	90.50	0.30	-	0.90	0.40	0.10	2.00	0.40	-	3.80
(WEN et al., 2019)	89.02	0.77	0.55	2.45	0.49	-	3.94	0.62	1.43	-
(LIANG et al., 2019)	93.10	0.30	0.20	1.50	0.60	0.06	2.30	-	-	0.80
(FONT et al., 2020)	85.58	0.25	0.21	1.83	0.50	-	3.39	0.26	0.67	6.99
(NUAKLONG et al., 2020)	81.60	-	6.50	1.70	0.90	-	8.90	0.20	-	2.30
(YASERI; MASOOMI; MAHDIKHANI, 2019)	88.00	0.10	0.58	1.20	0.99	0.10	2.20	-	-	5.00
Intervalo de Ocorrência	81.36 96.03	0.12 1.82	0.12 6.50	0.47 2.45	0.08 3.59	0.06 7.29	0.17 8.90	0.12 0.85	0.52 3.81	0.80 6.99

2.2.2.2 Atividade Pozolânica da RHA

A atividade pozolânica de resíduos e/ou subprodutos agroindustriais depende da quantidade de sílica amorfa, da distribuição granulométrica e da superfície específica (CORDEIRO et al., 2011). A sílica amorfa contribui principalmente para a reatividade da pozolana. A atividade pozolânica é medida usando o índice de atividade pozolânica (ASTM C311 (ASTM, 2018)), teste de Frattini, testes de Chapelle modificados e teste de reatividade de cal. Na Figura 2.45 apresentam-se o índice de atividade pozolânica de diversas RHA estudadas por diferentes pesquisadores. Observa-se que, independentemente da fonte e das condições de processamento, os valores dos índices das RHA observados em estudos de pesquisa anteriores estão bem acima do valor mínimo recomendado de 75% de acordo com o padrão ASTM C311 (ASTM, 2018).

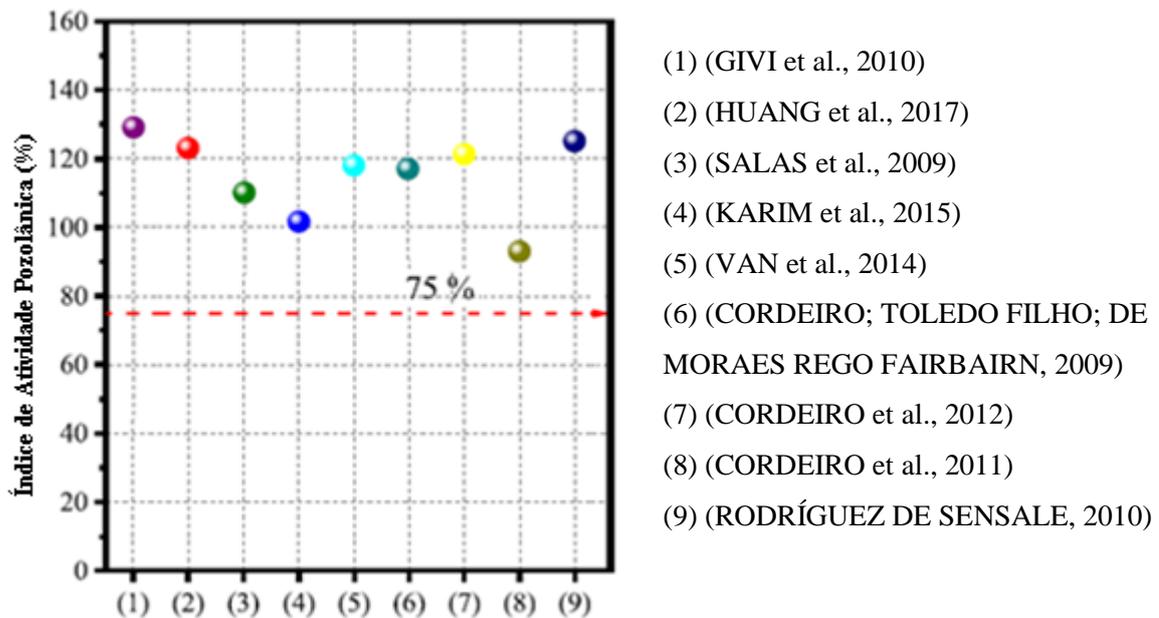


Figura 2.45 - Índice de atividade pozolânica de diversas RHA

Fonte: Adaptado de (JITTIN; BAHURUDEEN; AJINKYA, 2020)

2.2.3 Utilização de RHA como precursor em AAMs

Devido à grande quantidade de sílica amorfa contida nas RHA, elas apresentam forte potencial para serem utilizadas como componente em um ligante álcali-ativado, tanto como precursor quanto como ativador em silicatos. Neste último caso na produção de silicatos (BERNAL et al., 2012b).

Na Tabela 2.2 apresenta-se um resumo de estudos de ligantes álcali-ativados utilizando RHA como precursor realizados por diferentes pesquisadores, onde destaca-se o material complementar utilizado junto à RHA, tipo de ativador, tamanho do corpo de prova, condições de cura, resistência dos espécimes e idade do espécime quando ensaiado.

Tabela 2.2 - Aplicações da RHA como precursor em AAMs

Referencia	Outros materiais precursores	Tipo de ativador	Tamanho do espécime (mm ³)	UCS (MPa)	Condições de cura
(DETPHAN; CHINDAPRASIRT, 2009)	FA	NH e NS	50 x 50 x 50	56 (7d)	60°C por 48h
(NAZARI; BAGHERI; RIAHI, 2011)	FA	NH e NS	φ30 x 60	58.9 (28d)	80°C por 36h
(HE et al., 2013)	RM	NH	φ20 x 50	41 (14d)	temperatura ambiente
(KIM et al., 2014)	-	NH e NS	100 x 100 x 100	45 (28d)	60°C por 24h
(HWANG; HUYNH, 2015)	FA	NH e NS	50 x 50 x 50	35.4 (28d)	35°C até dia de teste
(NIMWINYA et al., 2016)	WTS	NH e NS	50 x 50 x 50	16 (7d)	60°C por 7d
(STURM et al., 2016)	-	NA	20 x 20 x 20	32.7 (3d)	80°C por 7d
(SORE et al., 2016)	MK	NH	40x40x160	25.21 (14d)	30°C por 7d e 60°C por 7d
(BASRI et al., 2017)	-	NH	12.7 x 12.7 x 25.4	34.6 (7d)	50°C por 24h
(SUKSIRIPATTANAPONG et al., 2017)	BFS	NH	φ50 x 100	1,8 (60d)	50°C até dia de teste
(PIYAPHANUWAT; ASAVAPISIT, 2018)	CCR-WTS	NC e NS	φ35 x 70	6 (28d)	35°C até dia do teste
(KAUR; SINGH; KAUR, 2018)	-	NH	70.6 x 70.6 x 70.6	39,95 (28d)	at 80°C for 24h
(MEHTA; SIDDIQUE, 2018)	BFS	NH e NS	150 x 150 x 150	60 (3d)	at 80°C for 24h
(WEN et al., 2019)	WTS	NH e NS	20 x 20 x 20	4.8 (7d)	temperatura ambiente
(LIANG et al., 2019)	MK	NH e NS	20 x 20 x 20	56.6 (28d)	50°C até dia do teste
(NUAKLONG et al., 2020)	FA	NH - NS	φ100 x 200	38.1 (28d)	temperatura ambiente

Precursores: FA: cinza volante; RM: lama vermelha; WTS: lodo de tratamento de água; MK: Metacaolim; BFS: escória de alto forno; CCR: cal de carbureto; OBA: cinza de biomassa de oliva

Ativador: NH: Hidróxido de sódio; NS: silicato de sódio; NA: aluminato de sódio; NC: carbonato de sódio

Mehta e Siddique (2018) estudaram o efeito na resistência a compressão da substituição parcial de BSF por RHA em um concreto álcali-ativado à base de BFS, ativados por uma mistura de NaOH e silicato de sódio e curados a 80°C por 24h. Foram produzidos espécimes com 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de RHA, correspondendo a uma relação Ca/Si de 1,0, 0,88, 0,78, 0,69, 0,61,

0,54 e 048, respectivamente. Os resultados, mostrados na Figura 2.46, indicaram o desenvolvimento de um material com resistência à compressão aos 3 dias de aproximadamente 60 MPa. A resistência à compressão aumentou com o aumento da substituição parcial de BSF por RHA em até 15% e diminuiu além disso, para todas as idades avaliadas. Resultados da análise da microestrutura mostraram uma micrografia mais compacta e densa do concreto álcali-ativado com 15% de RHA, devido à coexistência dos produtos dos géis C-A-S-H e N-A-S-H (MEHTA; SIDDIQUE, 2018).

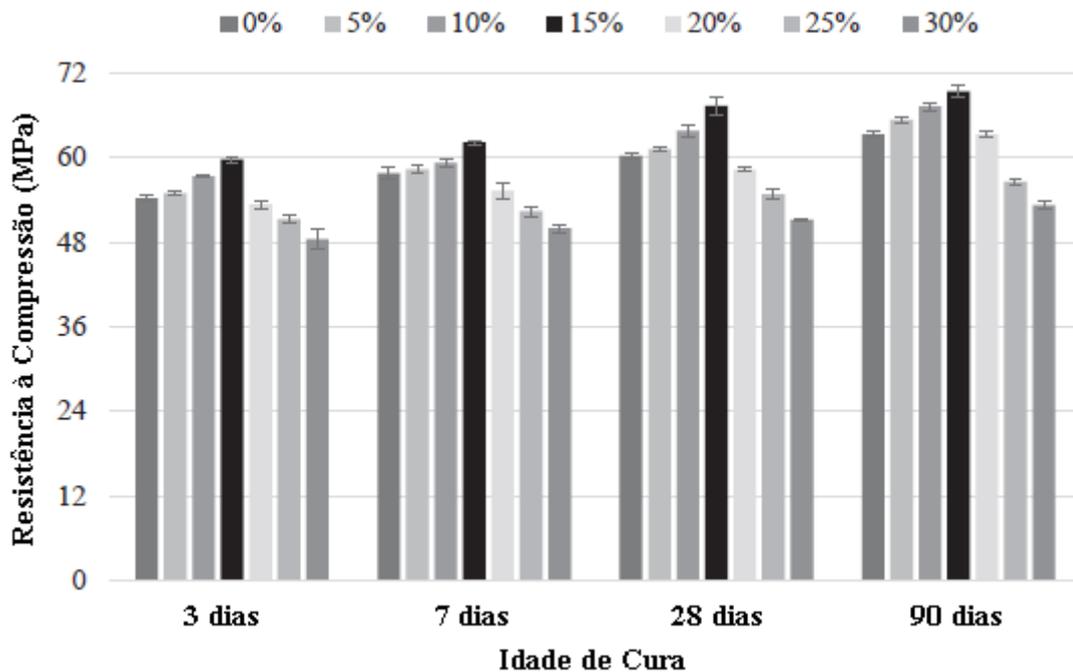


Figura 2.46 - Influência do teor de RHA na resistência a compressão de concretos álcali-ativados à base de BSF.

Fonte: (MEHTA; SIDDIQUE, 2018)

2.2.4 Utilização de RHA como ativador em AAM

O ativador para ligantes álcali-ativados algumas vezes requer materiais altamente siliciosos. O processo de fabricação de ativadores comerciais como o silicato de sódio (water-glass) é custoso em termos energéticos e emite cerca de 1,5 kg CO₂ por kg de silicato de sódio produzido (TCHAKOUTÉ et al., 2016c). Consequentemente, os ativadores alcalinos derivados de material rico em sílica, como o RHA, podem reduzir o custo e a emissão de CO₂. Portanto, o desenvolvimento de um ativador a partir de resíduos e/ou subprodutos industriais ricos em sílica pode ser encarado como uma alternativa sustentável. Na Tabela 2.3 apresenta-se um resumo de

pesquisas utilizando silicatos de sódio produzidos com RHA como ativador alcalino em AAMs. Destaca-se os materiais utilizados como precursor, tamanho das partículas de RHA, resistência obtida e condições de cura.

Tabela 2.3 - Aplicações da RHA como ativador em AAM

Referência	Outro material do ativador	Tamanho da partícula (µm)	Tipo de precursor	Tamanho do espécime (mm ³)	UCS (MPa)	Condições de cura
(BOUZÓN et al., 2014)	NH	20.3 (D ₅₀)	FCC	40 x 40 x 160	40.9 (1d)	65°C por 24h
(TCHAKOUTÉ et al., 2016a)	NH	Não especificado	MK	φ30 x 30	43.3 (28d)	temperatura ambiente
(TCHAKOUTÉ et al., 2016b)	NH	Não especificado	MK	φ30 x 30	36.29 (28d)	temperatura ambiente
(TCHAKOUTÉ et al., 2016c)	NH	Não especificado	MK	φ20 x 40	36.0 (28d)	temperatura ambiente
(MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016)	NH	< 28	FA - MK	20 x 20 x 20	27.0 (28d)	60°C por 24h
(GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017)	NH	20 (D ₅₀)	MK - WTS	40 x 40 x 160	29.24 (28d)	temperatura ambiente
(TONG et al., 2018)	NH	6.02 (D ₅₀)	FA - BFS	50 x 50 x 50	60 (28d)	temperatura ambiente
(FONT et al., 2020)	NH	10.5 (D ₅₀)	BFS	40 x 40 x 160	58.4 (7d)	65°C até dia do teste
(YASERI; MASOOMI; MAHDIKHANI, 2019)	NH	42.74 (D ₅₀)	CKD - FS	50 x 50 x 50	37.0 (28d)	60°C por 24h

Precursores: FCC: Fluid Catalytic Cracking; FA: cinza volante; WTS: lodo de tratamento de água; MK: Metacaolim; BFS: escória de alto forno; CKD: Cimento de alto forno; FS: Fumo de sílica

Ativador: NH: Hidróxido de sódio

2.3 A CAL DE CASCA DE OVO

2.3.1 Generalidades sobre a casca de ovo

A casca de ovo de galinha é um resíduo agrícola que pode ser obtido em restaurantes, padarias e residências. Nos últimos anos a produção e o consumo mundial de ovos vem crescendo exponencialmente, Figura 2.47. A produção mundial de ovos em 2019 foi de aproximadamente 83 milhões de toneladas, 2,8 milhões só no Brasil (FAOSTAT, 2021). Considerando-se que

10% dessa massa corresponde a casca (TRAVEL; NYS; BAIN, 2011; WAHEED et al., 2019), a produção de cascas daquele ano no mundo pode ser estimada em 8,3 milhões de toneladas, sendo cerca de 280 mil toneladas somente no Brasil, que geralmente são dispostas em aterros sanitários (FERRAZ et al., 2018).

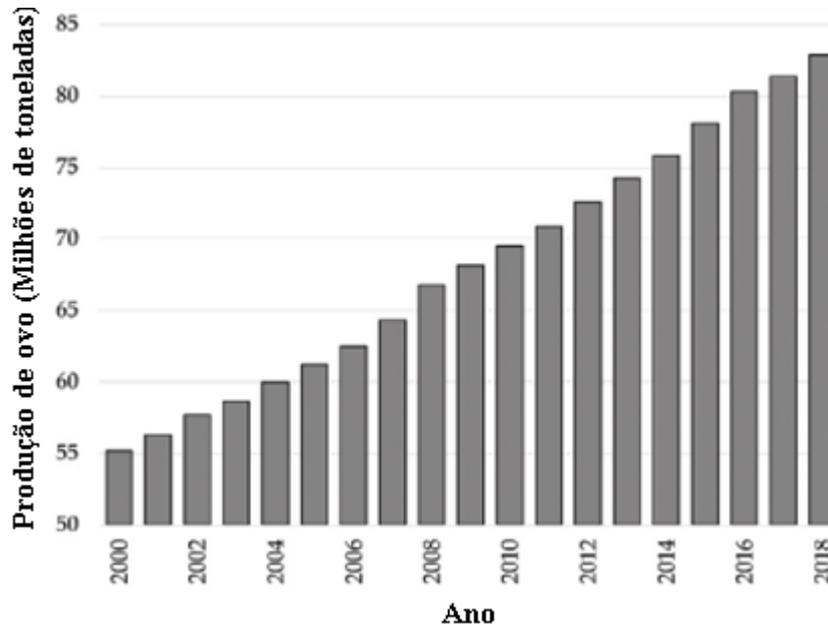


Figura 2.47 - Produção de ovos no mundo entre 2000 e 2018

Fonte: (FAOSTAT, 2021) apud. (SATHIPARAN, 2021)

Nos últimos anos, um grande esforço tem sido feito para transformar resíduos de casca de ovo em produtos com algum valor agregado. Existem vários usos potenciais de cascas de ovo encontrados na literatura, desde produtos de baixa tecnologia embarcada, como um aditivo alimentar, até processos de alta tecnologia, como biodiesel (FARIDI; ARABHOSSEINI, 2018; OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013), implantes ósseos (ZHOU et al., 2015) e implantes dentários (ZANELATO et al., 2020). Embora as cascas de ovo tenham diversas aplicações, uma grande quantidade de cascas de ovo não são utilizadas e são despejadas em aterros sanitários (SATHIPARAN, 2021).

Recentemente, tem havido interesse no uso de resíduos de casca de ovo em materiais de construção (ADOGLA et al., 2016; AFIZAH ASMAN et al., 2017; AL-SAFY, 2015; BENG WEI et al., 2021; BENSAIFI et al., 2019; BRAHIMI et al., 2020; CONSOLI et al., 2020a; CREE; PLIYA, 2019; HAMADA et al., 2020a, 2020b; MASHRI et al., 2020; NGAYAKAMO; BELLO; ONWUALU, 2020; OFUYATAN et al., 2020; OLUWATUYI et al., 2018; PLIYA;

CREE, 2015; POORVEEKAN et al., 2021; SHEKHAWAT; SHARMA; SINGH, 2019, 2020a, 2020b; TAN, 2018; TCHAKOUTÉ et al., 2020; TCHINDA MABAH et al., 2019; TEARA; SHU ING, 2020; TIONG et al., 2020). A casca do ovo consiste basicamente em carbonato de cálcio (CaCO_3) que é o principal componente químico necessário para gerar o gel aglomerante nos materiais cimentícios (C-S-H). Quando devidamente calcinado, o CaCO_3 pode ser transformado em cal viva (CaO), equação (2.8), e posteriormente em cal hidratada (Ca(OH)_2), equação (2.9) (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013). Portanto, a casca de ovo em pó (ESP) tem grande potencial para ser utilizada como substituto do OPC em alguns materiais de construção (SATHIPARAN, 2021).



2.3.2 Características da casca de ovo

Os ESP apresentam densidade variando entre 2,07 e 2,50 e superfície específica (Blaine) entre 300 e 1400m²/kg (SATHIPARAN, 2021). A composição química é composta por 94% de carbonato de cálcio, 1% de fosfato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio e 4% de matéria orgânica (FARIDI; ARABHOSSEINI, 2018).

2.3.3 Características da cal de casca de ovo (ESL)

Segundo Ferraz et al. (2018), o calcário presente no ESP em forma de CaCO_3 (calcita ou carbonato de cálcio) ao ser submetido à temperaturas entre 950 e 1050 ° C libera o CO_2 e converte o CaCO_3 em CaO (cal viva), equação (2.8), em um processo conhecido por calcinação. A cal viva é muito instável à pressão e temperatura ambiente e para contornar essa restrição, deve-se combiná-la com água, em um processo denominado hidratação, e transformando-a em Ca(OH)_2 (portlandita), equação (2.9) (FERRAZ et al., 2018). A perda de massa no processo de calcinação fica em torno de 40% com a liberação do CO_2 presente na calcita e da matéria orgânica (CONSOLI et al., 2020a). Já no processo de hidratação, a cal viva incorpora água na formação da portlandita, aumentando sua massa em 32%. Assim, durante todo o processo de produção da cal hidratada [$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$], há uma perda de massa total de 26%. Na Tabela 2.4 apresenta-se a composição química de algumas cales de cascas de ovo produzidas

por diferentes autores (BECK et al., 2010; BENSALFI et al., 2019; CONSOLI et al., 2020a; FERRAZ et al., 2018).

Tabela 2.4 - Composição química da cal de casca de ovo utilizada em diversos trabalhos

Óxido	Cal virgem (CONSOLI et al., 2020a)	Cal hidratada (CONSOLI et al., 2020a)	Cal hidratada (BECK et al., 2010)	Cal hidratada (FERRAZ et al., 2018)	Cal virgem (BENSALFI et al., 2019)
CaO	93,71	72,90	72,33	76,77	92,02
SiO ₂	0,12	0,31	-	0,07	0,41
Al ₂ O ₃	0,13	0,36	-	0,02	0,11
Fe ₂ O ₃	0,15	0,13	-	-	0,02
MgO	2,39	1,17	0,84	0,86	1,21
SO ₃	-	-	-	0,18	0,12
Na ₂ O	-	-	0,16	0,10	0,22
P ₂ O ₅	-	-	0,23	0,33	-
LOI	3,5	25,14	24,22	21,65	5,22

Saldanha et al. (2021) pesquisaram os impactos ambientais da cal de casca de ovo e de cales comercialmente disponíveis no mercado usando a Avaliação do Ciclo de Vida (LCA). Os resultados mostram que a cal casca de ovo tem impactos reduzidos para a ecotoxicidade aquática, ecotoxicidade terrestre e ocupação do solo quando comparada com a cal tradicional, pois dois processos, extração do calcário e melhoramento do calcário, são eliminados. Uma redução de 65,1% nos danos à qualidade do ecossistema foi observada para a cal virgem de casca de ovo (versus cal virgem de calcário) e de 50% para a cal hidratada de casca de ovo (versus cal hidratada de calcário) (SALDANHA et al., 2021).

2.3.4 Utilização de ESL como precursor

Segundo Adesanya (2021), pela excelente fonte de CaCO₃, a casca de ovo apresenta um grande potencial para ser utilizado como precursor para a produção de AAM mas ainda pouco explorado em pesquisas científicas. Neste sentido, nos últimos anos ESL vem sendo utilizado com precursor em AAM. A presença de CaO no ESL, proveniente do CaCO₃, contribui para a formação do gel C-A-S-H (SATHIPARAN, 2021). Na Tabela 2.5 apresenta-se um resumo das pesquisas utilizando ESP em AAM reportadas na literatura nos últimos 3 anos.

Tabela 2.5 - Aplicações de ESP como precursor em AAM

Referencia	Outros materiais precursores	Tipo de ativador	Tamanho do espécime (mm ³)	UCS (MPa)	Condições de cura
(MASHRI et al., 2020)	-	NH e NS	50 x 50 x 50	9,5 (7d)	75°C por 24h
(SHEKHAWAT; SHARMA; SINGH, 2019)	FA	NH e NS	φ38,1 x 76,2	1,9 (7d)	25 ± 2°C
(TCHAKOUTÉ et al., 2020)	MK - RHA	NS e NH	40 x 40 x 40	69,0 (28d)	27°C ± 2°C
(TCHINDA MABAH et al., 2019)	MK - RHA	NH	40 x 40 x 40	33,3 - 51,4	26°C ± 2°C
(POORVEEKAN et al., 2021)	RHA	NH	50 x 50 x 50 e 40 x 40 x 160	1,0 (7d)	temperatura ambiente
(BRAHIMI et al., 2020)	SD	NS e HCl	não informado	49,7 (28d)	25°C ± 2°C
(CONSOLI et al., 2020a)	GWG	NH	φ50 x 100	1,0 (7d)	23°C ± 2°C
(SHEKHAWAT; SHARMA; SINGH, 2020b)	FA	NH e NS	φ38,1 x 76,2	3,0 (7d)	50 e 80°C
(SHEKHAWAT; SHARMA; SINGH, 2020a)	FA	NH e NS	φ38,1 x 76,2	-	25, 50 e 80°C

Precursores: FA: cinza volante; MK: Metacaolim; GWG: vidro moído; SD: Areia de duna
 Ativador: NH: Hidróxido de sódio; NS: silicato de sódio; CS: silicato de cálcio

2.4 CONCLUSÕES A PARTIR DA REVISÃO

Após a revisão de literatura a respeito de materiais álcali-ativados, percebe-se que os mecanismos de reação das matrizes álcali-ativadas ainda não estão completamente dominados, pois estes são fortemente dependentes dos “atores” (parâmetros de influência) envolvidos no processo. Dentre esses destaca-se os principais: precursores e ativadores. Outros “atores” que também interferem nos mecanismos de reação são as condições de cura (como tempo e temperatura), teor de umidade, densidade de moldagem e granulometria e forma dos grãos.

Existe vasta literatura a respeito do comportamento de materiais álcali-ativados feitos à base de precursores tradicionais, como metacaolim, cinzas volante e escória de alto forno. Todavia, tem-se muito ainda a se desvendar sobre o comportamento de outros precursores.

Percebe-se também que, mesmo para os precursores tradicionais, à uma certa carência de avaliação da interação entre os “atores” do processo. A maioria dos trabalhos estuda a variação de um parâmetro de influência por vez.

Frente ao descrito anteriormente, conclui-se que ainda existe uma falta de consenso na literatura quanto ao efeito que tem o tipo de cátion alcalino (Na^+ ou K^+) presente na solução ativadora na produção cimentos alcalinos, tendo neste ponto uma lacuna no conhecimento com alto potencial de exploração.

Percebe-se que ainda é bastante incipiente as pesquisas de utilização de ESL como parte de AAMs. Questões como durabilidade ainda são totalmente desconhecidas para AAMs utilizando ESP como parte do precursor.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesta seção descreve-se o programa experimental desenvolvido no âmbito desta pesquisa. O programa foi dividido em 6 etapas, conforme ilustrado na Figura 3.1.

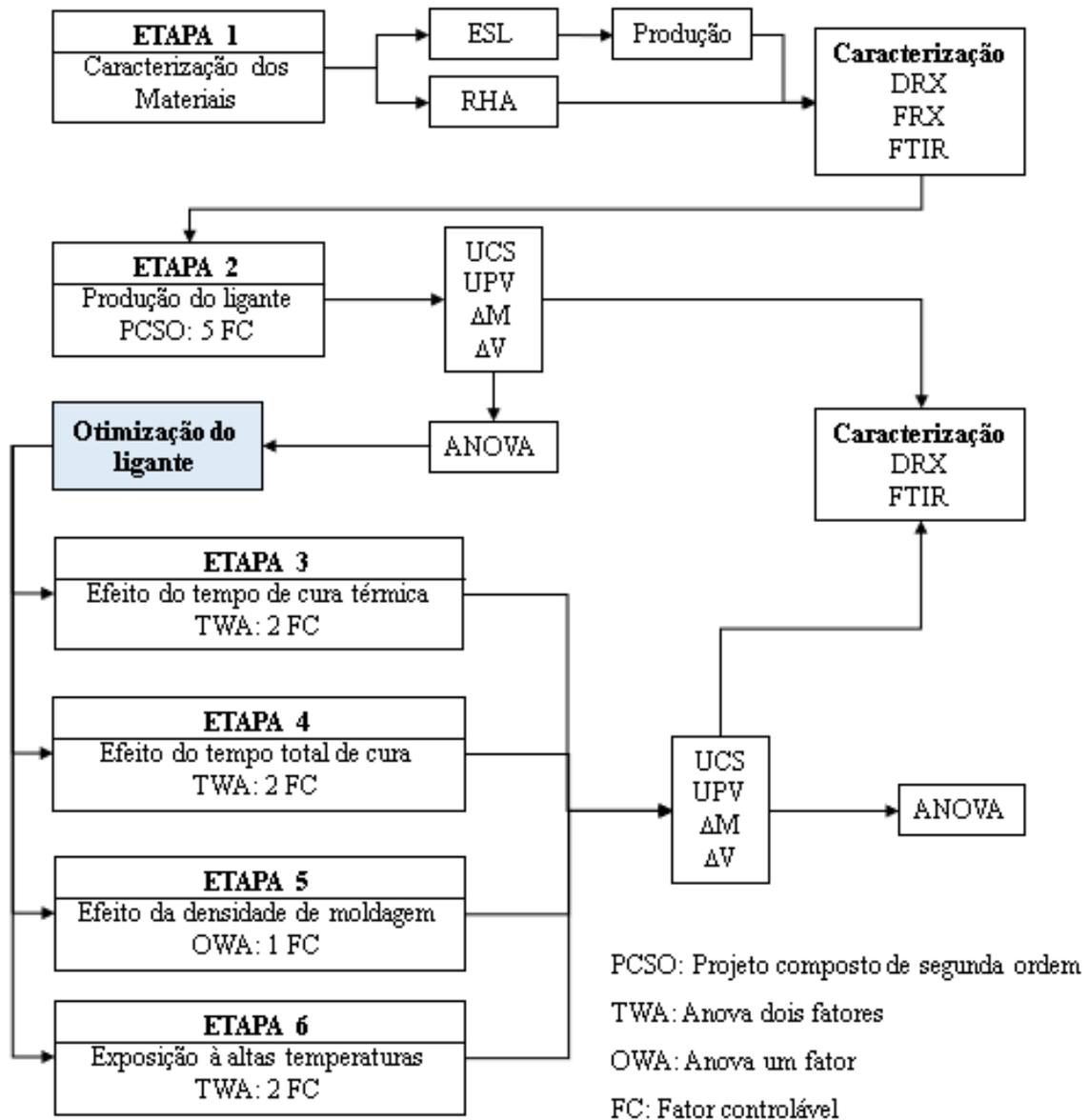


Figura 3.1- Fluxograma do programa experimental

Na etapa 1 realizou-se a produção da ESL e caracterização de todos os materiais utilizados nesta pesquisa.

Na etapa 2 foi desenvolvido o estudo do ligante em si. Nesta etapa tem-se o estudo do efeito no desempenho mecânico do ligante álcali-ativado da variação simultânea de cinco parâmetros que

influenciam no processo de álcali-ativação, são eles: (i) relação entre precursores (ESL/RHA), dada pela relação mássica entre ESL e RHA; (ii) teor de álcalis presente na mistura (%Alk), dado pela relação entre a massa de álcalis e a massa de precursores; (iii) relação água-ligante (W/B_{iv}), dado pela relação entre a massa de água e a massa de ligante (ESL + RHA + álcalis); (iv) temperatura de cura (TEMP); (v) e tipo de ativador alcalino (TYPE), podendo ser NaOH ou KOH. Os demais parâmetros de influência são mantidos constantes nesta etapa. Ao final desenvolveu-se uma otimização desses parâmetros a fim de determinar uma dosagem que maximize a resistência a compressão do ligante para cada ativador utilizado. As demais etapas foram executadas utilizando-se o “ligante ótimo” obtido nesta etapa.

Na etapa 3 realizou-se o estudo do efeito do tempo de cura térmica sobre o “ligante ótimo”, mantidos os demais fatores constantes;

Na etapa 4 realizou-se o estudo do efeito do tempo complementar de cura a temperatura ambiente sobre o “ligante ótimo”, mantidos os demais parâmetros constantes;

Na etapa 5 realizou-se o estudo do efeito da densidade de moldagem sobre o desempenho do “ligante ótimo”, variando a densidade de moldagem e mantando-se os demais fatores constantes.

Na etapa 6 realizou-se um estudo do efeito da exposição do “ligante ótimo” a temperaturas elevadas.

3.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para caracterização dos materiais precursores foram realizados ensaios de massa específica dos grãos, fluorescência de Raio-X (FRX), difração de Raio-X (DRX), termo-gravimetria (TG), determinação da granulometria dos grãos através de difração por raios laser e determinação de superfície específica através do Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Todos os ensaios de caracterização dos materiais precursores foram realizados com material passante na peneira malha #325 (45 μ m). Na Tabela 3.1 apresenta-se uma síntese com informações sobre o tipo de ensaio e o local de realização.

Tabela 3.1 - Resumo do programa de caracterização dos materiais

Avaliação	Norma/Técnica	ESL	RHA	Areia	Local
Massa específica real dos grãos	NBR 16605	x	x		UFRGS
Composição mineralógica	DRX	x	x		UFV
Composição química	FRX	x	x		UFOP
Espectroscopia de infravermelho	FTIR	x	x		UFV
Termogravimetria	TG	x	x		UFV
Granulometria precursores	Difração raios laser	x	x		UNESC
Superfície específica	BET	x	x		UNESC

3.2 ETAPA 2: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DO LIGANTE

Nesta etapa buscou-se definir a dosagem do ligante, de modo a verificar o efeito na resposta mecânica e microestrutural da variação simultânea de cinco parâmetros de influência no processo de álcali ativação, sendo quatro fatores contínuos: relação entre precursores (ESL/RHA); teor de álcalis (%Alk); relação água-ligante (W/B_{iv}) e temperatura de cura (TEMP) e um fator categórico: tipo de ativador alcalino (TYPE). Os demais parâmetros de influência foram mantidos constantes. Para isso, realizou-se uma análise cruzada, em cinco níveis, dos quatro parâmetros contínuos para cada fator categórico (tipo de ativador).

A seguir apresentam-se os intervalos de investigação para as variáveis controladas e os valores adotados para as variáveis que foram mantidas fixas. Na Tabela 3.2 foram sintetizados os valores das variáveis controladas, fixas e de resposta que serão investigadas nesta etapa.

1. Relação entre precursores (ESL/RHA): obtida pela relação entre a massa de ESL e a massa total dos precursores (ESL + RHA). Na presente pesquisa utilizou-se 0, 10, 20, 30 e 40% para essa relação. Essas relações equivalem ao fator Ca/Si de 0,02, 0,10, 0,21, 0,35 e 0,53 respectivamente. Esse intervalo é condizente com os trabalhos encontrados na literatura para materiais com teores intermediários de cálcio (BILONDI; TOUFIGH; TOUFIGH, 2018; BRUSCHI et al., 2021; PANDINI; DIAS; RANGEL, 2020; SHI; LOTHENBACH, 2019).
2. O teor de álcalis (%Alk): obtido pela relação percentual entre a massa do ativador alcalino (Me_2O , onde Me pode ser Na ou K) e a massa do precursor (ESL + RHA) e foi estudado entre 1 e 5%. Esse intervalo está condizente com o indicado na literatura para materiais com teores intermediários de cálcio (BRUSCHI et al., 2021; BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010;

CONSOLI et al., 2021b; IDIR; CYR; PAVOINE, 2020; RASHAD; ZEEDAN; HASSAN, 2016; WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994; YIP; LUKEY; DEVENTER, 2005).

3. Relação água-ligante (W/B_{iv}): relação entre a massa de água e a massa do ligante (ESL + RHA + Me_2O) e nesta etapa da pesquisa adotou-se os valores de 0,25, 0,30, 0,35, 0,40 e 0,45. Esses teores foram escolhidos através de estudos preliminares desenvolvidos pelo autor. O limite superior foi escolhido em função do grau de saturação da mistura para a densidade de moldagem escolhida ($S_r = 85\%$) e o limite inferior em função de uma trabalhabilidade mínima para a mistura.
4. Temperatura de cura (TEMP): temperatura a qual o corpo de prova fica submetido durante o período de cura térmica. Nesta etapa utilizou-se as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C. Esse intervalo está alinhado aos trabalhos de (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011).
5. Tipo de Ativador alcalino (TYPE): material utilizado nas soluções ativadoras, NaOH e KOH.

O tempo de cura térmica é o tempo em que o corpo de prova fica submetido a temperatura elevada. Nesta etapa esse tempo foi fixado em 24h. De acordo com (STURM et al., 2016) tempos de cura térmica superiores a 24h são incomuns para materiais álcali-ativados pois, além de exigirem um maior consumo de energia, não apresentam um aumento substancial na resistência, podendo em alguns casos apresentar até um efeito deletério sobre a resistência mecânica.

O tempo total de cura é o tempo transcorrido entre a moldagem do corpo e o instante do ensaio mecânico. Nesta etapa esse tempo foi de 3 dias (72 horas). Esse tempo foi escolhido como um tempo razoável para se liberar um produto pré-fabricado para o canteiro de obras.

O peso específico seco é a relação entre o peso do ligante (ESL + RHA + Alk) e o volume do corpo de prova. Nesta etapa todos corpos de prova foram moldados com peso específico seco de 10 kN/m^3 . Esse valor foi escolhido após testes preliminares desenvolvidos pelo autor com o intuito de identificar uma densidade que necessite de pouca energia para a moldagem e que apresentasse rigidez suficiente para ser desmoldado logo após o processo de moldagem. A pressão de moldagem necessária para atingir a densidade de 10 kN/m^3 foi de 1,60 MPa.

Tabela 3.2 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 2

Variáveis	Nomenclatura	Sigla	Unidade	Níveis
Controladas	Relação cal - cinza	ESL/RHA	%	0 - 10 - 20 - 30 - 40
	Teor de Álcalis	%Alk	%	1 - 2 - 3 - 4 - 5
	Relação Água - Ligante	W/B _{iv}	-	0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40 - 0,45
	Temperatura de cura*	Temp	°C	30 - 40 - 50 - 60 - 70
	Tipo de Ativador	Type	-	NaOH - KOH
Fixadas	Granulometria dos precursores	Gr	µm	< 45
	Tempo de cura térmica	t _{ct}	h	24
	Tempo de cura total	t _c	dias	3
	Peso Específico Seco	γ _d	kN/m ³	10
Resposta	Resistência à compressão simples	UCS	MPa	-
	Velocidade de pulso ultrassônico	UPV	m/s	-
	Variação de massa**	ΔM	%	-
	Variação de volumétrica**	ΔV	%	-
	Caracterização microestrutural	DRX FTIR	-	-

* A margem de variação da temperatura de cura é de $\pm 2^{\circ}\text{C}$

** Medições realizadas logo após a moldagem e logo após o tempo total de cura

Os precursores utilizados nesta etapa têm partículas inferiores à $45\mu\text{m}$ (passantes na peneira #325). A RHA já é comercializada pelo fornecedor com granulometria inferior a $45\mu\text{m}$. Já a cal de casca de ovo foi peneirada (#325) para melhorar a superfície específica do material (CHINDAPRASIRT et al., 2011; HOUNSI et al., 2013; POINOT; CYR; IDIR, 2012).

Pesquisas anteriores utilizando precursores de alto teor de cálcio indicaram um comportamento não linear da variável de resposta resistência a compressão para alguns parâmetros como a relação molar entre precursores (ESL/RHA), o teor de álcalis (%Alk) e a temperatura de cura (TEMP) (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; BILONDI; TOUFIGH; TOUFIGH, 2018; BRUSCHI et al., 2021; BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; CONSOLI et al., 2021b; IDIR; CYR; PAVOINE, 2020; JATURAPITAKKUL; ROONGREUNG, 2003; LEI; LAW; YANG, 2021; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011; NASR; PAKSHIR; GHAYOUR, 2018; PANDINI; DIAS; RANGEL, 2020; RASHAD; ZEEDAN; HASSAN, 2016). Para capturar esse comportamento não linear e obter um conteúdo ótimo dessas variáveis, uma metodologia de superfície de resposta (MSR) foi aplicada usando um modelo quadrático (KLEIJNEN, 2015).

Quando uma MSR é aplicada, o método de projeto mais comumente utilizado é o projeto composto de segunda ordem (PCSO) (DEAN; VOSS; DRAGULJIĆ, 2017). Para o PCSO, é necessário adicionar pontos axiais e centrais aos pontos fatoriais existentes no projeto de primeira ordem. Os pontos axiais estão localizados a uma distância α do centro do projeto. Um PCSO deve apresentar ortogonalidade e rotatividade e o valor de α que garante essas características em um PCSO com quatro fatores contínuos é 2 (DEAN; VOSS; DRAGULJIĆ, 2017; KLEIJNEN, 2015).

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar quais fatores controláveis (efeito linear) influenciaram as variáveis de resposta UCS e E_0 , bem como quais efeitos de segunda ordem (efeito quadrático) e efeitos de interação influenciaram UCS e E_0 . A análise ANOVA foi realizada com um nível de confiança de 95%. Portanto, valores-p menores que 0,05 significam que o fator controlado tem influência sobre a variável resposta.

Após a ANOVA, foram obtidos modelos de regressão ajustados aos dados experimentais para prever variáveis de resposta para diferentes níveis das variáveis controladas. Um modelo polinomial de segunda ordem (modelo quadrático), Equação (3.1), foi utilizada para representar a resposta em função das variáveis independentes, onde Y é a variável resposta; X_i são as variáveis independentes codificadas; β_0 é um termo constante; β_i representa os coeficientes de regressão dos termos de efeito linear; β_{ii} representa os coeficientes de regressão dos termos de efeito quadrático; β_{ij} representa os coeficientes de regressão dos termos do efeito de interação; e ε é o resíduo associado ao experimento. Variáveis sem significância estatística (valores-p > 0,05) foram removidas da equação de regressão.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i X_i + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

A qualidade do modelo de regressão escolhido pode ser avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e do teste de significância estatística da falta de ajuste do modelo (MONTGOMERY, 2017). Segundo este autor, R^2 maiores que 70% indicam que o modelo de regressão proposto se ajusta a uma alta porcentagem de respostas obtidas experimentalmente. Além disso, se a falta de ajuste do modelo for não significativa (valor-p > 0,05), indica que o modelo de regressão assumido descreve adequadamente o comportamento da variável de resposta dentro dos intervalos de investigação de cada fator controlável.

Após modelar a superfície de resposta, foi determinada uma dosagem ótima que maximize a resposta mecânica em termos de resistência a compressão simples dentro do intervalo de investigação dos parâmetros de influência controlados. Esse “ligante otimizado” será o agente cimentante utilizado em todas as demais etapas dessa pesquisa.

O PCSO incluiu vinte e cinco tratamentos para cada ativador (variável categórica), apresentados na Tabela 3.3. Na Tabela 3.4 apresentam os quantitativos de material necessários para se produzir 1 m³ de cada tratamento.

Tabela 3.3 - Tratamentos da etapa 2 com níveis reais e níveis codificados

Tratamento	Níveis reais				Níveis codificados				Observação
	ESL/RHA	%Alk	W/B _{iv}	TEMP	A	B	C	D	
1	10	2	0,30	40	-1	-1	-1	-1	
2	30	2	0,30	40	1	-1	-1	-1	
3	10	4	0,30	40	-1	1	-1	-1	
4	30	4	0,30	40	1	1	-1	-1	
5	10	2	0,40	40	-1	-1	1	-1	
6	30	2	0,40	40	1	-1	1	-1	
7	10	4	0,40	40	-1	1	1	-1	
8	30	4	0,40	40	1	1	1	-1	Pto. Fatorial
9	10	2	0,30	60	-1	-1	-1	1	
10	30	2	0,30	60	1	-1	-1	1	
11	10	4	0,30	60	-1	1	-1	1	
12	30	4	0,30	60	1	1	-1	1	
13	10	2	0,40	60	-1	-1	1	1	
14	30	2	0,40	60	1	-1	1	1	
15	10	4	0,40	60	-1	1	1	1	
16	30	4	0,40	60	1	1	1	1	
17	0	3	0,35	50	-2	0	0	0	
18	40	3	0,35	50	2	0	0	0	
19	20	1	0,35	50	0	-2	0	0	
20	20	5	0,35	50	0	2	0	0	Pto. Axial
21	20	3	0,25	50	0	0	-2	0	
22	20	3	0,45	50	0	0	2	0	
23	20	3	0,35	30	0	0	0	-2	
24	20	3	0,35	70	0	0	0	2	
25	20	3	0,35	50	0	0	0	0	Pto. Central

Para os ensaios de UCS, duas amostras independentes de cada ponto axial e cada ponto fatorial e doze amostras de cada ponto central para cada tipo de ativador foram moldadas com o intuito de aumentar a sensibilidade da análise estatística, totalizando 120 experimentos. Para essas repetições foi admitida para cada espécime uma variação máxima 10% em relação à média como critério de aceitação de um resultado individual. Já para os ensaios de UPV, foi utilizada apenas uma amostra de cada ponto axial e fatorial e seis amostras de cada ponto central, totalizando 60 experimentos. Isso não traz prejuízos ao experimento, pois em um PCSO com quatro fatores controláveis as repetições dos pontos centrais já conferem graus de liberdade suficientes para determinação do erro experimental.

Tabela 3.4 - Dosagens de materiais para produzir 1,0 m³ de ligante álcali-ativado

Tratamentos	Nomenclatura	Massas (kg)			
		ESL	RHA	Me ₂ O	H ₂ O
1 ⁱ e 9 ⁱⁱ	90/10-2%-0,30	99,94	899,44	19,99	305,81
2 ⁱ e 10 ⁱⁱ	70/30-2%-0,30	299,81	699,57	19,99	305,81
3 ⁱ e 11 ⁱⁱ	90/10-4%-0,30	98,02	882,15	39,21	305,81
4 ⁱ e 12 ⁱⁱ	70/30-4%-0,30	294,05	686,11	39,21	305,81
5 ⁱ e 13 ⁱⁱ	90/10-2%-0,40	99,94	899,44	19,99	407,75
6 ⁱ e 14 ⁱⁱ	70/30-2%-0,40	299,81	699,57	19,99	407,75
7 ⁱ e 16 ⁱⁱ	90/10-4%-0,40	98,02	882,15	39,21	407,75
8 ⁱ e 16 ⁱⁱ	70/30-4%-0,40	294,05	686,11	39,21	407,75
17 ⁱⁱⁱ	100/0-3%-0,35	-	989,68	29,69	356,78
18 ⁱⁱⁱ	60/40-3%-0,35	395,87	593,81	29,69	356,78
19 ⁱⁱⁱ	80/20-1%-0,35	201,86	807,42	10,09	356,78
20 ⁱⁱⁱ	80/20-5%-0,35	194,17	776,66	48,54	356,78
21 ⁱⁱⁱ	80/20-3%-0,25	197,94	791,94	29,69	254,84
22 ⁱⁱⁱ	80/20-3%-0,45	197,94	791,94	29,69	458,72
23 ^{iv} e 24 ^v e 25 ⁱⁱⁱ	80/20-3%-0,35	197,94	791,94	29,69	356,78

Observações: i: cura a 40°C; ii: cura a 60°C; iii: cura a 50°C; iv: cura a 30°C e v: cura a 70°C
Me = Na ou K

3.3 ETAPA 3: EFEITO DO TEMPO DE CURA TÉRMICA

Nesta etapa avaliou-se o efeito do tempo de cura térmica na evolução da resistência mecânica do ligante produzido com a dosagem ótima obtida na etapa 2. Até a presente etapa todos os

estudos foram realizados com 24 horas de cura térmica. Agora foi avaliada a UCS aos 7 dias de idade em espécimes curados termicamente a 60°C por 15 min. (0,25h), 30 min (0,5h), 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 8, 12, 24, 48 e 72h. Foi realizado também o teste sem cura térmica, chamado neste trabalho de 0h de cura térmica. O restante do processo de cura até atingir os 7 dias de idade foi realizado à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Na Tabela 3.5 apresentam-se as variáveis controláveis, fixas e de resposta que serão investigadas nesta fase, bem como os níveis de variação dos parâmetros estudados.

Os resultados de UCS foram analisados mediante uma ANOVA com nível de significância a 5% ($p = 0,05$) utilizando um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA) e comparação múltipla de médias. Esta metodologia permitiu identificar a significância dos fatores controláveis e determinar a melhor condição de cura para a produção do ligante. O método utilizado para comparação múltipla de médias foi o Método de Tukey. O fator controlável tempo de cura térmica foi avaliado em 14 níveis e o tipo de ativador em dois níveis, totalizando 28 tratamentos. Três repetições independentes foram realizadas para cada tratamento, totalizando 84 experimentos. Para as repetições de cada tratamento foi admitido um coeficiente de variação (desvio padrão dividido média) de no máximo 10%.

Tabela 3.5 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 3

Variáveis	Nomenclatura	Sigla	Unidade	Níveis
Controladas	Tempo de cura térmica	t_{ct}	h	0 - 0,25 - 0,50 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 4 - 8 - 12 - 24 - 48 - 72
	Tipo de Ativador	Type	-	NaOH - KOH
Fixadas	Relação cal - cinza	ESL/RHA	%	30*
	Teor de Alcalis	%Alk	%	3*
	Relação líquidos - sólidos	W/Bi	-	0,35*
	Temperatura de cura	Temp	°C	60*
	Granulometria dos precursores	Gr	μm	< 45
	Tempo de cura total	t_c	dias	7
	Peso Específico Seco	γ_d	kN/m^3	10
Resposta	Resistência à compressão simples	UCS	MPa	-
	Caracterização microestrutural	MEV DRX	-	-

* Melhor resultado em termos de resistência à compressão simples da etapa 2

3.4 ETAPA 4: EFEITO DO TEMPO TOTAL DE CURA

Nesta etapa do trabalho foi avaliado o efeito da variação do tempo total de cura na evolução do comportamento mecânico do ligante produzido com a dosagem ótima obtida na etapa 2. O tempo total de cura é o tempo de cura térmica mais o tempo de cura complementar à temperatura ambiente até a data do ensaio. Foram avaliados a UCS e medida a UPV aos 1, 3, 7, 14, 28 e 56 dias de idade, sempre utilizando as primeiras 24 horas de cura térmica a 60°C e o restante da cura até atingir a idade de ensaio foi realizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Na Tabela 3.6 apresentam-se as variáveis controláveis, fixas e de resposta que serão investigadas nesta fase, bem como os níveis de variação dos parâmetros estudados.

Tabela 3.6 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 4

Variáveis	Nomenclatura	Sigla	Unidade	Níveis
Controladas	Tempo de cura total	t_c	dias	1 - 3 - 7 - 14 - 28 - 56
	Tipo de Ativador	Type	-	NaOH - KOH
Fixadas	Relação cal - cinza	ESL/RHA	%	30*
	Teor de Álcalis	%Alk	%	3*
	Relação líquidos - sólidos	W/Bi	-	0,35*
	Temperatura de cura	Temp	°C	60*
	Granulometria dos precursores	Gr	μm	< 45
	Tempo de cura térmica	t_{ct}	h	24
	Peso Específico Seco	γ_d	kN/m^3	10
Resposta	Resistência à compressão simples	UCS	MPa	-
	Velocidade de pulso ultrassônico	UPV	m/s	-
	Caracterização microestrutural	MEV DRX	-	-

* Parâmetros do “ligante ótimo” definido na etapa 2

Os resultados de UCS e UPV foram analisados mediante uma ANOVA com nível de significância a 5% ($p = 0,05$) utilizando um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA) e comparação múltipla de médias. Esta metodologia permitiu identificar a significância dos fatores controláveis e também identificar se houve diferenças significativas entre os tempos de cura do ligante. O método utilizado para comparação múltipla de médias foi o Método de

Tukey. O fator controlável tempo total de cura foi avaliado em 6 níveis e o tipo de ativador em dois níveis, totalizando 12 tratamentos. Três repetições independentes foram realizadas para cada tratamento, totalizando 36 experimentos. Para as repetições de cada tratamento foi admitido um coeficiente de variação (desvio padrão dividido média) de no máximo 10%.

3.5 ETAPA 5: EFEITO DA DENSIDADE DE MOLDAGEM

Nesta etapa do trabalho avaliou-se o efeito da densidade de moldagem sobre o desempenho mecânico, em termos de UCS e UPV, do ligante produzido com a dosagem ótima obtida na etapa 2. Também foi determinado a pressão necessária para moldar os corpos de prova com o peso específico seco alvo. Foram moldados espécimes com peso específico seco (γ_d) de 8, 9 10, 11 e 12 kN/m³, dois níveis inferiores e dois níveis superiores ao adotado na etapa 2. Testes preliminares realizados pelo autor indicaram que 12 kN/m³ é o limite máximo para moldar os corpos de prova por compactação estática sem perda de líquido durante a moldagem (grau de saturação de aproximadamente 85%). Por outro lado, 8 kN/m³ é o menor γ_d onde foi possível realizar a moldagem por compactação estática e o mesmo apresentar rigidez suficiente para ser desmoldado logo após a moldagem. Os resultados de UCS e E_0 obtidos foram correlacionados ao indicador porosidade / teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}). Na Tabela 3.7 apresentam-se as variáveis controláveis, fixas e de resposta que serão investigadas nesta etapa, bem como os níveis de variação dos parâmetros estudados.

Os resultados de pressão de moldagem, UCS e UPV foram analisados mediante uma ANOVA com nível de significância a 5% ($p = 0,05$) utilizando um modelo de um fator (ONE-WAY ANOVA) e comparação múltipla de médias. Esta metodologia permitiu identificar a significância da densidade de moldagem sob o desempenho mecânico bem como identificar se houve diferenças significativas entre as densidades de moldagem. O método utilizado para comparação múltipla de médias foi o Método de Tukey. O fator controlável densidade de moldagem foi avaliado em 5 níveis, totalizando 5 tratamentos. Três repetições independentes foram realizadas para cada tratamento, totalizando 15 experimentos. Para as repetições de cada tratamento foi admitido um coeficiente de variação (desvio padrão dividido média) de no máximo 10%.

Tabela 3.7 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 5

Variáveis	Nomenclatura	Sigla	Unidade	Níveis
Controladas	Peso Específico Seco	γ_d	kN/m ³	8 - 9 - 10 - 11 - 12
	Relação cal – cinza	ESL/RHA	%	30*
	Teor de Álcalis	%Alk	%	3*
	Relação líquidos - sólidos	W/Bi	-	0,35*
	Temperatura de cura	Temp	°C	60*
Fixadas	Tipo de Ativador	Type	-	NaOH
	Granulometria dos precursores	Gr	μm	< 45
	Tempo de cura térmica	t_{ct}	h	24
	Tempo de cura total	t_c	dias	7
	Resistência à compressão simples	UCS	MPa	-
	Velocidade de pulso ultrassônico	UPV	m/s	-
Resposta	Parâmetro η/Biv	η/Biv	-	-
	Absorção de água	WA	%	-
	Caracterização microestrutural	FTIR DRX	-	-

* Parâmetros do “ligante ótimo” definido na etapa 2

3.6 ETAPA 6: COMPORTAMENTO SOB ALTAS TEMPERATURAS

Nesta etapa avaliou-se o comportamento do “ligante ótimo” submetido à ação de temperaturas elevadas. Aos 7 dias de idade os corpos de prova foram submetidos às temperaturas de 23 (temperatura ambiente), 100, 200, 400, 600, 800 e 1000°C por 2 horas a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (KÜRKLÜ, 2016; TRAN; KWON, 2018). No dia seguinte foram realizados ensaios UPV, UCS, WA bem como medições de variação de massa e dimensões. Na Tabela 3.8 apresentam-se as variáveis controláveis, fixas e de resposta que serão investigadas nesta fase, bem como os níveis de variação dos parâmetros estudados.

Os resultados de UCS foram analisados mediante uma ANOVA com nível de significância a 5% ($p = 0,05$) utilizando um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA) e comparação múltipla de médias. Esta metodologia permitiu identificar a significância dos fatores controláveis e também identificar se houve diferenças significativas no comportamento do

ligante frente aos diferentes níveis de temperatura a que foram expostos. O método utilizado para comparação múltipla de médias foi o Método de Tukey. O fator controlável temperatura foi avaliado em 7 níveis e o tipo de ativador em dois níveis, totalizando 14 tratamentos. Três repetições independentes foram realizadas para cada tratamento, totalizando 42 experimentos. Para as repetições de cada tratamento foi admitido um coeficiente de variação (desvio padrão dividido média) de no máximo 10%.

Tabela 3.8 - Variáveis controladas, fixas e respostas da etapa 6

Variáveis	Nomenclatura	Sigla	Unidade	Níveis
Controladas	Temperatura de exposição	T	°C	23 - 100 - 200 - 400 - 600 - 800 - 1000
	Tipo de Ativador	Type	-	NaOH - KOH
Fixadas	Relação cal - cinza	ESL/RHA	%	30**
	Teor de Álcalis	%Alk	%	3**
	Relação líquidos - sólidos	W/Bi	-	0,35**
	Temperatura de cura	Temp	°C	60**
	Granulometria dos precursores	Gr	µm	< 45
	Tempo de cura térmica	t _{ct}	h	24
	Tempo de cura total	t _c	dias	7
	Peso Específico Seco	γ _d	kN/m ³	10
Resposta	Resistência à compressão simples	UCS	MPa	Resultados
	Velocidade de pulso ultrassônico	UPV	m/s	Resultados
	Variação de massa*	ΔM	%	Resultados
	Variação volumétrica*	ΔV	%	Resultados
	Caracterização microestrutural	DRX FTIR	-	Resultados

* Medições realizadas logo após a moldagem e logo após à exposição à temperatura elevada

** Melhor resultado em termos de resistência à compressão simples da etapa 2

3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para compreender as possíveis diferenças na microestrutura dos diferentes tratamentos utilizados nesta pesquisa, ensaios de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados. O objetivo dessas análises

foi estabelecer uma conexão entre o comportamento mecânico observado e as características microestruturais formadas no ligante. Os ensaios de DRX e FTIR foram realizados conforme procedimentos descritos no item 3.1.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se a caracterização dos materiais, a descrição dos procedimentos relativos à preparação dos corpos de prova, os ensaios e os equipamentos utilizados na pesquisa.

4.1 MATERIAIS

Cinco materiais foram utilizados na presente pesquisa: cinza de casca de arroz (RHA) e cal de casca de ovo (ESL) como precursores; hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) como ativadores e água destilada.

4.1.1 Precursores

A seguir apresenta-se as características físicas, químicas e mineralógicas dos materiais utilizados como precursores.

4.1.1.1 Cinza de casca de arroz

A cinza de casca de arroz (RHA) utilizada nesta pesquisa foi produzida em uma empresa localizada no município de Alegrete-RS, através de um processo controlado de combustão em leito fluidizado. Segundo Marangon et al. (2013), esse processo melhora a eficiência da combustão, resultando numa sílica de alta qualidade. O material é fornecido em sacos de 20kg e não foi necessário nenhum beneficiamento adicional ao material para aplicação nesta pesquisa. Na Figura 4.1 apresenta-se o aspecto da RHA e a embalagem de comercialização.



Figura 4.1 - Cinza de Casca de Arroz (RHA)

Na Tabela 4.1 apresenta-se a composição química obtida pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX) para a RHA utilizada nesta pesquisa. Observa-se que o material tem uma grande quantidade de sílica (92,0%) compatível com o intervalo encontrado na literatura (81,36% a

96,03%). Na mesma tabela apresentam-se também os resultados de FRX de outras pesquisas realizadas por Consoli et al. (2019), Gomes et al. (2020, 2021), que utilizaram RHA do mesmo fornecedor. A pequena variação nos resultados indica a boa qualidade de produção da RHA, conforme indicado por Marangon et al. (2013). Na Tabela 4.2 apresentam-se algumas propriedades físicas de interesse da RHA utilizada. Já na Figura 4.2 apresenta-se o difratograma obtido através da técnica de difração de raios X (DRX). O difratograma indica a presença de picos de cristobalita e a presença de um acentuado halo entre 15 e 35° (2 θ), indicando a presença de conteúdo amorfo (97% segundo Costa et al. (2021)). Apresentam-se também os resultados de DRX obtidos por Consoli et al. (2019), Gomes et al. (2020, 2021) que apontam para as mesmas fases mineralógicas. Os resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) estão apresentados na Figura 4.3, onde os picos em torno de 450, 795 e 1050 cm⁻¹ correspondem à presença de Si-O-Si cristalino (na forma de cristobalita). Na Figura 4.4 apresenta-se o resultado da análise termogravimétrica (TGA) da RHA onde percebe-se uma pequena perda de massa até 200°C que pode ser atribuída à perda de umidade superficial e uma perda de massa entre 250 e 600°C que pode ser atribuída à decomposição de alguma matéria orgânica ainda presente na RHA (SANKAR et al., 2016). Por fim, na Figura 4.5 tem-se a curva de distribuição granulométrica da RHA.

Tabela 4.1 - Composição Química da RHA via FRX

Óxidos	Presente Estudo	(CONSOLI et al., 2019)	(GOMES et al., 2020, 2021)
SiO ₂	92.00	93.60	93.99
Al ₂ SO ₃	-	0.26	0.20
CaO	0.61	1.20	0.51
Fe ₂ O ₃	0.05	0.20	0.05
K ₂ O	1.85	2.91	1.16
TiO ₂	-	-	-
SO ₃	0.06	0.40	-
MgO	0.23	-	0.14
MnO	0.34	0.50	-
P ₂ O ₅	0.26	0.85	0.36
Na ₂ O	-	-	0.02
Outros	0.12	0.10	-
LOI	4.48	-	3.30

Tabela 4.2 - Propriedades físicas da RHA

Propriedade	Presente Estudo	(CONSOLI et al., 2019)	(GOMES et al., 2020, 2021)
Massa Específica (g/cm ³)	22	22	21.29
Área Superficial (m ² /kg)	10597	-	21150
D _m (μm)	18	20	14
D ₉₀ (μm)	39,53	-	-
D ₁₀ (μm)	2,73	-	-

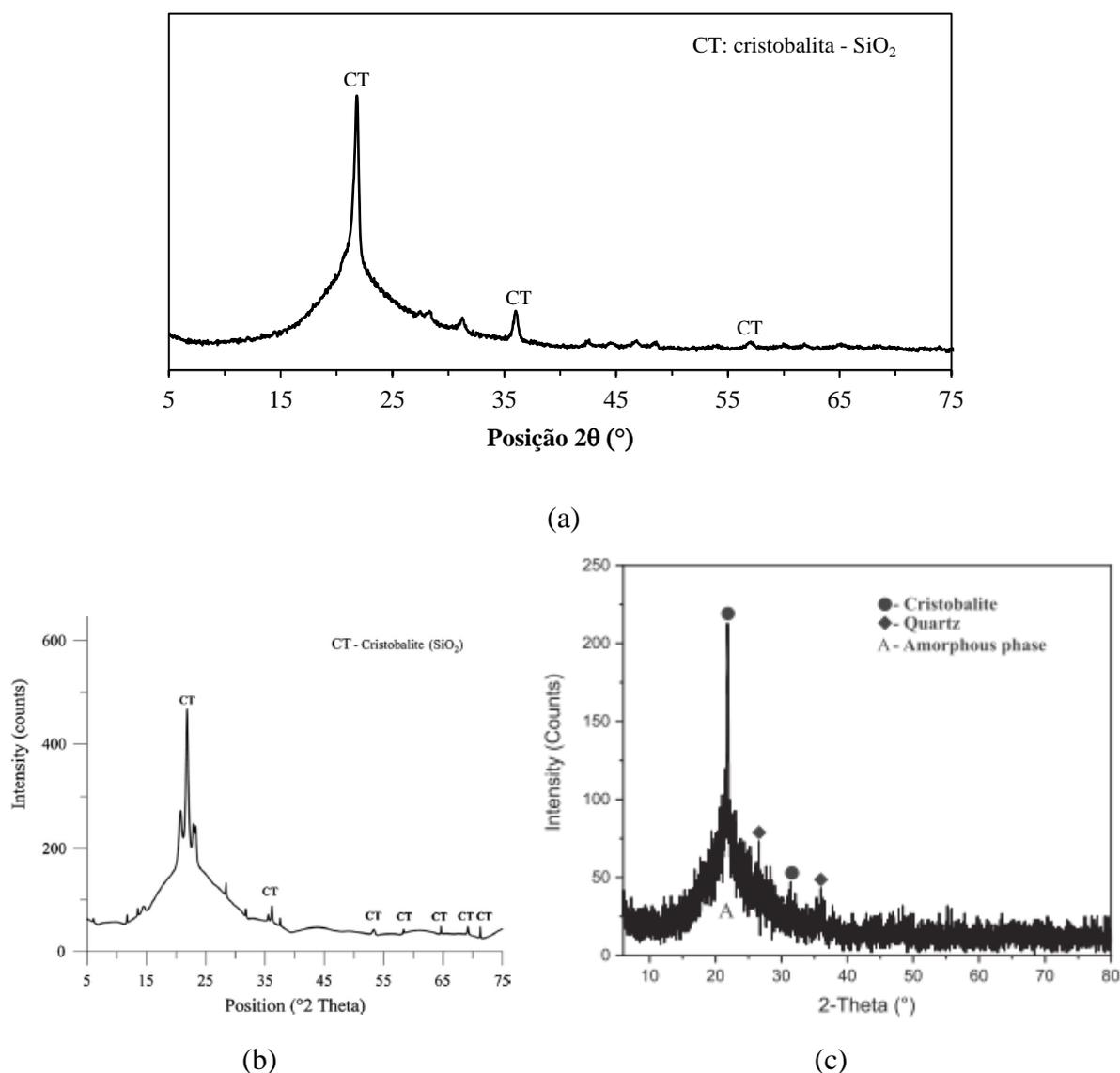


Figura 4.2 - DRX da RHA: a) presente pesquisa; b) (CONSOLI et al., 2019) e c) (GOMES et al., 2020, 2021)

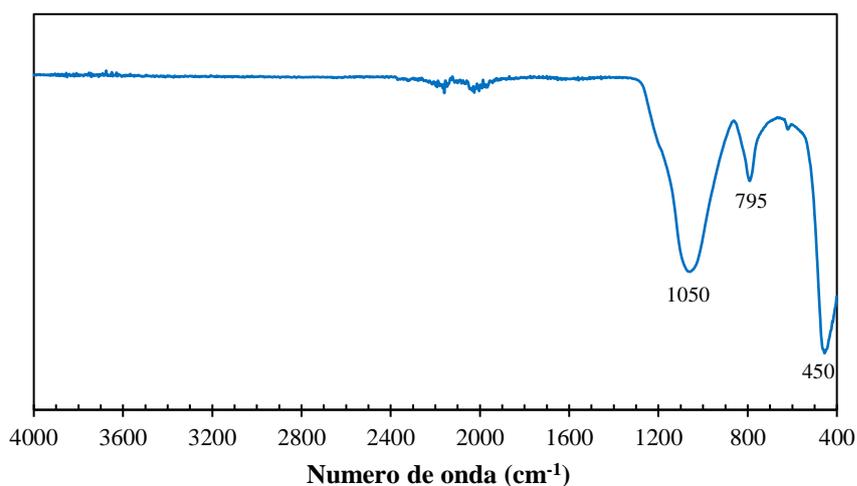


Figura 4.3 – FTIR da RHA

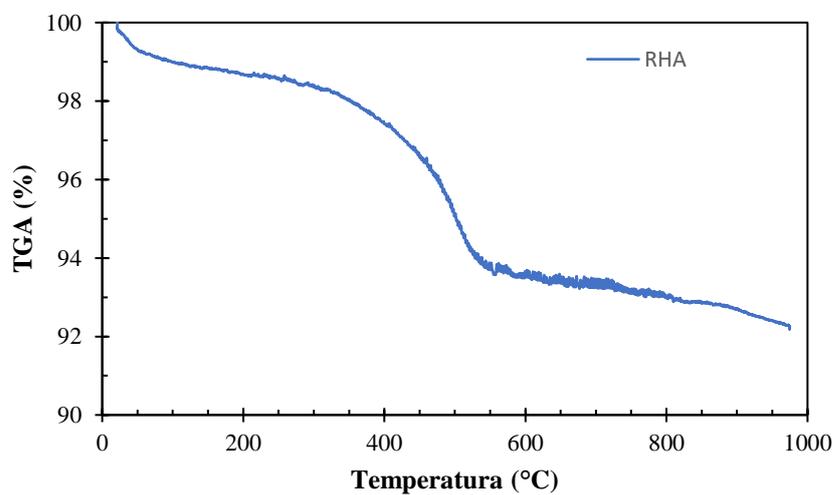


Figura 4.4 - TG da RHA

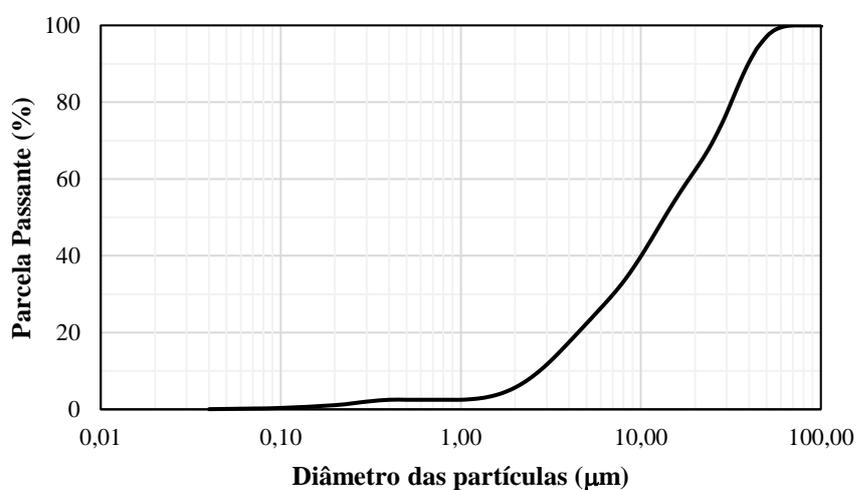


Figura 4.5 - Curva de distribuição granulométrica da RHA

4.1.1.2 Cal de casca de ovo

A cal de casca de ovo foi produzida no LEGG com cascas de ovo fornecidas por uma confeitaria de Porto Alegre utilizando-se a metodologia estabelecida por Consoli et al. (2020a) que consta dos seguintes passos:

- i. Coleta das cascas de ovo junto ao fornecedor;
- ii. Lavagem manual das cascas de ovo em água corrente;
- iii. Secagem das cascas de ovo em lâmpadas de secagem por 24h à aproximadamente 60°C;
- iv. Quebra manual das cascas de ovo em flocos
- v. Moagem das cascas de ovo em moedor de cereais;
- vi. Calcinação das cascas em mufla a 1050°C por 1h com taxa de variação de temperatura de 10°C/min tanto no aquecimento quanto o resfriamento;
- vii. Hidratação da cal em água destilada por 24h.
- viii. Secagem da cal hidratada em lâmpadas de secagem por 24h à aproximadamente 60°C.
- ix. Destorroamento da cal hidratada com pistilo e almofariz.

Após a produção a cal foi peneirada em malha #325 (45µm) com aproximadamente 1% de material retido, resultando na distribuição granulométrica apresentada na Figura 4.10. A cal foi acondicionada em embalagens herméticas para evitar contaminação com outros materiais e carbonatação (formação de CaCO_3) devido à possível reação com o CO_2 presente na atmosfera.

Na Figura 4.6 ilustram-se os passos para produção da cal de casca de ovo em laboratório.

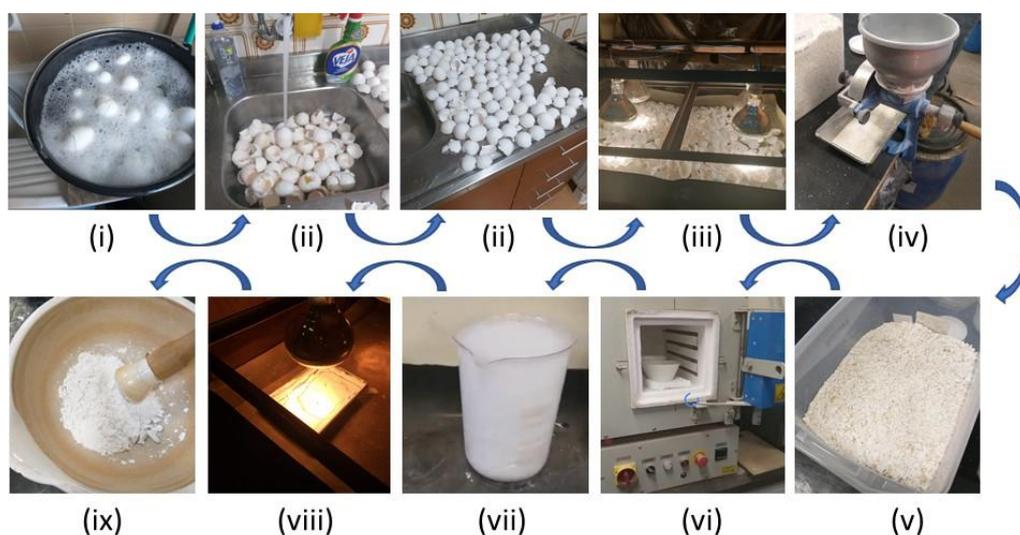


Figura 4.6 - Etapas do processo de produção da ESL

Na Tabela 4.3 apresenta-se a composição química obtida por FRX para a ESL utilizada nesta pesquisa. Observa-se que o material apresenta 73,85% de teor de CaO, compatível com o intervalo encontrado na literatura (72,90 a 76,77%). Na mesma tabela apresentam-se também os resultados de FRX outras duas pesquisas. Uma realizada por Consoli et al. (2020a) cuja metodologia de produção foi aplicada nesta pesquisa e outra por Ferraz et al. (2018) que se diferencia de Consoli et al. (2020a) na moagem e peneiramento da casca de ovo antes da calcinação. A pequena variação nos resultados indica a qualidade do processo de fabricação da ESL. Na Tabela 4.4 apresentam-se algumas propriedades físicas de interesse da ESL produzida. Na Figura 4.7 apresenta-se o difratograma da ESL que indica a presença de portlandita e calcita. Apresentam-se também os resultados de DRX obtidos por Consoli et al. (2020a), e Ferraz et al. (2018) que indicam que as mesmas fases mineralógicas foram encontradas. Os resultados de FTIR estão apresentados na Figura 4.8 mostram a banda característica da portlandita em torno de 3640 cm^{-1} e bandas de grupos de carbonatos em 1400 , 875 e 710 cm^{-1} em acordo o trabalho de Ferraz et al. (2018). Na Figura 4.9(a) apresenta-se o resultado da TGA da ESL onde percebe-se uma forte perda de massa em torno de 450°C que é atribuída à decomposição da portlandita e uma perda menor acima de 575°C atribuída a degradação da calcita. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por Consoli et al. (2020a) (Figura 4.9b). Por fim, na Figura 4.10 tem-se a curva de distribuição granulométrica da RHA.

Tabela 4.3 - Composição química da ESL via FRX

Óxidos	Presente Estudo	(CONSOLI et al., 2020a)	(FERRAZ et al., 2018)
CaO	73,85	72,90	76,77
SiO ₂	-	0,31	0,07
Al ₂ SO ₃	0,17	0,36	0,02
Fe ₂ O ₃	-	0,13	-
K ₂ O	-	-	0,03
TiO ₂	-	-	-
SO ₃	0,10	-	0,18
MgO	0,70	1,17	0,86
MnO	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	0,33
Na ₂ O	-	-	0,10
LOI	25,00	25,14	21,65

Tabela 4.4 - Propriedades físicas da ESL

Propriedade	Presente Estudo	(CONSOLI et al., 2020a)	(FERRAZ et al., 2018)
Massa Específica (g/cm ³)	22	22	21,29
Área Superficial (m ² /kg)	2475 ^a	4800 ^b	1400 ^c
D _m (μm)	5,28	-	-
D ₉₀ (μm)	10,04	-	-
D ₁₀ (μm)	1,59	-	-

a: passante na peneira #325; b: passante na peneira #200; c: passante na peneira #400

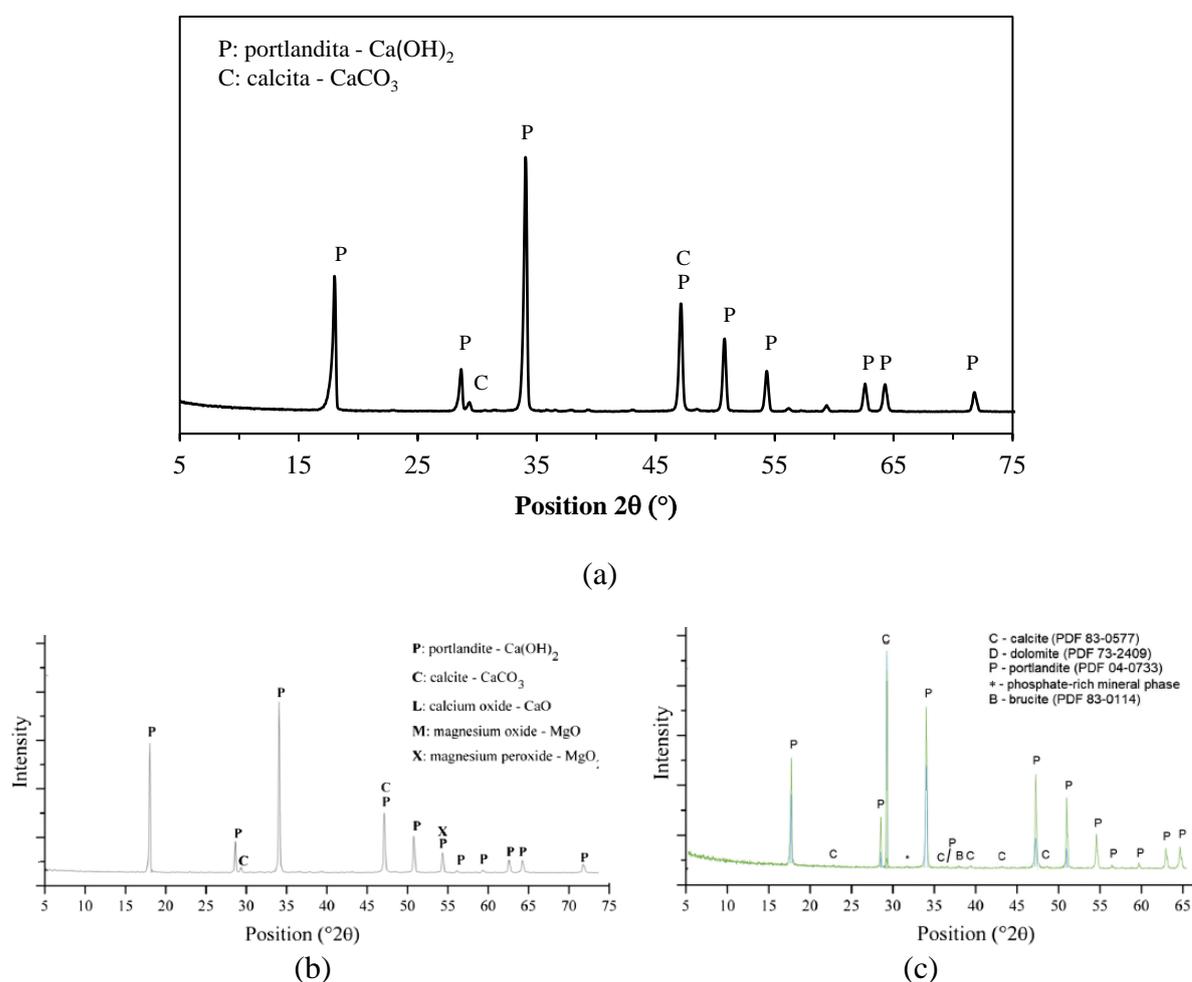


Figura 4.7 - DRX da ESL: a) presente pesquisa; b) (CONSOLI et al., 2020a) e c) (FERRAZ et al., 2018)

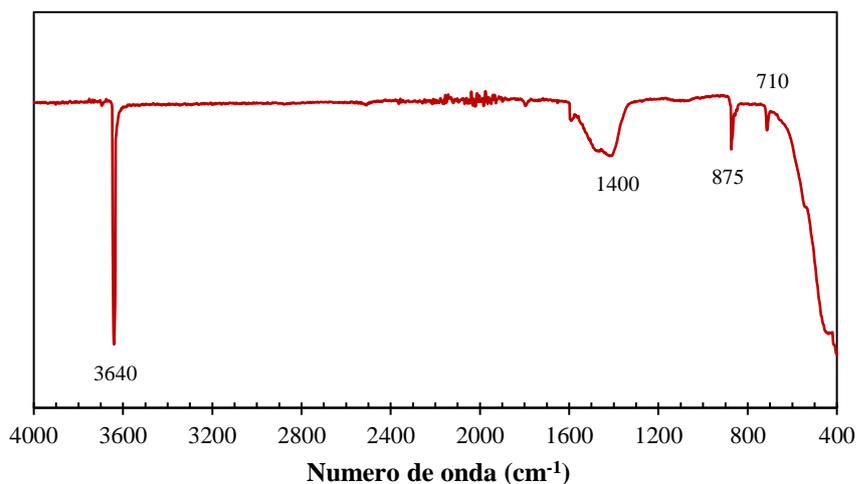


Figura 4.8 - FTIR da ESL

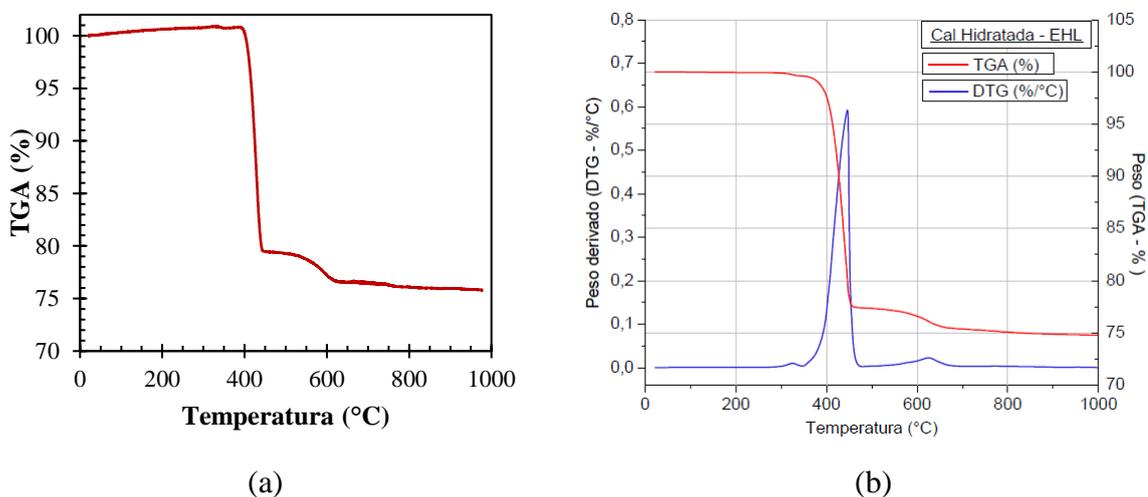


Figura 4.9 - TG e DTG da ESL: a) presente trabalho; b) (CONSOLI et al., 2020a)

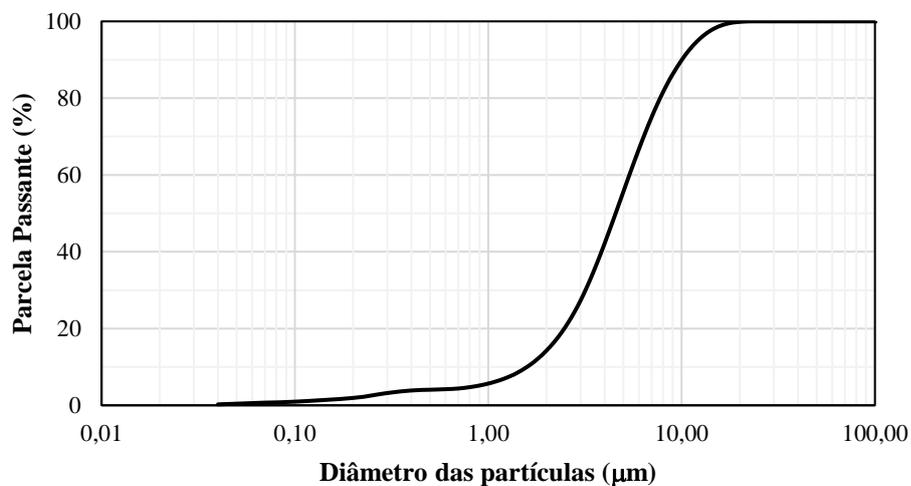


Figura 4.10 - Curva de distribuição granulometria da ESL

4.1.2 Ativadores

4.1.2.1 Hidróxido de sódio

O hidróxido de Sódio (NaOH) utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma empresa de Porto Alegre - RS. O material é constituído de micro pérolas com pureza analítica de 98%. Em sua composição tem-se 77,5% de Na₂O e 22,5% de H₂O. A densidade é de 2,13 g/cm³.

4.1.2.2 Hidróxido de potássio

O hidróxido de potássio (KOH) utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma empresa de Porto Alegre - RS. O material é constituído de micro pérolas com pureza analítica de 85%. Em sua composição tem-se 83,9% de K₂O e 16,1% de H₂O. A densidade é de 2,12 g/cm³.

4.1.3 Água

Água destilada foi utilizada para preparação das misturas e para a hidratação da ESL. Para cura dos corpos de prova e ensaios de durabilidade foi utilizado água da torneira.

4.2 MÉTODOS

A seguir descrevem-se as metodologias de mistura e moldagem, processos de cura e ensaios a que os corpos de prova foram submetidos.

4.2.1 Preparação do ligante

Primeiramente os materiais são pesados nas proporções desejadas indicadas na Tabela 3.4, em uma balança com resolução de 0,01g. Posteriormente são misturados em um recipiente e agitados manualmente até sua homogeneização. Esta mistura é mantida em recipiente hermeticamente fechado até sua utilização.

4.2.2 Preparação das soluções alcalinas

Para a produção das pastas e argamassas optou-se por trabalhar com uma única solução alcalina para cada tipo de ativador (NaOH e KOH) com contração molal de 5 mols/L. Desse modo tem-se uma solução alcalina a 5 mols/L de NaOH e uma solução alcalina a 5 mols/L de KOH. Essas

soluções atingem um teor de álcalis (Na_2O ou K_2O) de 0,131g/g (peso de álcali por peso de solução) para a solução de NaOH e de 0,208g/g para a solução de KOH.

Primeiramente pesam-se os materiais (água destilada e ativador) em uma balança com resolução de 0,01g e posteriormente adiciona-se o ativador à água até dissolvê-lo por completo. A solução deve ficar em repouso por no mínimo 24 horas para garantir que todas as reações exotérmicas entre hidróxido e água tenha ocorrido antes do contato da solução alcalina com os precursores. As soluções foram armazenadas em recipientes plásticos até sua utilização.

4.2.3 Definição das quantidades de solução e de água adicional

Antes produzir as pastas e/ou argamassas deve-se calcular a quantidade de solução alcalina e a quantidade água adicional necessários para atingir os teores de álcalis e as quantidades de água definidos na Tabela 3.4 para cada dosagem utilizando os teores de álcalis presente em cada solução de 5mols/L definidos no item 4.2.2.

Por exemplo, para se produzir 1m^3 da pasta do tratamento 1 da Tabela 3.4 precisa-se de 19,99kg de Na_2O e 305,81kg de água. Para atingir 19,99kg de Na_2O é necessário utilizar 152,60kg de solução ($19,99 \div 0,131$). Desses 152,60kg de solução sabe-se que 19,99kg é o peso de Na_2O . Logo temos 132,61kg de água presentes na solução ($152,60 - 19,99$). Para se atingir 305,81kg de água é necessário adicionar 173,20kg de água ao processo ($305,81 - 132,61$). O mesmo raciocínio deve ser feito para as soluções com KOH utilizando-se o teor de álcalis da solução de KOH.

4.2.4 Misturas dos materiais

Em um recipiente juntam-se todos os materiais necessários nas quantidades determinadas na Tabela 3.4. Mistura-se os materiais manualmente por 3 minutos, tempo suficiente para homogeneização da mistura e em seguida procede-se a moldagem.

4.2.5 Moldagem dos corpos de prova

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 35mm de diâmetro por 35mm de altura (35x35), Figura 4.11a. Foi utilizado um molde tripartido que possibilita a desmoldagem do corpo de prova imediatamente após a moldagem, Figura 4.11b. As moldagens foram realizadas por

compactação estática, onde foi possível medir a carga de prensagem e conseqüentemente a pressão de moldagem dos corpos de prova através de uma célula de carga de 40kN de capacidade, Figura 4.12.



Figura 4.11 - a) Aspecto dos corpos de prova; logo após a moldagem; b) molde tripartido



Figura 4.12 - Moldagem dos corpos de prova por compactação estática

Imediatamente após o processo de moldagem, os corpos de prova foram desmoldados, pesados em uma balança com resolução de 0,01g e suas dimensões foram aferidas com um paquímetro digital com resolução de 0,01mm. Cada corpo de prova foi considerado adequado para os testes se o seu peso e suas dimensões após a moldagem estiverem dentro de $\pm 1\%$ do valor projetado. Após a aferição de peso e dimensões os corpos de prova são colocados em sacos plásticos para se evitar perda (ou ganho) de umidade até serem levados para o tanque de cura.

4.2.6 Cura térmica

Para a cura térmica dos corpos de prova desenvolveu-se o tanque mostrado na Figura 4.13. A cura é realizada com os corpos de prova imersos em água e esta é aquecida por uma resistência elétrica controlada por um termostato digital, que permite ajustar as temperaturas de cura dentro da faixa de interesse. O sensor de temperatura do termostato foi posicionado na metade da altura d'água da caixa. Uma bomba de aquário foi instalada para promover a circulação da água e

garantir uma uniformidade de temperatura da água dentro do tanque. Outros dois sensores de temperatura foram instalados no fundo e no topo do tanque a fim de certificar que a variação de temperatura ao longo da coluna de água está entre $\pm 2^\circ\text{C}$ da temperatura alvo. Por questões de segurança foi instalado um sensor de nível que desliga a resistência elétrica caso o nível de água mínimo dentro do reservatório seja atingido. Para não haver entrada de “água nova” no sistema, os corpos de prova ficam armazenados dentro de sacos plásticos evitando contato direto entre o corpo de prova e a água do tanque. Assim o corpo de prova fica submetido apenas à ação da temperatura.



Figura 4.13 - Tanque de cura térmica

4.2.7 Cura complementar à temperatura ambiente

Após o tempo estabelecido para a cura térmica, os corpos de prova são retirados do tanque de cura térmica e armazenados em outro tanque com água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ onde continuam o processo de cura até atingirem a idade para serem ensaiados. Durante esse processo os corpos de prova são mantidos dentro dos sacos plásticos para evitar entrada de “água nova” no sistema.

4.2.8 Saturação de água

Para se minimizar possíveis efeitos de sucção (CONSOLI; ROSA; SALDANHA, 2011), 48 horas antes dos ensaios, os corpos de prova são retirados dos sacos plásticos e submersos em contato direto com a água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.9 Verificação de estabilidade de dimensões e massa

Após os processos de cura, tanto térmica quanto à temperatura ambiente, os corpos de prova são pesados e medidos para verificação de uma possível perda/ganho de massa e dimensões durante o processo de cura. Os equipamentos utilizados nesta etapa são os mesmos utilizados durante a moldagem.

4.2.10 Ensaio de compressão simples

Os ensaios de compressão simples (UCS) foram realizados em uma prensa automática com anéis dinamométricos de 50 e 100kN, utilizados conforme previsão de resistência do corpo de prova, Figura 4.14. A velocidade de deslocamento da máquina foi de 0,50mm/min (0,15MPa/s).



Figura 4.14 - Ensaio de compressão

A resistência de cada corpo de prova é calculada pela conforma a Equação (4.1):

$$UCS = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot D_m^2} \quad (4.1)$$

Onde:

UCS = Resistência à compressão simples (MPa);

F = Força aplicada ao corpo de prova no instante da ruptura (N);

D_m = diâmetro médio do corpo de prova (mm).

Após a realização dos ensaios de resistência a compressão simples, pequenos fragmentos dos corpos de prova de aproximadamente 10mm foram imersos em acetona de pureza analítica por 48h para paralização das reações de álcali ativação. Em seguida as amostras são secadas em

estufa a uma temperatura de 40°C por 24h. Finalmente as amostras foram armazenadas em sacos hermeticamente vedados para evitar contato com umidade do ar até a execução de ensaios de caracterização microestrutural.

4.2.11 Ensaio de velocidade de pulso ultrassônico

Os ensaios de pulso ultrassônico foram realizados com o equipamento PundiLab(+), onde foram realizadas medições dos tempos de propagação de ondas de compressão (t_L) e de cisalhamento (t_S) nos corpos de prova. Por ser um ensaio não destrutivo, este ensaio foi realizado nos mesmos corpos de prova que foram submetidos aos ensaios de flexão e compressão simples.

Segundo a NBR 8802 (ABNT, 2019) na onda de compressão, ou onda longitudinal, a oscilação das partículas do material ocorre de forma paralela à direção de propagação da onda de perturbação e na onda de cisalhamento, ou onda transversal, a movimentação das partículas ocorre em direção perpendicular à direção de propagação da onda de perturbação. A onda de compressão foi induzida pela vibração de transdutores a uma frequência de 54kHz enquanto a onda de cisalhamento foi induzida a uma frequência de 250kHz. Por meio da relação entre a altura do corpo de prova e o tempo de propagação da onda é possível determinar as velocidades de propagação da onda de compressão (V_L) e da onda cisalhante (V_S).

Considerando a simplificação de que os materiais estudados apresentam meios infinitos, contínuos e isotrópicos a teoria da elasticidade nos permite correlacionar as velocidades de propagação das ondas V_L e V_S com parâmetros elásticos do material, como o módulo de elasticidade do material (E), coeficiente de Poisson (ν) e módulo de elasticidade transversal (G). De acordo com a ASTM E494 (ASTM, 2020a), esses parâmetros podem ser estimados através das Equações (4.2), (4.3) e (4.4), respectivamente:

$$E = \frac{\rho \cdot V_S^2 \cdot (3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_S^2)}{V_L^2 - V_S^2} \quad (4.2)$$

$$\nu = \frac{1 - 2 \cdot \left(\frac{V_S}{V_L}\right)^2}{2 \cdot \left[1 - \left(\frac{V_S}{V_L}\right)^2\right]} \quad (4.3)$$

$$G = \rho \cdot V_S^2 \quad (4.4)$$

Onde:

E = Módulo de elasticidade longitudinal (Pa);

G = Módulo de elasticidade transversal (Pa);

ρ = Densidade aparente do corpo de prova (kg/m^3);

ν = Coeficiente de Poisson;

V_L = Velocidade de propagação da onda longitudinal (m/s);

V_S = Velocidade de propagação da onda transversal (m/s).

4.2.12 Ensaio de absorção de água

Os ensaios absorção de água serão realizados em corpos de prova cilíndricos de 35 mm de diâmetro por 35 mm de altura (os mesmos utilizados para ensaio de resistência mecânica). O ensaio, descrito pela NBR 12118 (ABNT, 2013), consiste determinar a massa do espécime seca em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ até a constância de massa (M_1) e posteriormente submergir os espécimes em água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24h e medir a massa saturada (M_2). A absorção de água é dada pela Equação 4.5:

$$WA = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Onde:

WA = Absorção de água em %;

M_2 = massa do corpo de prova após imersão (g);

M_1 = massa do corpo de prova após processo de cura (g);

4.2.13 Ensaio de caracterização microestrutural

O ensaio para determinação da massa específica real dos grãos dos precursores foi realizado no Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geotecnologia Ambiental (LEGG) do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal de do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo método do frasco de Le Chatelier de acordo com o estabelecido pela NBR 16605 (ABNT, 2017).

Para caracterização mineralógica dos precursores foram realizados ensaios de DRX no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) utilizando o equipamento Bruker D8 Discover (Cu com 1.5418\AA , 40kV,

40mA, 2θ range 5° - 70° , passo 0.05° e velocidade de 1 passo por segundo). As fases cristalinas foram analisadas através do software Panalytical X-Pert High Score.

Para determinação da composição química dos precursores, ensaios de FRX foram realizados no laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) utilizando o equipamento PANalytical Epsilon 3^x. A perda ao fogo foi realizada a 1000°C durante 2h.

Para determinação do tamanho dos grãos dos precursores, foi realizado ensaio de granulometria a laser no Laboratório de Materiais (LM) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) em Criciúma - SC. Foi utilizado um granulômetro a laser Cilas, modelo 1064. As amostras foram previamente diluídas em álcool isopropílico, para evitar possíveis reações e agitadas por 30 minutos.

A superfície específica dos precursores foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e foi realizado no LM-IDT-UNESC utilizando o equipamento *Quantachrome* NOVA 1220e.

Para as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um espectrômetro Varian-660 do Laboratório de Química do Departamento de Química da UFV. Os espectros foram registrados com resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$ em uma faixa de 4000 - 400 cm^{-1} .

Análises termogravimétricas (TG) e a análise térmica diferencial (DTG) foram utilizadas para se conhecer as transformações físico-químicas que os materiais precursores sofrem com a temperatura, bem como as variações de peso. Esse ensaio permite associar um pico de perda de massa a um composto específico. A análise térmica foi realizada usando um instrumento Shimadzu DTG-60H. As amostras foram aquecidas de 25°C a 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em uma atmosfera de N_2 ($\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$). Os ensaios foram realizados no laboratório de Embalagens de alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos testes realizados são apresentados e discutidos a seguir. Cada subitem do capítulo compreende à uma das etapas descritas no capítulo 3.

5.1 ETAPA 2: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DO LIGANTE

A seguir apresentam-se os resultados para etapa 2, conforme descrito no item 3.2.

5.1.1 Resistência à compressão não confinada

A seguir apresentam-se os resultados obtidos para o PCSO definido no item 3.2. Especificamente na Tabela 3.2 encontram-se os parâmetros que foram estudados nesta etapa e os parâmetros que foram mantidos constante.

5.1.1.1 Razão de aspecto dos corpos de prova

Antes de entrar na apresentação dos resultados dos testes, é importante entender como a razão de aspecto do corpo de prova (R), relação entre altura e diâmetro ($R = h/d$), afeta a mecânica de falha de amostras cilíndricas. Em condições usuais de ensaio, o atrito entre os pratos da prensa com os topos do corpo de prova cria tensões de compressão laterais no corpo de prova gerando um estado múltiplo de tensões que aumentam a resistência do material (FUSCO, 2008). Na Figura 5.1 mostra-se a distribuição das tensões laterais para corpos de prova de diferentes razões de aspecto. Com as tensões laterais atuando na compressão, essas regiões podem ser vistas como zonas confinadas (região vermelha na Figura 5.1) onde a resistência do material pode atingir valores superiores aos do material não confinado (SINAIE et al., 2015). Portanto, à medida que a razão de aspecto do corpo de prova diminui, uma porção maior do material fica sob confinamento, o que leva a uma maior resistência e maior ductilidade. A ASTM C42 (2020b) e a NBR 7680 (ABNT, 2015) indicam que os corpos de prova com razão de aspecto 1 apresentam UCS em média 15% superior aos com razão de aspecto 2 e indicam tabelas para correlacionar resultados de corpos de prova cilíndricos com diferentes razões de aspecto. Na Figura 5.2 apresenta-se o modo de ruptura dos corpos de prova da presente pesquisa após ensaio de UCS.

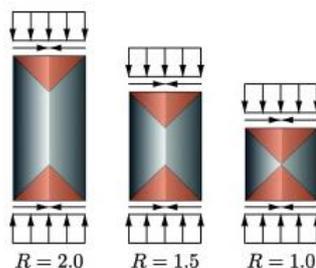


Figura 5.1 - Modo de ruptura e zona confinada em espécimes de diferentes razões de aspecto

Fonte: (SINAIE et al., 2015)



Figura 5.2 - Modo de ruptura dos corpos de prova submetidos a UCS

5.1.1.2 Resultados de resistência à compressão simples

Na Figura 5.3 apresentam-se os resultados de resistência à compressão simples aos 3 dias de idade para cada um dos 25 tratamentos de cada tipo de ativador alcalino estabelecidos no item 3.2. São apresentadas as médias e os desvios obtidos para cada tratamento. Observa-se que para os tratamentos que obtiveram melhores resistências, tratamentos 10, 12, 14, 16, 22 e 25, a diferença de desempenho entre NaOH e KOH é muito pequena, exceção feita ao tratamento 21. Já os tratamentos que apresentaram menores resistências tiveram maior diferença de desempenho entre NaOH e KOH.

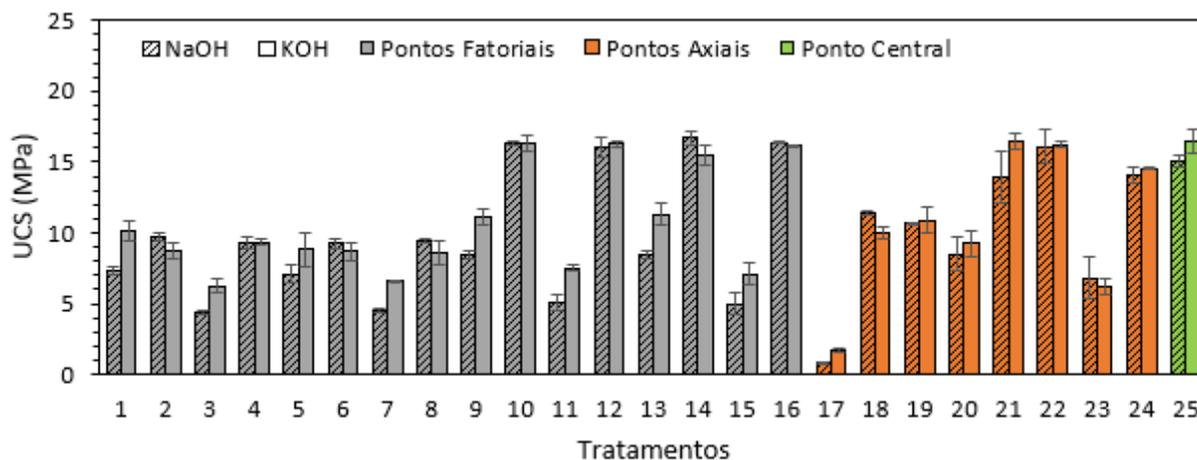


Figura 5.3 - Resistência à compressão dos ligantes álcali-ativados

5.1.1.3 Análise de Variância (ANOVA)

Para determinar a significância estatística de cada fator controlável sobre a variável resposta (UCS), realizou-se uma Análise de Variância (ANOVA) a um nível de significância de 5% ($p = 0,05$), cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.1. Na Figura 5.4 apresenta-se o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

Tabela 5.1 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
<u>Linear</u>	5				
A: ESL/RHA	1	622,48	622,485	1613,27	0,000
B: %Alk	1	46,56	46,558	120,66	0,000
C: W/B _{iv}	1	0,04	0,044	0,11	0,736
D: TEMP	1	389,77	389,773	1010,16	0,000
E: TYPE	1	20,35	20,348	52,73	0,000
<u>Quadrado</u>	4				
A*A	1	698,97	698,967	1811,49	0,000
B*B	1	257,17	257,170	666,50	0,000
C*C	1	0,00	0,001	0,00	0,966
D*D	1	209,34	209,341	542,54	0,000
<u>Interação com 2 Fatores</u>	10				
A*B	1	44,04	44,044	114,15	0,000
A*C	1	0,00	0,002	0,00	0,944
A*D	1	142,97	142,965	370,52	0,000
A*E	1	31,86	31,862	82,58	0,000
B*C	1	0,26	0,260	0,67	0,414
B*D	1	0,70	0,704	1,82	0,180
B*E	1	0,08	0,078	0,20	0,654
C*D	1	0,14	0,138	0,36	0,551
C*E	1	1,46	1,459	3,78	0,055
D*E	1	0,99	0,995	2,58	0,112
<u>Erro</u>	99				
Falta de ajuste	31	15,55	0,502	1,51	0,081
Erro puro	68	22,65	0,333	*	*
<u>Total</u>	119	2325,55			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,621MPa; $R^2 = 98,36\%$; $R^2_{aj} = 98,03\%$

A partir dos resultados da ANOVA apresentados na Tabela 5.1 pode-se observar que os efeitos principais relação entre precursores (ESL/RHA), teor de álcalis (%Alk), temperatura de cura (TEMP) e tipo de ativador alcalino (TYPE) bem como as interações entre ESL/RHA - TEMP, ESL/RHA - %Alk e ESL/RHA - TYPE têm um efeito significativo sobre a resistência a compressão simples. Também é possível comprovar o efeito não linear (curvatura) da variável resposta através da significância estatística dos efeitos quadráticos nos parâmetros ESL/RHA, %Alk e TEMP. O único parâmetro que não teve significância estatística na resistência à compressão foi a relação água-ligante (W/B_{iv}) bem como suas interações.

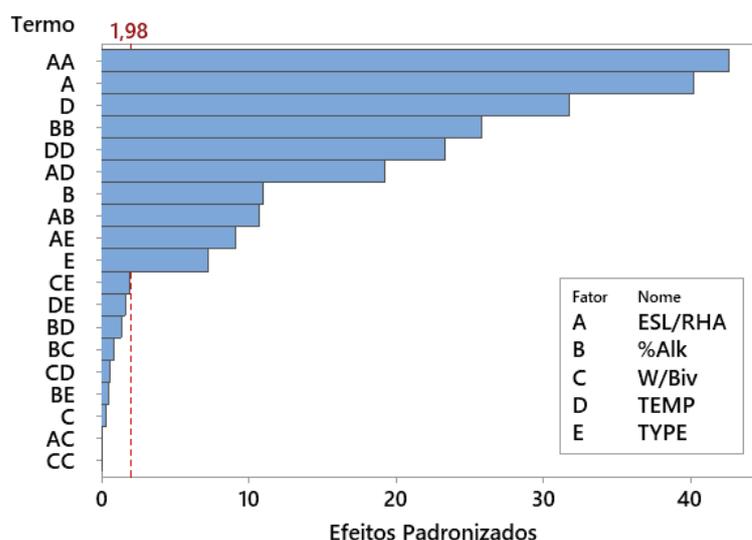


Figura 5.4 - Diagrama de Pareto para UCS dos ligantes álcali ativadas

Na Figura 5.5, onde apresentam-se os efeitos principais para os fatores, é possível observar graficamente o efeito quadrático sobre ESL/RHA, %Alk e TEMP, bem como observar que W/B_{iv} não tem influência significativa sobre a resistência a compressão e que os ligantes ativados por KOH apresentaram um desempenho ligeiramente superior aos ativados por NaOH.

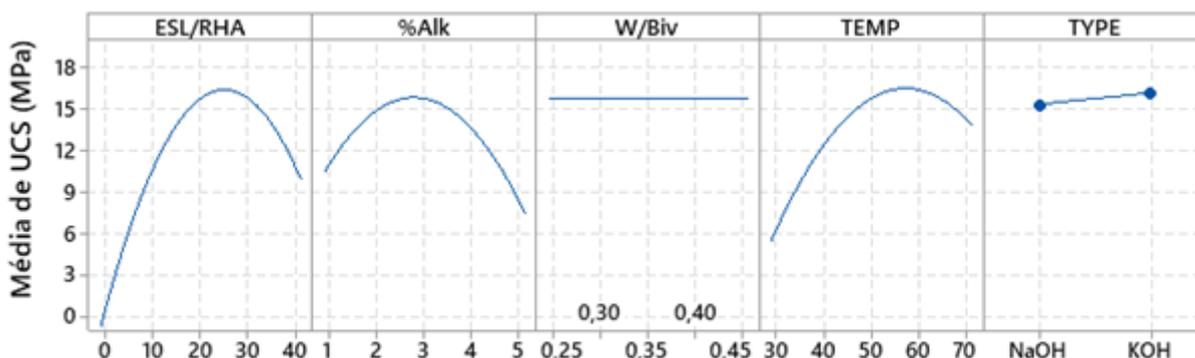


Figura 5.5 - Gráficos de efeitos principais na UCS dos ligantes álcali ativadas

Na Figura 5.6 apresentam-se os efeitos de interação entre os fatores controláveis que a ANOVA mostrou serem significativos sobre a UCS, onde percebe-se a interação entre ESL/RHA e TEMP na Figura 5.6a, ESL/RHA e %Alk na Figura 5.6b e ESL/RHA e TYPE na Figura 5.6c.

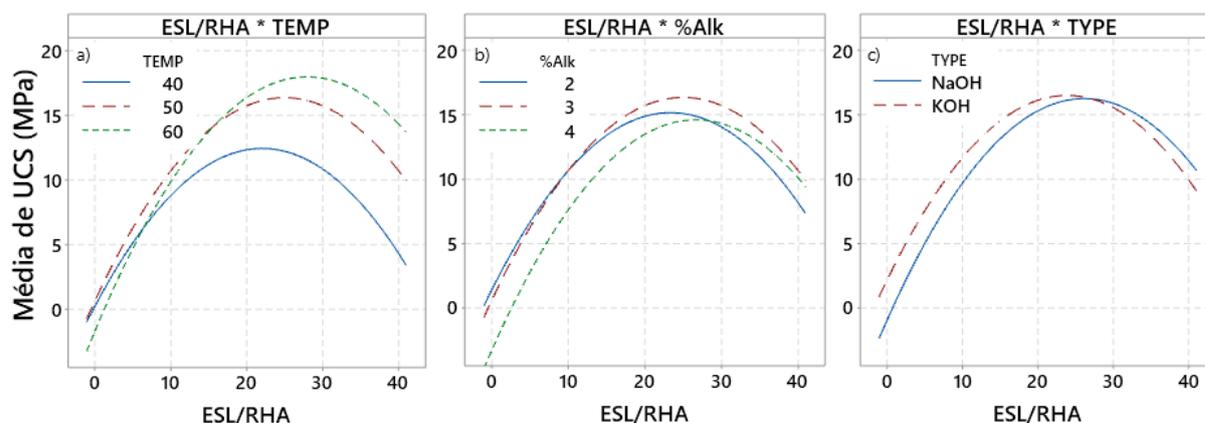


Figura 5.6 - Gráficos de efeitos de interação entre fatores na UCS dos ligantes álcali ativados

Na interação entre ESL/RHA e TEMP, Figura 5.6a, observa-se que para níveis da relação ESL/RHA inferiores a 10% (baixo teor de cálcio), a temperatura de cura teve pouca influência no desenvolvimento da UCS, dada a pequena diferença de resistência entre os espécimes curados a 40, 50 e 60°C. Já em níveis mais altos do parâmetro ESL/RHA (> 20%), observa-se que a temperatura de cura passa a exercer maior influência sobre a resistência. Maiores temperaturas de cura conduziram à maiores resistências. Nesses níveis de cálcio, espera-se a formação do gel C-S-H como principal produto de reação. Uma outra observação importante é que o comportamento dos ligantes produzidos com 20 e 30% na relação ESL/RHA tem comportamento muito semelhante para as todas temperaturas de cura avaliadas.

Já na interação entre a relação entre ESL/RHA e %Alk, Figura 5.6b, observa-se um efeito oposto ao da interação anterior. O teor de álcalis tem maior influência para baixos valores na relação entre precursores e diminui a influência quando a relação entre precursores é alta. Aqui cabe também mesma observação da interação ESL/RHA e TEMP, pois observa-se que o comportamento dos ligantes produzidos com relação ESL/RHA de 20 e 30% apresentam um comportamento muito próximo para todos os teores de álcalis avaliados.

Por fim, na interação entre a relação entre ESL/RHA e TYPE, Figura 5.6c, observa-se uma maior influência do tipo de ativador quando a relação entre precursores é baixa (baixo teor de cálcio). Assim como nas interações anteriores, aqui também se observa um comportamento semelhante dos ligantes produzidos com relação ESL/RHA de 20 e 30%, tanto as ativadas por

NaOH, quanto as ativadas por KOH. Próximo ao ponto ótimo, observa-se uma convergência na UCS dos ligantes ativadas por ambos ativadores. Já para $ESL/RHA > 30\%$ o NaOH mostrou-se mais eficiente.

5.1.1.4 Modelo de regressão e superfícies de resposta para UCS

Mediante o auxílio de um software de análise estatística foi possível determinar um modelo de regressão ajustado aos resultados experimentais para predizer o valor da resistência à compressão simples dentro dos intervalos de investigação das variáveis controladas. Os modelos matemáticos para o ligante ativado por NaOH e o ligante ativado por KOH são apresentados nas Equações (5.1) e (5.2) respectivamente, onde A corresponde à relação entre precursores (ESL/RHA), B ao teor de álcalis (% Alk) e D à temperatura de cura. Os parâmetros que não são significativos na ANOVA foram excluídos das equações de regressão. Essas equações utilizam os níveis codificados de cada parâmetro controlável, com o domínio de cada parâmetro variando entre -2 e +2 (ver Tabela 3.3 onde foi apresentado a relação entre os níveis reais e codificados para cada fator controlável).

$$UCS_{NaOH}(MPa) = 15,30 + 3,12A - 0,70B + 2,01D - 2,52AA - 1,53BB - 1,38DD + 0,83AB + 1,49AD \quad (5.1)$$

$$UCS_{KOH}(MPa) = 16,12 + 1,97A - 0,70B + 2,12D - 2,52AA - 1,53BB - 1,38DD + 0,83AB + 1,49AD \quad (5.2)$$

O modelo proposto apresenta R^2_{aj} de 98,03% o que indica que o modelo de segunda ordem proposto se ajusta a um alto percentual de respostas obtidas experimentalmente. Aliado a isso, o fato da falta de ajuste do modelo ser não-significativa, evidenciado na Tabela 5.1 com valor $p > 0,05$, nos permite inferir que os modelos de regressão propostos descrevem adequadamente o comportamento do ligante em termos de resistência à compressão simples, dentro dos intervalos de investigação estabelecidos para cada fator controlável.

As superfícies de resposta e os gráficos de contorno gerados a partir dos modelos de regressão para UCS são mostrados na Figura 5.7, para os ligantes ativados por NaOH, e na Figura 5.8, para os ligantes ativados por KOH. Os gráficos são construídos variando todos os possíveis pares de fatores dentro do intervalo experimental, mantendo os outros fatores em seu valor central (SUN et al., 2017).

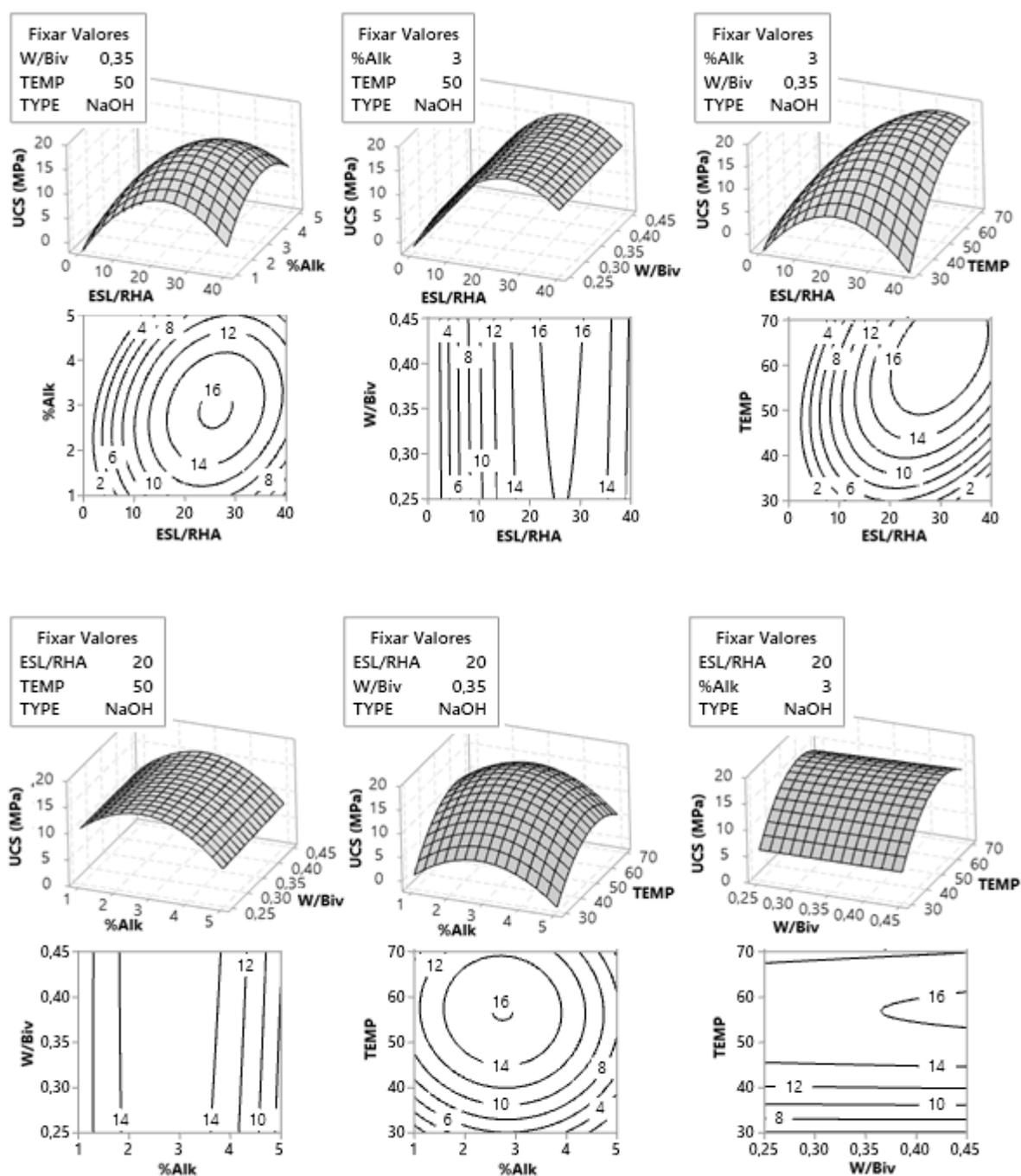


Figura 5.7 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para UCS dos ligantes ativadas por NaOH

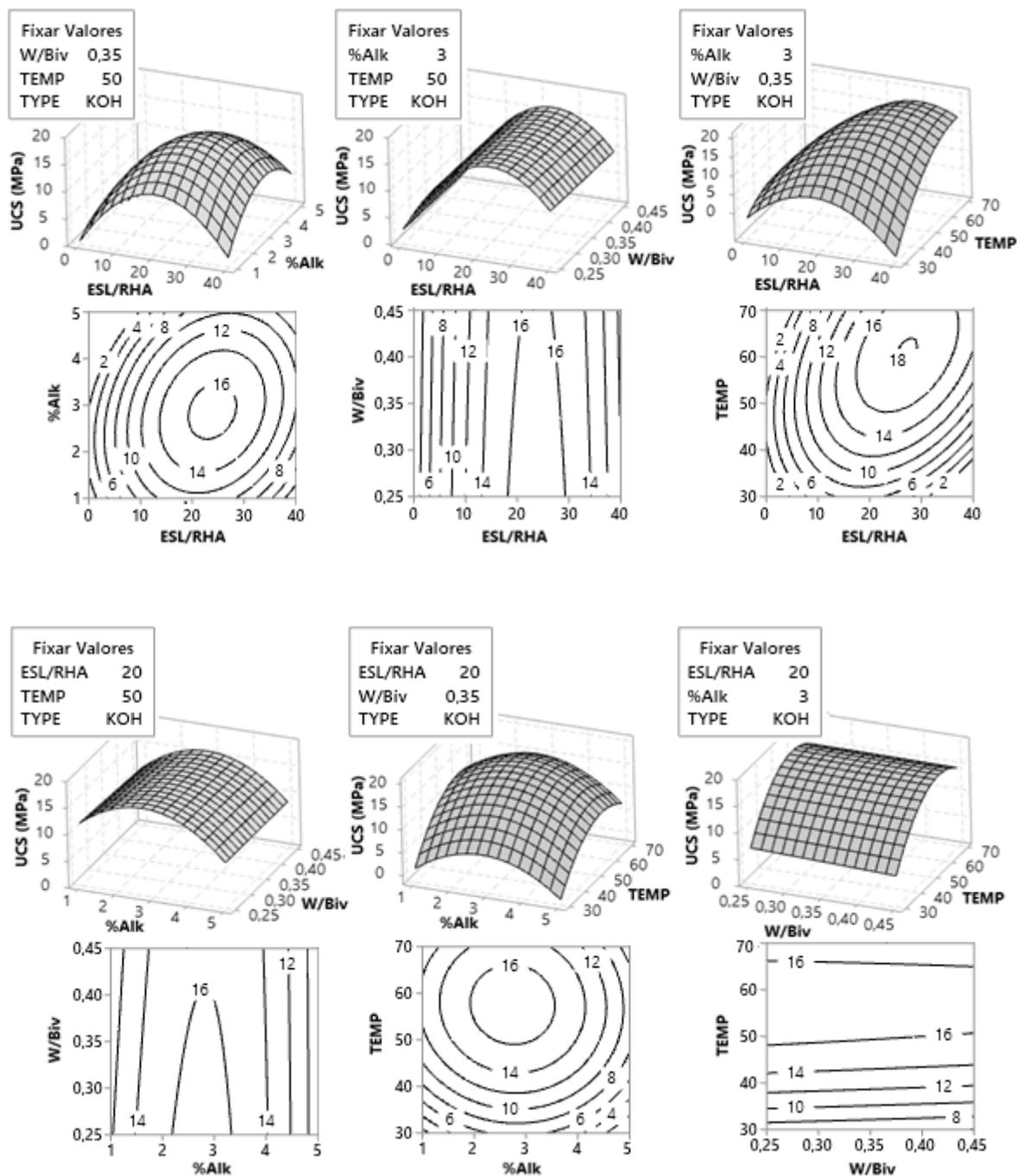


Figura 5.8 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para UCS dos ligantes ativadas por KOH

5.1.1.5 Verificação da adequação do modelo de regressão

Segundo Montgomery (2017), a adequação do ajuste deve ser verificada através da análise dos resíduos, que são a diferença entre o valor observado no experimento e os valores previstos pela equação de regressão. Deve ser verificado a hipótese de normalidade do resíduo, a hipótese de

homogeneidade da variância do resíduo e a hipótese de independência dos resíduos. Na Figura 5.9 estão apresentados os diagramas de resíduos.

A suposição de normalidade pode ser verificada pelo gráfico de probabilidade normal para os resíduos (Figura 5.9a), onde se observa que a normalidade é satisfeita, uma vez que os pontos estão acoplados à linha de normalidade. Isso pode ser confirmado pelo histograma de frequência dos resíduos (Figura 5.9b).

A suposição de homogeneidade (variância constante) é verificada através do diagrama de resíduos versus valor ajustado (Figura 5.9c). Observa-se que os diferentes pontos estão localizados de forma aleatória dentro de uma faixa horizontal, sem seguir um determinado padrão, o que garante a homogeneidade das variâncias dos diferentes tratamentos.

Por fim, o pressuposto de independência é verificado através do gráfico de ordem de realização dos testes versus resíduos (Figura 5.9d), onde pode-se constatar a inexistência de uma tendência, concluindo-se, então, que as análises são independentes.

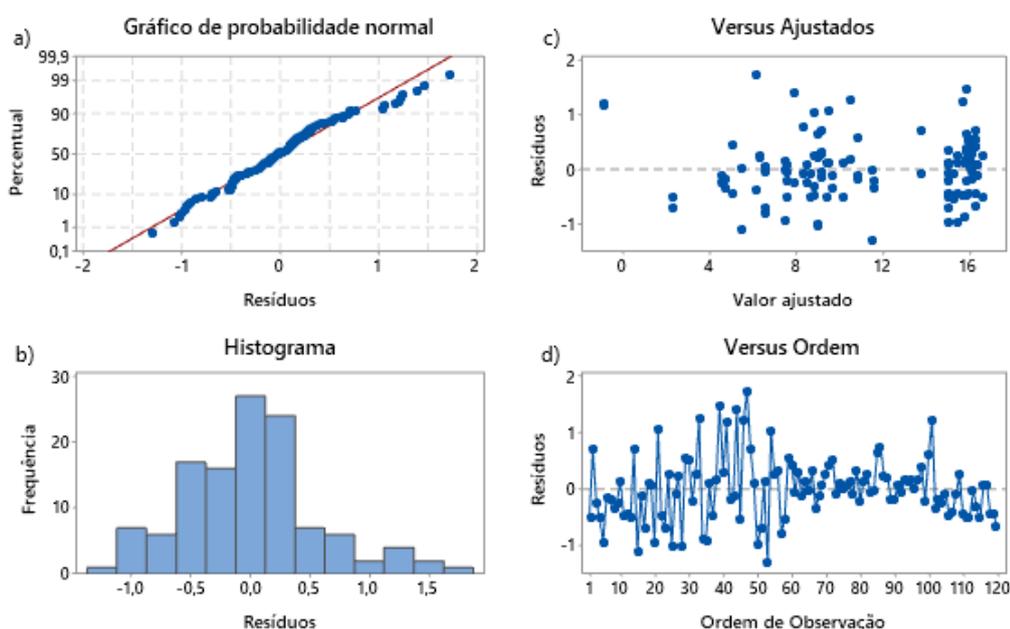


Figura 5.9 - Diagramas de resíduos de UCS para os ligantes álcali-ativados

5.1.1.6 Definição da dosagem ótima

A forma convexa das curvaturas dos efeitos de ESL/RHA, %Alk e TEMP apresentadas na Figura 5.5 e as curvas apresentadas nas superfícies de resposta expostas nas Figuras 5.7 e 5.8 indicam uma tendência desses parâmetros apresentarem um valor ótimo de seus teores que

maximizam a resistência a compressão. Uma técnica de otimização numérica usando funções de desejabilidade (d_j), foi utilizada para otimizar do modelo de regressão para obtenção dos teores dos fatores controláveis que maximizam a resistência. A faixa de valores de uma função de desejabilidade é $0 \leq d_j \leq 1$, onde 0 representa um valor de resposta totalmente indesejável e 1 mostra um valor de resposta totalmente desejável ou ideal (MONTGOMERY, 2017).

Nas Figuras 5.10 e 5.11 são apresentados os gráficos de otimização com os teores dos fatores controláveis que maximizam a resistência a compressão simples do ligante. Os resultados da otimização estão sintetizados na Tabela 5.2. Observa-se que para as dosagens ótimas, a diferença de resistência entre os ligantes ativados com NaOH e KOH é de apenas 0,5%, indicando não haver diferença significativa entre os ativadores na dosagem ótima, o que já era previsto analisando os gráficos de interação entre fatores, Figura 5.6.

Tabela 5.2 - Otimização da UCS dos ligantes álcali-ativados

TYPE	ESL/RHA	%Alk	W/B _{iv}	TEMP	UCS (MPa)
NaOH	29,89	2,98	0,35	62,32	17,99
KOH	27,47	2,94	0,35	61,92	18,08

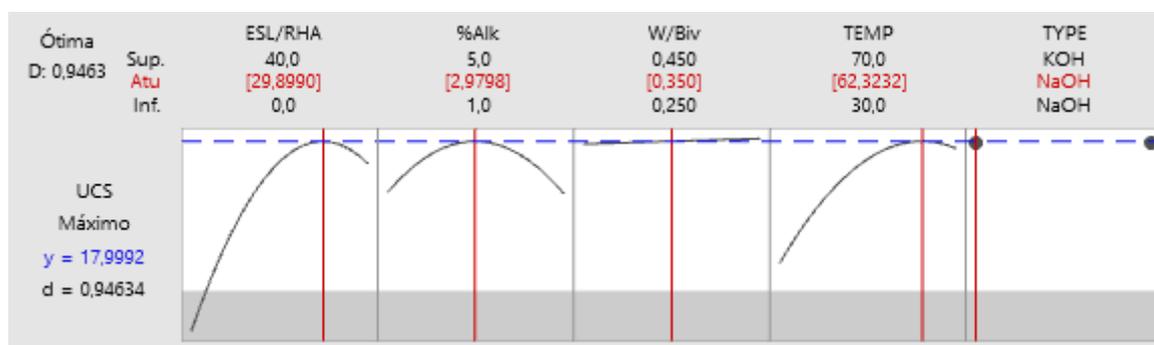


Figura 5.10 - Resultados da otimização dos ligantes ativados por NaOH

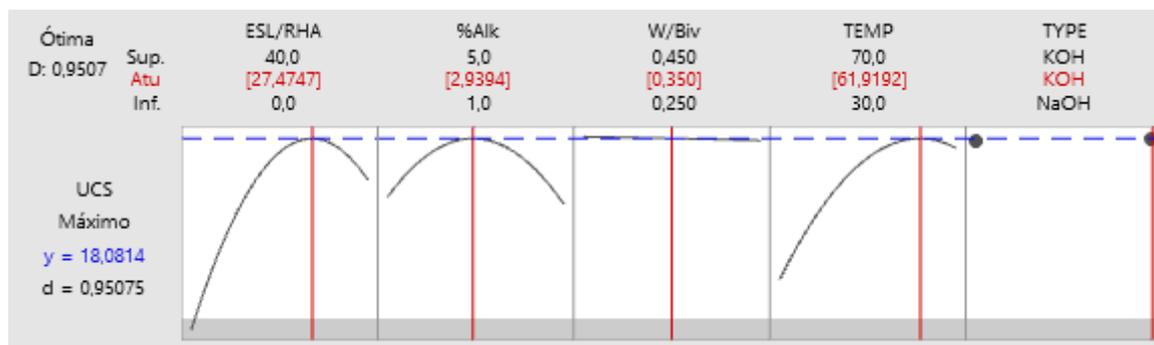


Figura 5.11 - Resultados da otimização dos ligantes ativados por KOH

Valores inteiros foram adotados para definir os níveis ótimos para os parâmetros controláveis, tanto para ligantes de NaOH quanto para ligantes de KOH, conforme mostrado a seguir:

- ✓ ESL/RHA: 30
- ✓ %Alk: 3%
- ✓ W/B_{iv}: 0,35
- ✓ TEMP: 60°C

Esses teores levam a uma resistência de 17,92 MPa para os ligantes ativados por NaOH e 17,80 MPa para os ativados por KOH. Isso representa um desvio de -0,4% para NaOH e de -1,5% para KOH em relação aos valores ótimos.

5.1.2 Módulo de elasticidade inicial

5.1.2.1 Resultados de módulo de elasticidade inicial

Na Figura 5.12 apresentam-se os resultados do módulo de elasticidade inicial, obtidos através do ensaio de pulso ultrassônico e utilizando as equações (4.2), (4.3) e (4.4), para cada um dos 25 tratamentos de cada tipo de ativador alcalino estabelecidos no item 3.2. Observa-se que o maior valor módulo de elasticidade obtido foi da ordem de 6 GPa. Dosagens com melhor desempenho apresentam menor diferença entre NaOH e KOH. Já as dosagens com pior desempenho apresentam maior diferença entre os ativadores.

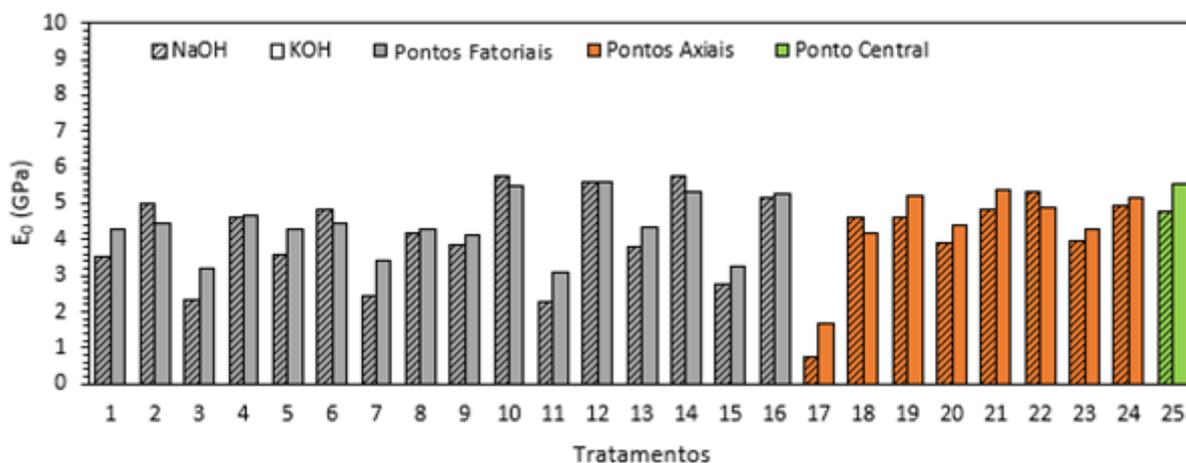


Figura 5.12 - Módulo de elasticidade inicial dos ligantes álcali-ativados

5.1.2.2 Análise de variância (ANOVA)

Para determinar a significância estatística de cada fator controlável na variável resposta (E_0), realizou-se uma Análise de Variância (ANOVA) a um nível de significância de 5% ($p = 0,05$), cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.3. Na Figura 5.13 apresenta-se o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

Tabela 5.3 - Tabela ANOVA para E_0 dos ligantes álcali-ativados

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
<u>Linear</u>	5				
A: ESL/RHA	1	31,2346	31,2346	708,91	0,000
B: %Alk	1	3,8810	3,8810	88,08	0,000
C: W/B _{iv}	1	0,0154	0,0154	0,35	0,557
D: TEMP	1	2,8128	2,8128	63,84	0,000
E: TYPE	1	1,9357	1,9357	43,93	0,000
<u>Quadrado</u>	4				
A*A	1	19,3594	19,3594	439,39	0,000
B*B	1	1,3667	1,3667	31,02	0,000
C*C	1	0,0125	0,0125	0,28	0,598
D*D	1	1,1281	1,1281	25,60	0,000
<u>Interação com 2 Fatores</u>	10				
A*B	1	1,7146	1,7146	38,92	0,000
A*C	1	0,3159	0,3159	7,17	0,011
A*D	1	1,4427	1,4427	32,75	0,000
A*E	1	1,8539	1,8539	42,08	0,000
B*C	1	0,0060	0,0060	0,14	0,714
B*D	1	0,0010	0,0010	0,02	0,883
B*E	1	0,1312	0,1312	2,98	0,092
C*D	1	0,0050	0,0050	0,11	0,738
C*E	1	0,0753	0,0753	1,71	0,199
D*E	1	0,0339	0,0339	0,77	0,386
<u>Erro</u>	39				
Falta de ajuste	31	1,5416	0,0497	2,25	0,115
Erro puro	8	0,1767	0,0221	*	*
<u>Total</u>	59	67,4283			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,21 GPa; $R^2 = 97,45\%$; $R^2_{aj} = 96,14\%$

A partir da análise da tabela ANOVA (Tabela 5.3), dos gráficos de efeitos principais (Figura 5.14) e do gráfico de interações (Figura 5.15) observa-se um comportamento para a rigidez muito similar ao comportamento de resistência a compressão. Isso nos permite concluir que a relação entre precursores (ESL/RHA), o teor de álcalis (%Alk), a temperatura de cura (TEMP) e tipo de ativador alcalino (TYPE) afetam tanto a rigidez quanto a resistência do ligante. Percebe-se também que a relação água - ligante (W/B_{iv}), dentro da faixa estudada, também não influencia na rigidez do ligante, assim como não influenciou na resistência a compressão. Para rigidez também foi possível identificar um comportamento não linear nos mesmos fatores que apresentaram tal comportamento na resistência à compressão, quais sejam: ESL/RHA, %Alk e TEMP.

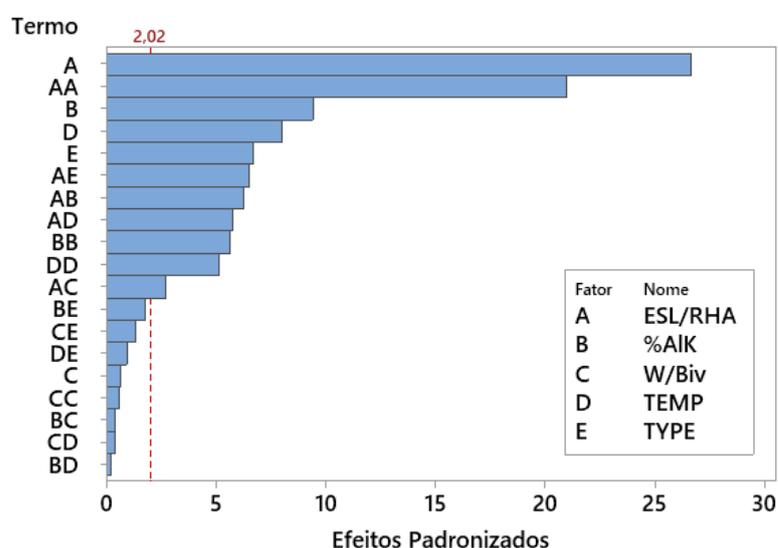


Figura 5.13 - Diagrama de Pareto para E_0 dos ligantes álcali-ativados

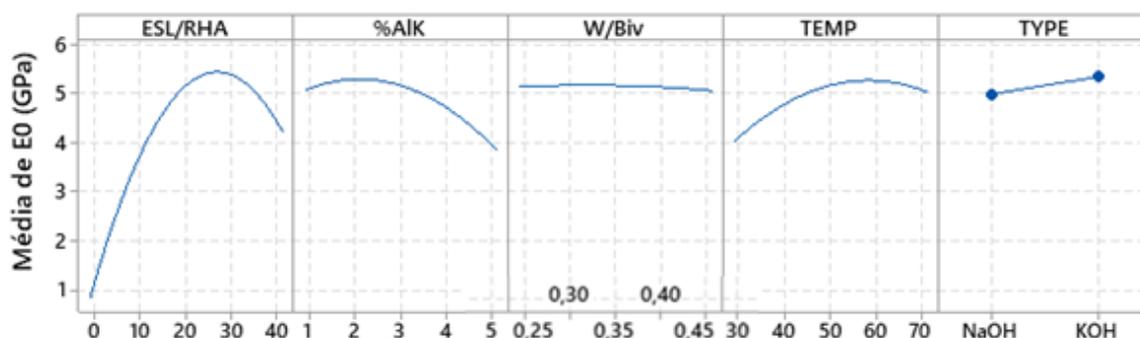


Figura 5.14 - Gráficos de efeitos principais no E_0 dos ligantes álcali-ativados

Assim como ocorreu para a resistência, os ligantes com relação ESL/RHA entre 20 e 30% ($Ca/Si = 0,21$ e $0,35$) também apresentaram melhor desempenho em termos rigidez. Os ligantes

produzidos com baixo teor de cálcio (relação ESL/RHA <10%) também apresentam rigidez inferiores aos com relação intermediária.

Os ligantes ativados com menor teor de álcalis apresentaram maiores performances em termos de rigidez. Segundo Lei, Law e Yang (2021), altas concentrações de íons hidroxila (OH⁻) resultam em uma menor dissolução do Ca(OH)₂ o que prejudica a formação do gel C-S-H, diminuindo a rigidez do material.

A relação W/B_{iv} não apresentou significância estatística nos resultados de E₀ do ligante, tal qual ocorrido com a UCS. Como trabalhou-se com baixas relações água-sólidos (inferiores à saturação) e moldagem sob prensagem, a quantidade de água não alterou a porosidade na matriz, não interferindo, portanto, na rigidez.

Por fim os ligantes ativados por KOH tiveram uma média de rigidez superior aos ativados por NaOH, provavelmente devido à maior homogeneidade dos ligantes ativados por KOH, tal qual ocorrido com a UCS.

Na Figura 5.15 apresentam-se os efeitos de interação entre os fatores controláveis que a ANOVA mostrou serem significativos sobre o E₀, onde percebe-se a interação entre a relação entre ESL/RHA e TYPE na Figura 5.15a, ESL/RHA e %Alk na Figura 5.15b e ESL/RHA e TEMP na Figura 5.15c.

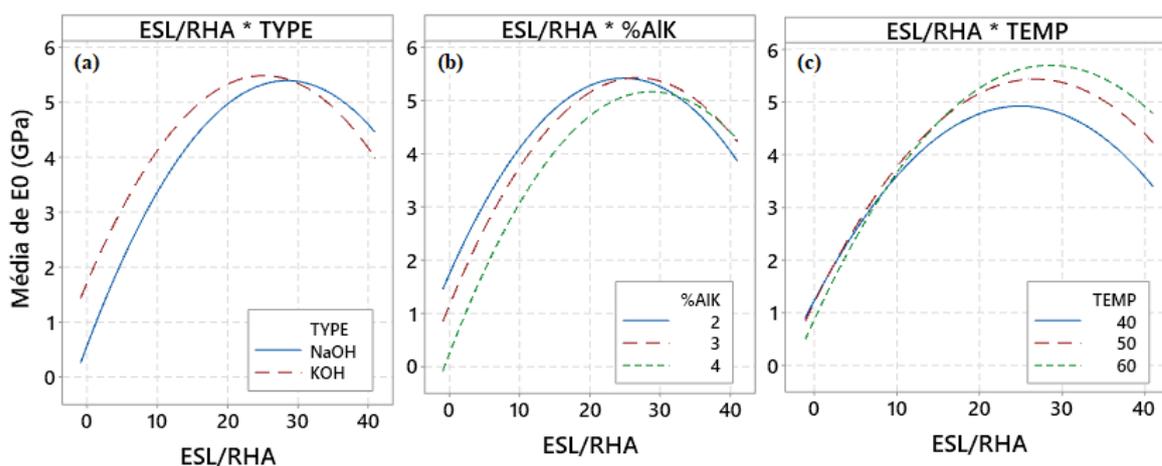


Figura 5.15 - Gráficos de efeitos de interação entre fatores no E₀ dos ligantes álcali-ativados

A interação entre ESL/RHA e TYPE, Figura 5.15a, foi a mais significativa das interações, muito embora o nível de significância entre as interações tenha sido na mesma ordem de grandeza.

Observa-se uma maior influência do tipo de ativador quando ESL/RHA é baixo (baixo teor de cálcio), tal como ocorrido no comportamento da UCS.

Na interação entre ESL/RHA e % Alk, Figura 5.15b, tal como ocorrido na UCS, teor de álcalis tem maior influência para baixos valores de ESL/RHA e pouca influência quando a relação entre precursores é alta.

Na interação entre a relação ESL/RHA e TEMP, Figura 5.15c, para níveis de ESL/RHA inferiores a 10% (baixo teor de cálcio), a temperatura de cura teve pouca influência no desenvolvimento da rigidez. Nos ligantes com níveis mais altos de ESL/RHA (> 20%) a temperatura de cura passa a exercer maior influência sobre a rigidez. Esse comportamento é análogo ao ocorrido com a UCS.

5.1.2.3 Modelo de regressão e superfícies de resposta para E_0

Mediante o auxílio de um software de análise estatística foi possível determinar um modelo de regressão ajustado aos dados experimentais para prever o valor do módulo de elasticidade dentro dos intervalos de investigação das variáveis controladas. Com as equações (5.3) e (5.4) pode se prever os valores do módulo de elasticidade longitudinal, em GPa, para os ligantes ativados por NaOH e KOH respectivamente, onde A corresponde à relação entre precursores (ESL/RHA), B ao teor de álcalis (% Alk) e D à temperatura de cura. Os parâmetros que não são significativos estatisticamente foram excluídos das equações de regressão. Essas equações utilizam os níveis codificados de cada fator controlável, sendo o domínio de cada fator variando entre -2 e +2. Na Tabela 3.3 foi apresentado a relação entre valores reais e valores codificados para cada parâmetro controlável.

$$E_{0-NaOH}(GPa) = 4,95 + 1,00A - 0,28B + 0,24D - 0,59AA - 0,16BB - 0,14DD + 0,23AB + 0,21AD \quad (5.3)$$

$$E_{0-KOH}(GPa) = 5,31 + 0,61A - 0,28B + 0,24D - 0,59AA - 0,16BB - 0,14DD + 0,23AB + 0,21AD \quad (5.4)$$

O R^2_{aj} para os modelos propostos foi de 95,79% o que indica que esses se ajustam a um alto percentual de respostas obtidas experimentalmente. Aliado a isso, o fato da falta de ajuste do modelo ser não-significativa, evidenciado na Tabela 5.3 com valor $p > 0,05$, nos permite concluir que os modelos de regressão propostos descrevem adequadamente o comportamento

do ligante em termos de E_0 , dentro dos intervalos de investigação de cada parâmetro controlável.

As superfícies de resposta e os gráficos de contorno gerados a partir dos modelos de regressão para E_0 são mostrados na Figura 5.16 para NaOH e na Figura 5.17 para KOH. Foi adotado o nível central nos fatores fixos de cada superfície de resposta.

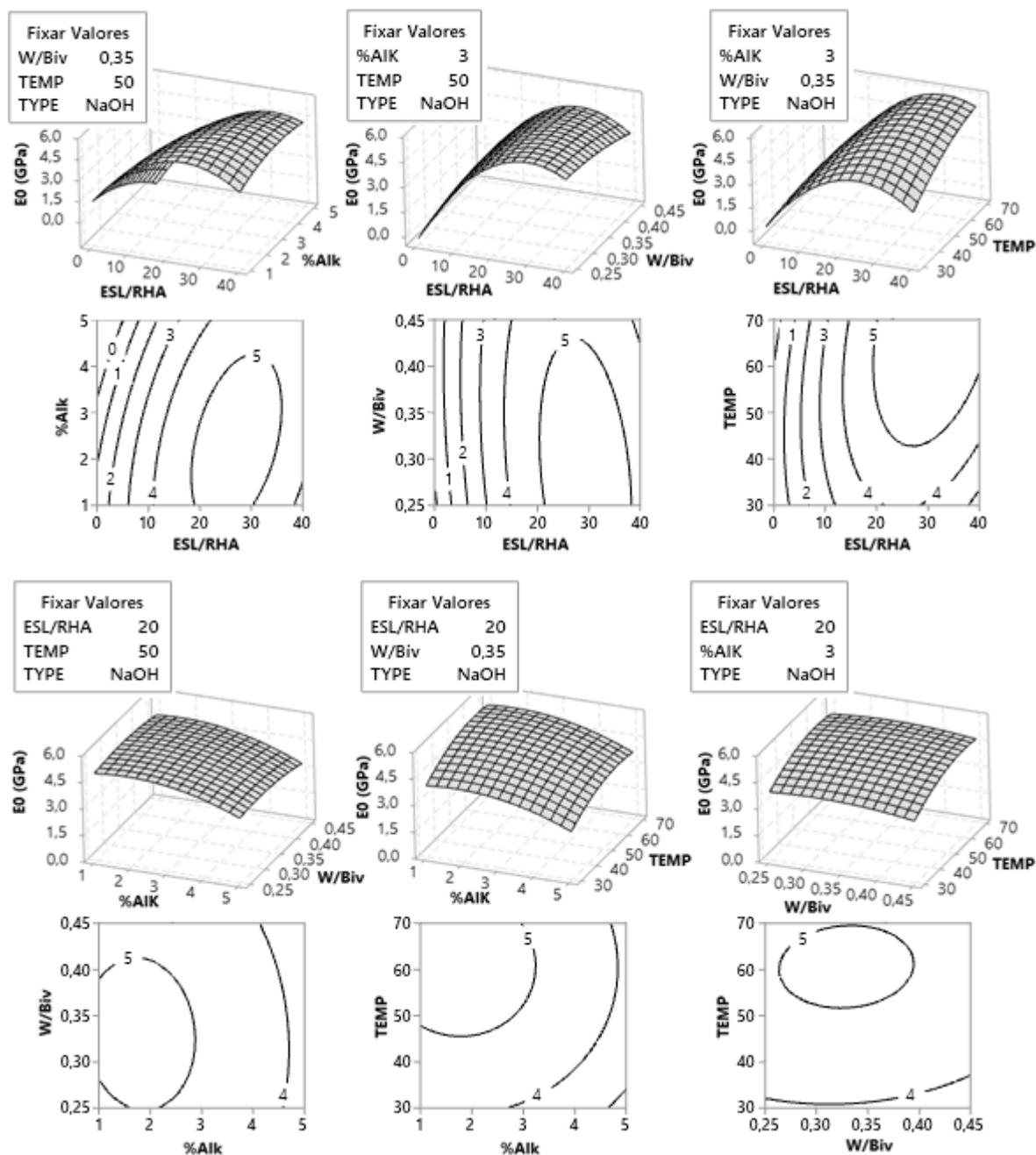


Figura 5.16 - Superfícies de resposta e gráficos de contorno para E_0 dos ligantes ativados por NaOH

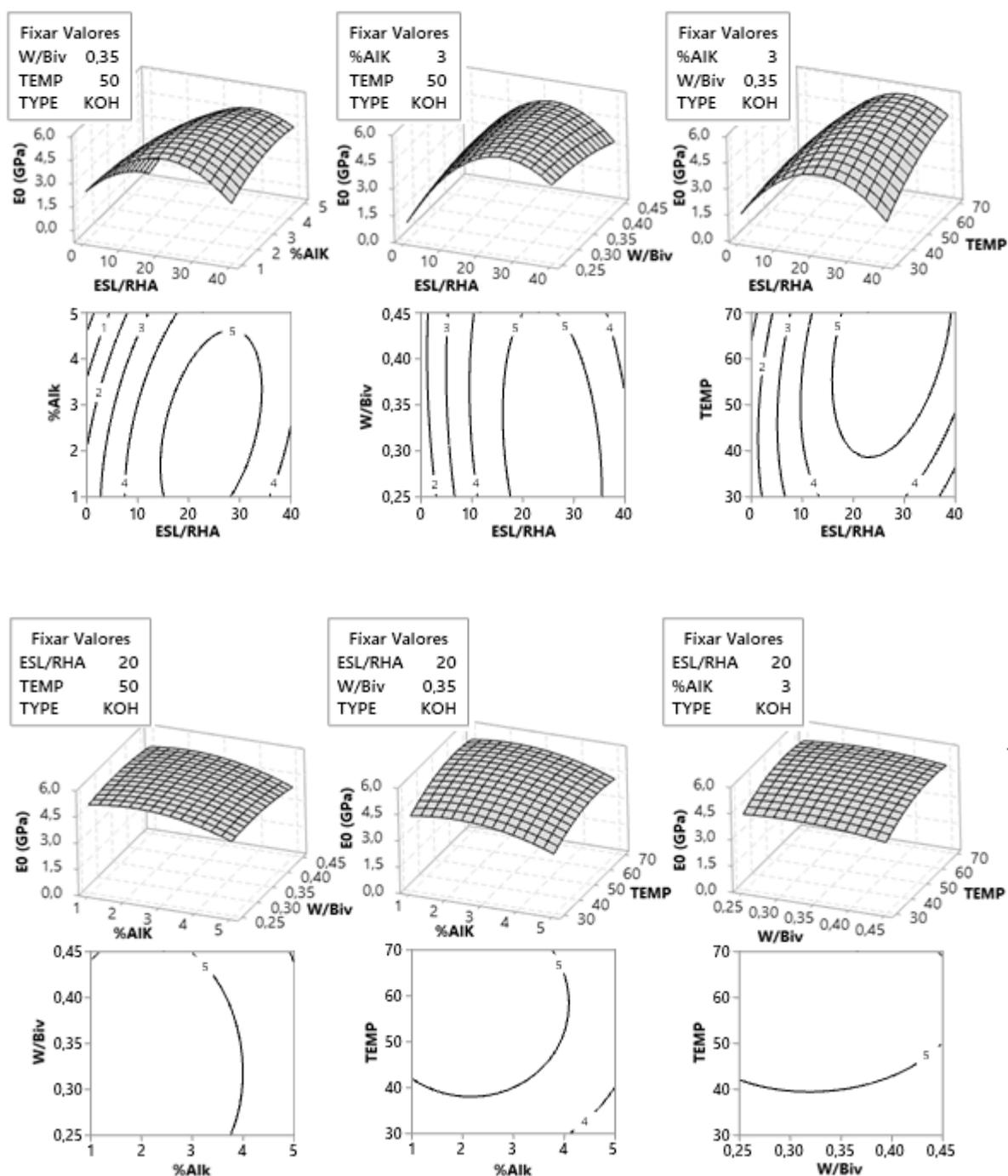


Figura 5.17 - Superfícies de resposta para E_0 dos ligantes ativados por KOH

5.1.2.4 Verificação da adequação do modelo de regressão

Na Figura 5.18 apresentam-se os diagramas de resíduos. A suposição de normalidade pode ser verificada pelo gráfico de probabilidade normal para os resíduos (Figura 5.18a), onde se observa que a normalidade é atendida de forma satisfatória, uma vez que os pontos estão acoplados à linha de normalidade. Isso pode ser confirmado pelo histograma de frequência dos resíduos (Figura 5.18b). A suposição de homogeneidade (variância constante) é verificada

através do diagrama de resíduos versus valor ajustado (Figura 5.18c). Observa-se que os diferentes pontos estão localizados de forma aleatória dentro de uma faixa horizontal, sem seguir um determinado padrão, o que garante a homogeneidade das variâncias dos diferentes tratamentos. Por fim, o pressuposto de independência é verificado através do gráfico de ordem de realização dos testes versus resíduos (Figura 5.18d), onde pode-se constatar a inexistência de uma tendência, concluindo-se, então, que as análises são independentes.

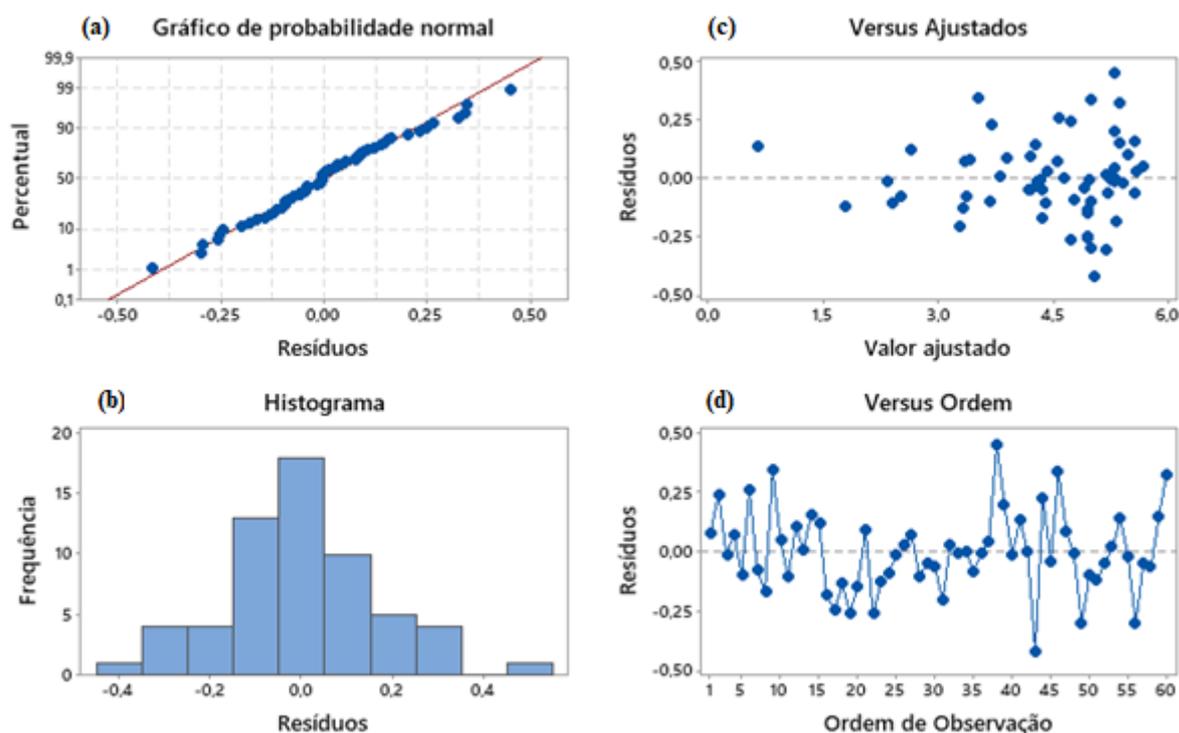


Figura 5.18 - Diagramas de resíduos do E_0 para dos ligantes álcali-ativados

5.1.3 Relação entre E_0 e UCS

Na Figura 5.19 apresenta-se uma curva que correlaciona a resistência à compressão ao módulo de elasticidade inicial dos ligantes estudados (E_0 x UCS). Uma boa correlação entre E_0 e UCS foi evidenciada através de uma equação exponencial com $R^2 = 0,88$, Equação (5.5), onde E_0 é dado em GPa e UCS em MPa. Essa equação tem comportamento semelhante à Equação (5.6) que é apresentada no item 8.2.8 da NBR 6118 (ABNT, 2014) válida para concretos com f_{ck} entre 20 MPa e 50 MPa e à Equação (5.7) que é apresentada no item 19.2.2.1 do ACI 318 (ACI, 2014), válido para concretos com densidades aparente (w_c) entre 1440 e 2560 kg/m³.

$$E_0(\text{GPa}) = 1,34\sqrt{\text{UCS}} \quad (5.5)$$

$$E_0(\text{GPa}) = 5,6\sqrt{\text{UCS}} \quad (5.6)$$

$$E_0(\text{GPa}) = w_c^{1,5}\sqrt{\text{UCS}} \quad (5.7)$$

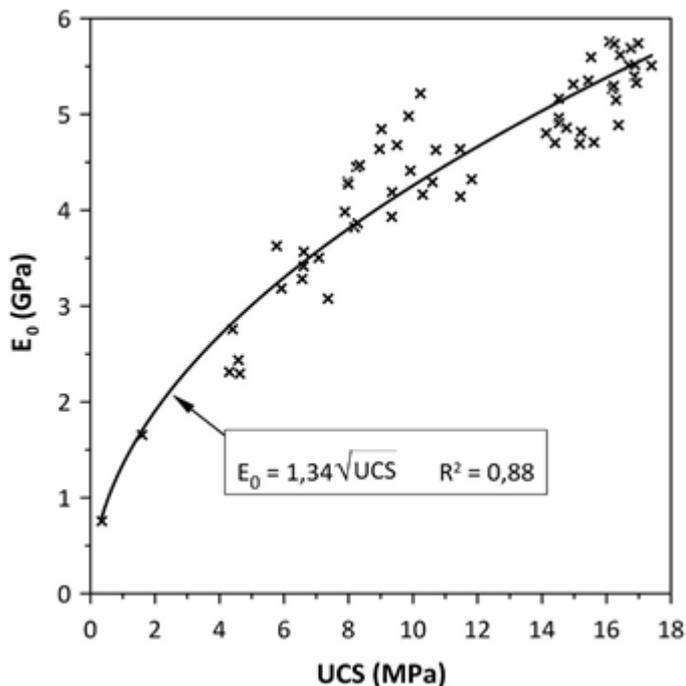


Figura 5.19 - Gráfico módulo de elasticidade versus resistência à compressão

Cabe esclarecer que a Equação (5.5), não é a que fornece o melhor ajuste entre E_0 e UCS. No entanto ela foi adotada como tendo o mesmo expoente das Equações (5.6) e (5.7) válidas para concreto de cimento Portland. A equação de melhor ajuste apresenta um escalar de 1,30, expoente de 0,51 e R^2 de 0,93.

5.1.4 Caracterização dos produtos de reação

Os resultados de DRX e FTIR são mostrados da Figura 5.20 à Figura 5.23, correspondendo ao ligante álcali ativado dosado com diferentes teores de precursor (ESL/RHA), teores de álcalis (%Alk), temperaturas de cura (TEMP) e tipo de ativador (TYPE), respectivamente. Todas as análises de FTIR foram realizadas na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} . No entanto, na região entre 4000–1800 cm^{-1} , não foram observadas bandas nos espectros de nenhuma das amostras analisadas e, portanto, essa faixa não será apresentada graficamente. Logo, os espectros de FTIR foram apresentados na faixa entre 400-2000 cm^{-1} nas Figura 5.20b à Figura 5.23b.

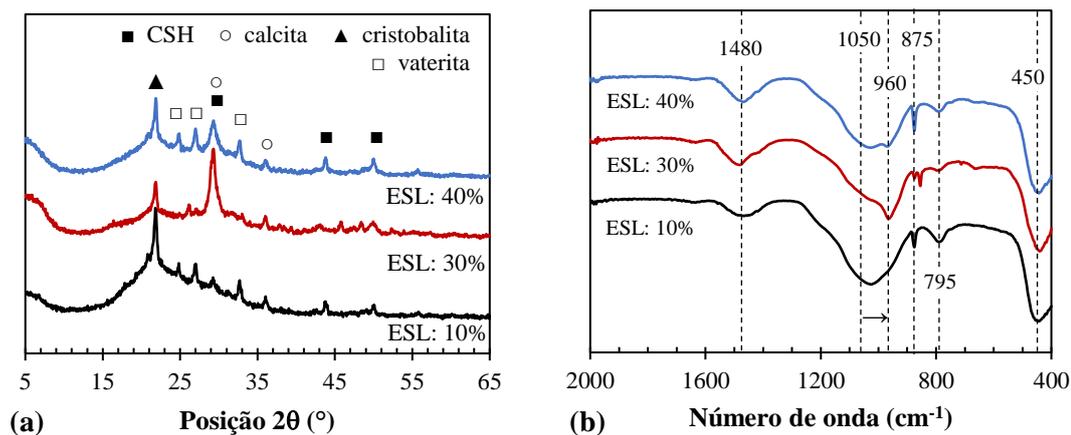


Figura 5.20 - Variação da relação de precursores: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR (Níveis fixados: %Alk = 3%, $W/B_{iv} = 0,35$, TEMP = 50°C e TYPE = NaOH)

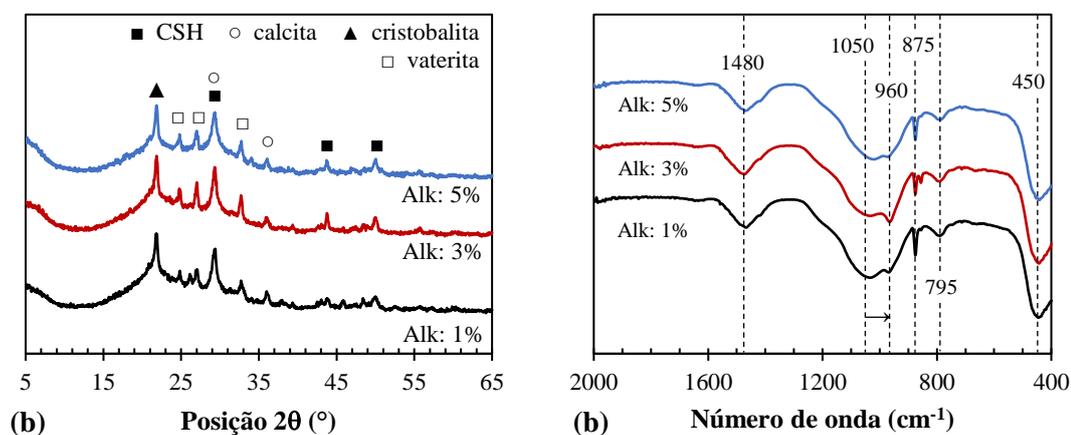


Figura 5.21 - Variação do teor de álcalis: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR (Níveis fixados: ESL/RHA = 30, $W/B_{iv} = 0,35$, TEMP = 50°C e TYPE = NaOH)

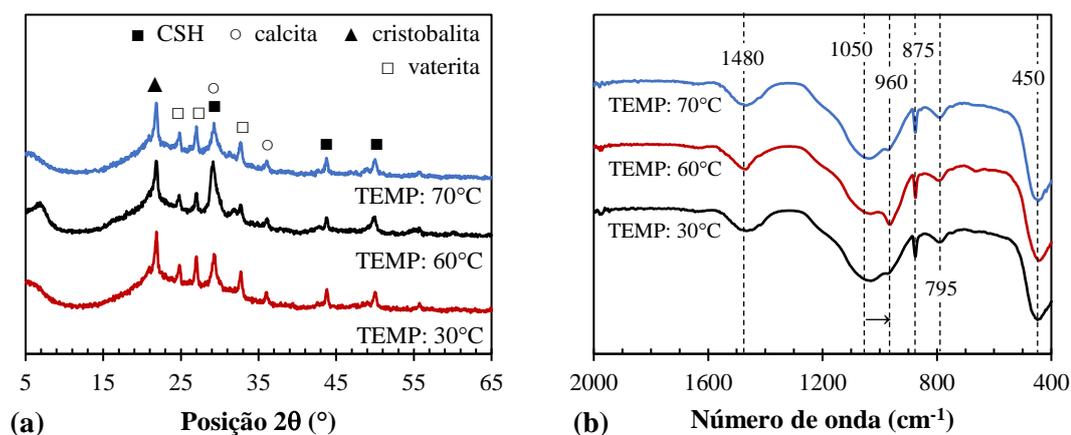


Figura 5.22 - Variação da temperatura de cura: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR (Níveis fixados: ESL/RHA = 30, %Alk = 3%, $W/B_{iv} = 0,35$ e TYPE = NaOH)

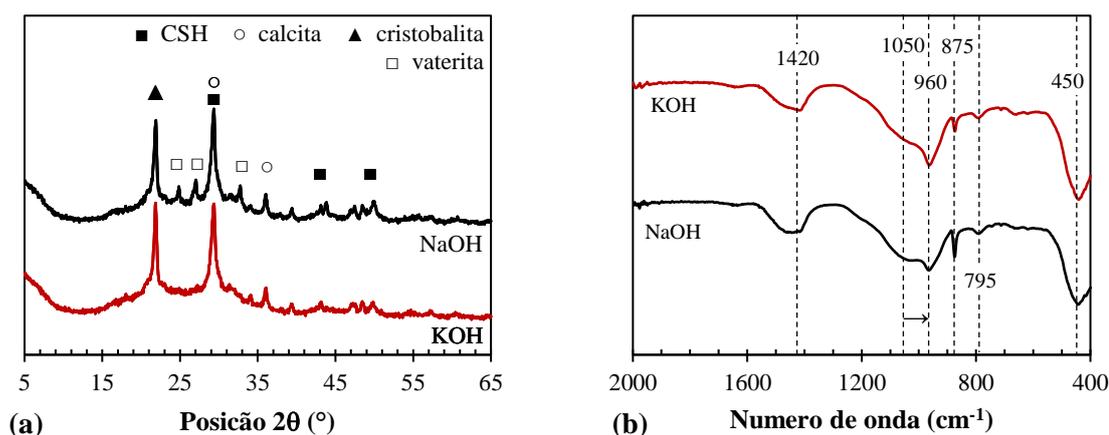


Figura 5.23 - Variação do tipo de ativador: (a) Padrão de DRX; (b) Resultados de FTIR (Níveis fixados: ESL/RHA = 30, %Alk = 3%, W/B_{iv} = 0,35 e TEMP = 50°C)

Os resultados XRD, Figura 5.20a à Figura 5.23a, mostram um ligeiro deslocamento no halo amorfo, de $2\theta = 15^\circ$ - 35° na RHA para $2\theta = 20^\circ$ - 40° nos ligantes álcali-ativados. Segundo alguns autores (COSTA et al., 2021; GARCIA-LODEIRO et al., 2011; GUO; SHI; DICK, 2010; SILVA; SANTANA; WÓJCIK, 2021), essas alterações no halo são características da formação de géis amorfos, chamados de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e que estão associados às propriedades cimentícias desses materiais. O C-S-H gerado é análogo ao gel obtido pelo processo de hidratação do cimento, mas com relações Ca/Si mais baixas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2003; PUERTAS et al., 2011; WANG; SCRIVENER, 1995). Também são observados picos cristalinos de cristobalita, calcita, vaterita e C-S-H. A cristobalita vem da sílica cristalina presente no RHA. Calcita e vaterita são carbonatos de cálcio (CaCO_3) e podem ser considerados produtos secundários da reação. Eles vieram da interação entre o dióxido de carbono atmosférico (CO_2) e os íons Ca^{+2} da dissolução do ESL e/ou dos processos de carbonatação em gel, uma vez que o ESL tinha um baixo teor de calcita (ver Figura 4.7) (NAN et al., 2008; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). Os picos de C-S-H encontrados refletem a formação de um C-S-H de maior ordem estrutural (ABDULKAREEM; RAMLI; MATTHEWS, 2019; CONSOLI et al., 2021b; KIRKPATRICK et al., 1997; MYERS et al., 2013; PAPTZANI; PAINE; CALABRIA-HOLLEY, 2015; PUERTAS et al., 2011; TAYLOR, 1986), pois o gel C-S-H é um ligante que pode evoluir com o tempo e as condições de cura, tornando possível transformá-lo em um silicato de cálcio hidratado com uma estrutura cristalina bem definida, similar à estrutura da torbermorita (RICHARDSON, 2008; RICHARDSON; CABRERA, 2000). De acordo com Bernal et al. (2014), os géis formados em altas temperaturas possuem uma estrutura mais cristalina que pode ser observada pelo aparecimento de picos no DRX.

De acordo com os resultados de FTIR, Figura 5.20b à Figura 5.23b, percebe-se que as ondas podem ser divididas em três grupos. O primeiro está localizado em torno de 1450 e 875 cm^{-1} e é atribuído às vibrações das ligações O-C-O (banda do carbonato) (NAN et al., 2008; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014), o que indica que houve alguma carbonatação no processo. Isso é consistente com calcita e vaterita encontrados nos resultados de DRX. O segundo grupo está localizado em torno de 1050 e 960 cm^{-1} e é atribuído ao maior teor de sílica amorfa em RHA (FERNANDO et al., 2022) e às bandas de estiramento Si-O-Si devido à formação de gel amorfo C-S-H, respectivamente (GARCÍA-LODEIRO et al., 2008; HANJITSUWAN et al., 2018; JIAO et al., 2018; KEN; RAMLI; CHEAH, 2015; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). O último grupo está localizado em torno de 795 e 450 cm^{-1} e é atribuído ao modo de flexão Si-O-Si, o que indica que parte da cristobalita não reagiu durante o processo de ativação alcalina (HANJITSUWAN et al., 2018; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014; TCHAKOUTÉ et al., 2020). Esses resultados de análise dos espectros de FTIR complementam e corroboram com os resultados descritos anteriormente para análise de DRX.

5.1.5 Discussões

Como pode ser observado na Figura 5.4, o teor de cálcio (ESL/RHA) foi o fator estatisticamente mais significativo na resistência. Isso indica que a inserção de cálcio no sistema é importante para a formação do gel cimentício em ambientes de baixa alcalinidade. De acordo com Deventer et al. (2012), o cálcio desempenha um papel fundamental no desenvolvimento da resistência e durabilidade dos materiais ativados por álcalis. Outro fator de grande importância no processo foi a temperatura de cura, confirmando seu papel como catalisador das reações de ativação alcalina (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011) [16,60,62,68].

Observa-se na Figura 5.5 que os ligantes com teor intermediário de cálcio (relação ESL/RHA entre 20 e 30%) apresentaram melhor desempenho em termos de resistência à compressão. Ligantes produzidos com baixo teor de cálcio (relação ESL/RHA <10%) apresentam resistências inferiores aos produzidos com relações intermediárias. Esse fato também ocorreu para ligantes produzidos com alto teor de cálcio (ESL/RHA > 30%). Resultados muito semelhantes foram obtidos em outros trabalhos (BILONDI; TOUFIGH; TOUFIGH, 2018;

BRUSCHI et al., 2021; JATURAPITAKKUL; ROONGREUNG, 2003; LEI; LAW; YANG, 2021; POORVEEKAN et al., 2021; ZHANG et al., 2015). A composição do gel formado pelos ligantes álcali ativados governa diretamente a resistência mecânica (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Os ligantes produzidos com baixo teor de cálcio (ESL/RHA = 10%) apresentaram desempenho mecânico inferior provavelmente porque havia pouca disponibilidade de cálcio para reagir com a sílica amorfa presente na RHA e formar o gel C-S-H. Este fato foi evidenciado nos resultados de DRX, Figura 5.20a, onde pode ser visto que para ligantes com ESL/RHA = 10%, um baixo pico de C-S-H foi formado, e o halo amorfo foi mantido em $2\theta = 15-35^\circ$, indicando a presença de sílica amorfa não reagida. Os espectros de FTIR mostrados na Figura 5.20b mostram um pico próximo a 1050 cm^{-1} , também indicando a presença de sílica não reagida. Nos ligantes produzidos com teores intermediários de cálcio (ESL/RHA = 30%), mais cátions Ca^{2+} estão disponíveis para reagir com os silicatos presentes na RHA, aumentando a formação de gel C-S-H e consequentemente aumentando o desempenho mecânico (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Isto foi evidenciado pelo aumento no pico de C-S-H e o deslocamento do halo amorfo para $2\theta = 20-40^\circ$, como mostrado na Figura 5.20a. O espectro FTIR (Figura 5.20b) mostra uma mudança de pico de 1050 cm^{-1} para 960 cm^{-1} , indicando a formação do gel C-S-H. Ligantes com teor intermediário de cálcio apresentam menor porosidade e, consequentemente, maior resistência (PANDINI; DIAS; RANGEL, 2020). Nos ligantes com alto teor de cálcio (ESL/RHA = 40%), ocorre uma saturação de cátions Ca^{2+} no sistema, com provável carbonatação desse excesso de cálcio e por consequência a redução do desempenho mecânico. Isso pode ser evidenciado pela diminuição nos picos de C-S-H e aumento nos picos CaCO_3 mostrados na Figura 5.20a. A grande diferença entre os picos C-S-H nos padrões de DRX corrobora a maior significância estatística da relação ESL/RH indicada no gráfico de Pareto, Figura 5.4.

Os ligantes produzidos com concentração alcalina próximas à 3% apresentaram melhor desempenho em termos de resistência à compressão (ver Figura 5.5). Percebe-se que os ligantes produzidos com baixas concentrações de álcalis (1%) e os produzidos com alta concentração de álcalis (5%) apresentam resistências inferiores aos produzidos com concentrações intermediárias (2, 3 e 4%). Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos (BURCIAGA-DÍAZ et al., 2010; CONSOLI et al., 2021b; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999; NASR; PAKSHIR; GHAYOUR, 2018; RASHAD; ZEEDAN; HASSAN, 2016; WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994). Tanto a falta quanto o excesso de ativador alcalino são prejudiciais à resistência a compressão do ligante. Segundo Lei, Law e

Yang (2021), isto ocorre devido à necessidade de um teor mínimo álcalis para a dissolução dos silicatos presentes nos precursores e para dar início às reações químicas de álcali ativação. No entanto, altas concentrações de íons hidroxila (OH^-) resultam em uma menor dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que prejudica a formação do gel C-S-H. Os resultados de DRX e FTIR indicam uma maior formação de C-S-H em ligantes com teor alcalino de 3% (ver Figura 5.21). No entanto, a diferença entre os difratogramas e os espectros de FTIR para teor alcalino de 1, 3 e 5% são sutis, o que corrobora a menor significância estatística para teor alcalino indicado em ANOVA (ver Figura 5.4) quando comparado a ESL/RHA razão e TEMP. Ademais, observou-se que os espécimes ativados com 5% de álcalis apresentaram eflorescência, Figura 5.24b, fato também relatado por Fernández-Jiménez, Palomo e Puertas (1999).



Figura 5.24 - Aspecto do espécime após cura: a) 3% álcalis; b) 5% de álcalis

Observa-se na Figura 5.5 que a relação W/B_{iv} não apresentou significância estatística nos resultados de resistência do ligante. Alguns pesquisadores afirmam que a água atua apenas como um meio transporte para os íons reagirem, não participando diretamente da reação de álcali ativação (LIEW et al., 2012; LIZCANO et al., 2012; PARK; POUR-GHAZ, 2018; PERERA et al., 2005). Por outro lado, alguns autores apontaram em suas pesquisas que parte da água utilizada na mistura está quimicamente ligada aos géis formados no processo (FANG; KAYALI, 2013; POUHET; CYR; BUCHER, 2019). Diante disso percebe-se que ainda não há consenso na comunidade científica sobre o papel da água no processo de ativação alcalina. No entanto, a água tem o papel fundamental na porosidade da matriz, o que afeta diretamente a resistência do ligante (FANG; KAYALI, 2013; FENG-QING; JING; HONG-JIE, 2009; LIZCANO et al., 2012; POUHET; CYR; BUCHER, 2019). Na presente pesquisa trabalhou-se com relações água-sólidos inferiores àquela capaz de saturar a mistura (misturas não saturadas)

e a moldagem ocorreu por prensagem. Todos os espécimes foram moldados com o mesmo peso específico seco (10 kN/m^3), conseqüentemente eles apresentam porosidades similares. Desse modo o intervalo de umidades adotado mostrou-se suficiente para proporcionar o ambiente necessário para ocorrerem as reações de álcali ativação, mas sem interferir na porosidade da matriz, não tendo, portanto, efeito significativo sobre o desempenho mecânico do ligante.

Como pode ser observado na Figura 5.5, a temperatura de cura influenciou fortemente o desempenho mecânico do ligante. Percebe-se que há um incremento de resistência até atingir a temperatura de cura próxima aos 60°C e que a partir desta temperatura ocorre um efeito deletério sobre a UCS. Esses resultados são consistentes com os encontrados por outros autores (AREDES et al., 2015; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011). Ao longo dos últimos anos, vários autores apontaram em suas pesquisas que o aumento da temperatura de cura atua como um catalisador para reações de ativação alcalina nos AAMs, aumentando exponencialmente sua resistência mecânica em idades precoces (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; AREDES et al., 2015; CHINDAPRASIRT et al., 2011; CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; CONSOLI et al., 2019; EL-FEKY et al., 2020; GEBREGZIABIHER; THOMAS; PEETHAMPARAN, 2016; GÖRHAN; KÜRKLÜ, 2014; İLKENTAPAR et al., 2017; MIKUNI; KOMATSU; IKEDA, 2007; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011; NARAYANAN; SHANMUGASUNDARAM, 2017; PALOMO et al., 2004; STURM et al., 2016). A partir de 60°C , pode ter ocorrido perda de água pelo ligante, reduzindo o meio necessário para que as reações ocorram e, conseqüentemente, diminuindo o desempenho mecânico (CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007; MUSTAFA AL BAKRIA et al., 2011). Os resultados de DRX mostram um aumento no pico de C-S-H na temperatura de cura de 60°C e um recuo na temperatura de cura de 70°C (ver Figura 5.22a). Os resultados de FTIR mostrados na Figura 5.22b indicam uma maior formação de C-S-H quando a cura é realizada a 60°C do que quando feita a 30°C e 70°C . Por outro lado, houve maior teor de sílica amorfa não reagida (picos próximos a 1050 cm^{-1}) quando a cura foi realizada a 30°C e 70°C .

Observa-se também na Figura 5.5 que os ligantes ativados por KOH tiveram um desempenho médio cerca de 10% superior aos ativados por NaOH. Point, Cyr e Idir (2012) obtiveram um resultado semelhante em um estudo com vidro moído. Os cátions presentes no ativador (Na^+ ou K^+) desempenham um papel importante no processo de ativação alcalina, pois, além de manter o pH da solução, podem ser absorvidos pelo sistema, fazendo parte da estrutura do gel (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b). Alguns autores

apontaram que os ligantes ativados por KOH apresentam maior resistência à compressão devido à maior basicidade e maior tamanho do íon alcalino K^+ , permitindo maiores taxas de dissolução dos aluminossilicatos (KOMNITSAS; ZAHARAKI; PERDIKATSI, 2009; PHAIR; VAN DEVENTER, 2001, 2002). Além disso, ligantes ativados por ativadores à base de sódio apresentam potencial formação de carbonato de sódio (Na_2CO_3), o que pode dificultar o processo de ativação alcalina (AHN; KIM; UM, 2019).

O fato de não haver picos de portlandita nos resultados de DRX dos ligantes e vibrações em torno de 3600 cm^{-1} (região característica da portlandita) nos resultados de FTIR indicam que toda portlandita presente na ESL foi consumida durante o processo, seja nas reações de ativação alcalina ou de carbonatação.

A resistência à compressão da dosagem ótima do ligante foi de cerca de 18 MPa aos 3 dias de idade (ver Tabela 5.2). A norma americana ASTM C90 (ASTM, 2016) define uma resistência mínima de 13,8 MPa para blocos de concreto pré-moldados com fins estruturais. No entanto, os resultados mostraram que para atingir essa resistência requerida em norma, o ligante precisa ser curado a 60°C por 24h para acelerar a reação dos produtos cimentícios. O processo de moldagem e cura apresentados neste trabalho, que resultaram em resistências compatíveis com as requeridas por norma, poderiam ser facilmente aplicados em indústrias de fabricação de pré-moldados para a produção blocos e tijolos, além de outros elementos pré-moldados como pavers e dormentes.

5.1.6 Variações dimensionais e de massa após o processo de cura

Após o período de cura os corpos de prova apresentaram variação de volume entre -1,88% e 3,71%, onde valores negativos indicam retração e valores positivos indicam expansão do corpo de prova. A média de variação volumétrica dos 120 corpos de prova foi de 1,20% e o desvio padrão foi de 0,90. Esses valores indicam uma boa estabilidade dimensional do ligante estudado, pois essa variação pode ser atribuída até mesmo pela precisão do equipamento de medição utilizado (paquímetro). Na Figura 5.25 apresenta-se um histograma ilustrando a densidade de ocorrência de variação de volume do ligante. Observa-se uma distribuição no histograma muito próxima à distribuição normal obtida para o intervalo, média e desvio apresentados no experimento.

Já a variação de massa apresentada após o período de cura ficou entre -1,98% e - 0,194%. A média de variação de massa dos 120 corpos de prova foi de -0,97% e o desvio padrão foi de 0,38. Essa perda de massa deve-se, possivelmente, à perda de água livre no sistema para a atmosfera. Na Figura 5.26 apresenta-se um histograma ilustrando a densidade de ocorrência de variação de massa. Observa-se aqui também uma distribuição no histograma muito próxima à distribuição normal obtida para o intervalo, média e desvio apresentados no experimento.

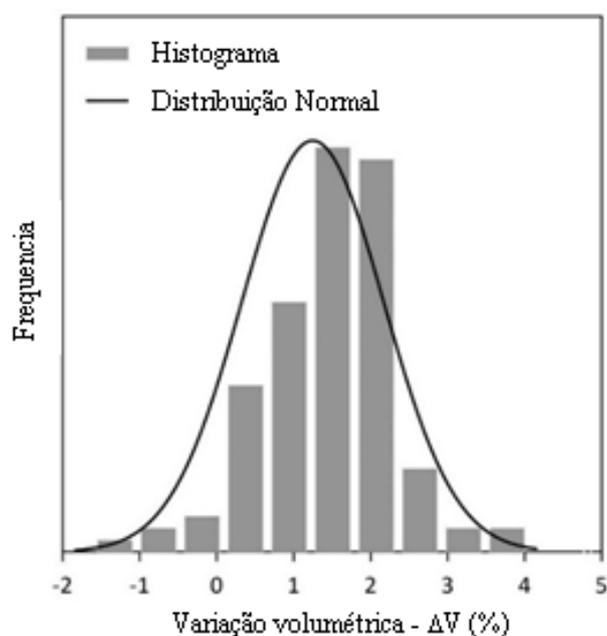


Figura 5.25 - Histograma de variação volumétrica após o processo de cura

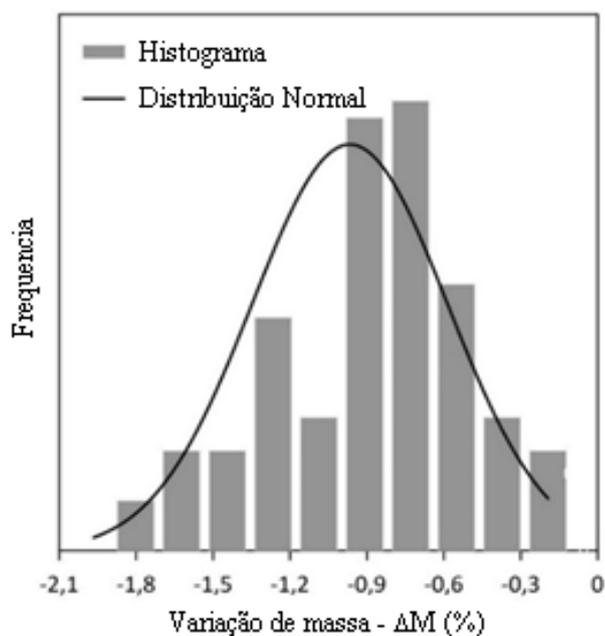


Figura 5.26 - Histograma de variação de massa após o processo de cura

5.2 ETAPA 3: EFEITO DO TEMPO DE CURA TÉRMICA

Nesta etapa avaliou-se o efeito do tempo de cura térmica no desenvolvimento da resistência mecânica do ligante produzido com a dosagem ótima. Até então, todos os resultados mostrados foram realizados com 24 horas de cura térmica. Agora foram avaliados a UCS e a UPV aos 7 dias de idade em espécimes curados termicamente a 60°C por 15 min (0,25h), 30 min (0,5h), 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 8, 12, 24, 48 e 72h. Foi realizado também o teste sem cura térmica, chamado neste trabalho de 0h de cura térmica. O restante do processo de cura até atingir os 7 dias de idade foi realizado à temperatura de 23 ± 2°C.

5.2.1 Resistência à compressão não confinada e módulo de elasticidade

Na Figura 5.27 apresenta-se a evolução da UCS em função do tempo de cura térmica para ligantes ativados com NaOH e com KOH. Sem a realização de cura térmica o ligante atinge em média 6,40 MPa. Com apenas 30 minutos de cura térmica (0,50h) a resistência do ligante salta para 10,5 MPa, quase dobrando o resultado atingido sem cura térmica. Após 2h de cura térmica a resistência é incrementada para 14,20 MPa, 35% de acréscimo em relação a cura térmica de 30 minutos e 2,2 vezes superior à resistência obtida sem cura térmica. A partir de 4h de cura térmica a taxa de incremento de resistência começa a diminuir, sendo esse incremento de resistência de 9% entre 4h e 8h de cura térmica. Atinge-se a resistência máxima após 12h de cura térmica (média de 18,50 MPa). Esse resultado é quase 3 vezes superior ao obtido na mesma idade sem utilização de cura térmica. Após 12h de cura térmica o ligante não apresentou incrementos de resistência, sendo percebido até um leve efeito deletério. Isso corrobora com as ponderações de Sturm et al. (2016), que afirmam que tempos de cura térmica superiores a 24h são incomuns para geopolímeros, pois exigem um maior consumo de energia, sem um ganho de resistência proporcional.

Os resultados experimentais obtidos puderam ser correlacionados com uma curva de potência, conforme equações (5.8) e (5.9), para NaOH e KOH, respectivamente. Observa-se uma diferença de apenas 5,7% entre os escalares das duas equações, submetidas ao mesmo expoente.

$$UCS_{NaOH}(MPa) = 13,05t_{CT}^{0,15} \quad R^2 = 0,95 \quad (5.8)$$

$$UCS_{KOH}(MPa) = 12,34t_{CT}^{0,15} \quad R^2 = 0,89 \quad (5.9)$$

Onde: t_{ct} = tempo de cura térmica (h);

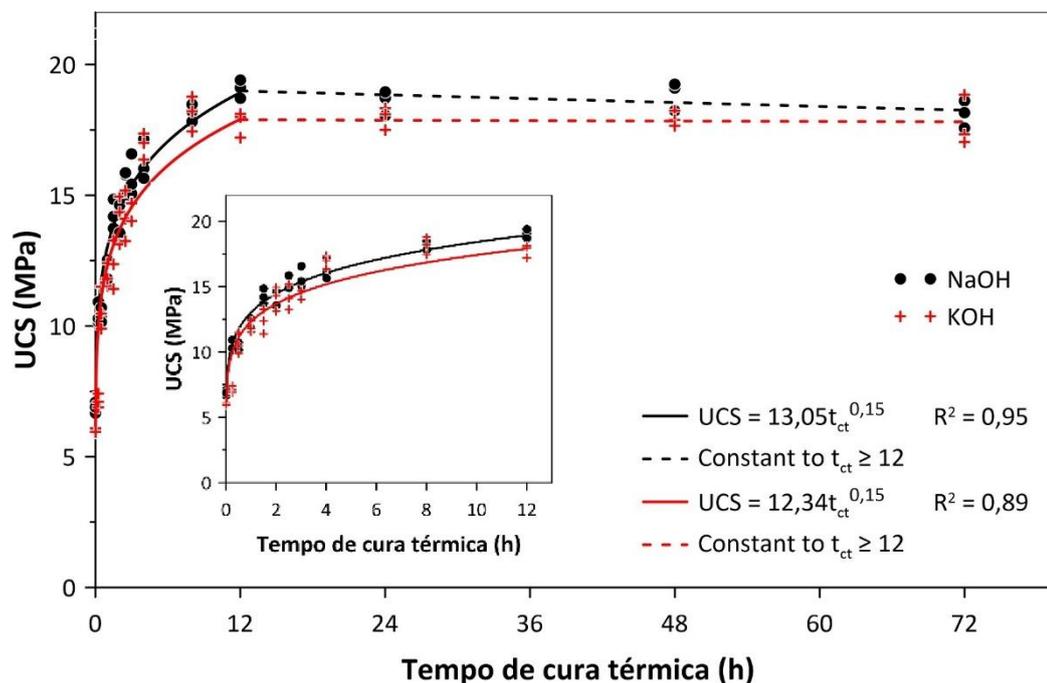


Figura 5.27 - Variação da UCS versus tempo de cura térmica

5.2.2 Análise de variância (ANOVA)

Para verificar a influência dos parâmetros controláveis (tempo de cura térmica e tipo de ativador alcalino) sobre a variável resposta (UCS) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura térmica)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : tempo de cura térmica	13	1176,74	90,5181	263,91	0,000
X ₂ : tipo de ativador	1	13,67	13,6738	39,87	0,000
X ₁ *X ₂	13	19,79	1,5222	4,44	0,000
<u>Erro</u>	56	19,21	0,3430		
<u>Total</u>	83	1229,40			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,58 MPa; $R^2 = 98,44\%$; $R^2_{aj} = 97,68\%$

Os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 5.4 mostram que os efeitos principais tempo de cura térmica (t_{ct}) e tipo de ativador alcalino (TYPE) assim como a interação entre eles têm um efeito significativo sobre a UCS (valor-p < 0,05). O valor-F indica a magnitude dos efeitos de cada fator controlável e suas interações sobre a variável de resposta (UCS). A maior

magnitude observada foi para o tempo de cura térmica (263,91), seguido pelo tipo de ativador (39,87) e pela interação entre esses fatores (4,44). Em última instância, o valor-F pode indicar o nível de influência de cada fator sobre a variável de resposta. Neste sentido, observa-se uma influência muito maior sobre a resistência do tempo de cura térmica em relação ao tipo de ativador.

Como observado na Figura 5.27, a partir de determinado tempo de cura térmica já não são observados grandes incrementos na UCS. Com o intuito de identificar o menor tempo de cura térmica que resulta na maior UCS, foi realizado uma comparação múltipla de médias (CMM), através do método de Tukey, onde é possível verificar quais tempos de cura térmica apresentam resultados estatisticamente diferentes. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.5, a partir de 8 horas de cura térmica as resistências apresentadas não diferem estatisticamente entre si.

Tabela 5.5 - Comparação múltipla de médias de UCS para o tempo de cura térmica

Tempo de cura (h)	Repetições	UCS (MPa)	Agrupamento
72	6	17,93	A
48	6	18,40	A
24	6	18,28	A
12	6	18,43	A
8	6	18,16	A
4	6	16,59	B
3	6	15,08	C
2,5	6	14,85	C
2	6	14,20	C D
1,5	6	13,31	D
1	6	11,96	E
0,5	6	10,52	F
0,25	6	8,80	G
0	6	6,44	H

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.2.3 Caracterização dos produtos de reação

Nos espécimes submetidos 0, 0,25, 1, 2, 4, 8, 24, 48 e 72 horas de cura térmica foram realizados ensaios de DRX e FTIR com o intuito de identificar possíveis diferenças nos produtos de reação formados durante o processo de cura que ajudem a explicar a variação da UCS apresentada. Os resultados de DRX são mostrados nas Figura 5.28 e Figura 5.29 para os ligantes ativados por NaOH e KOH, respectivamente. Já os resultados de FTIR são mostrados nas Figura 5.30 e Figura 5.31, para NaOH e KOH, respectivamente.

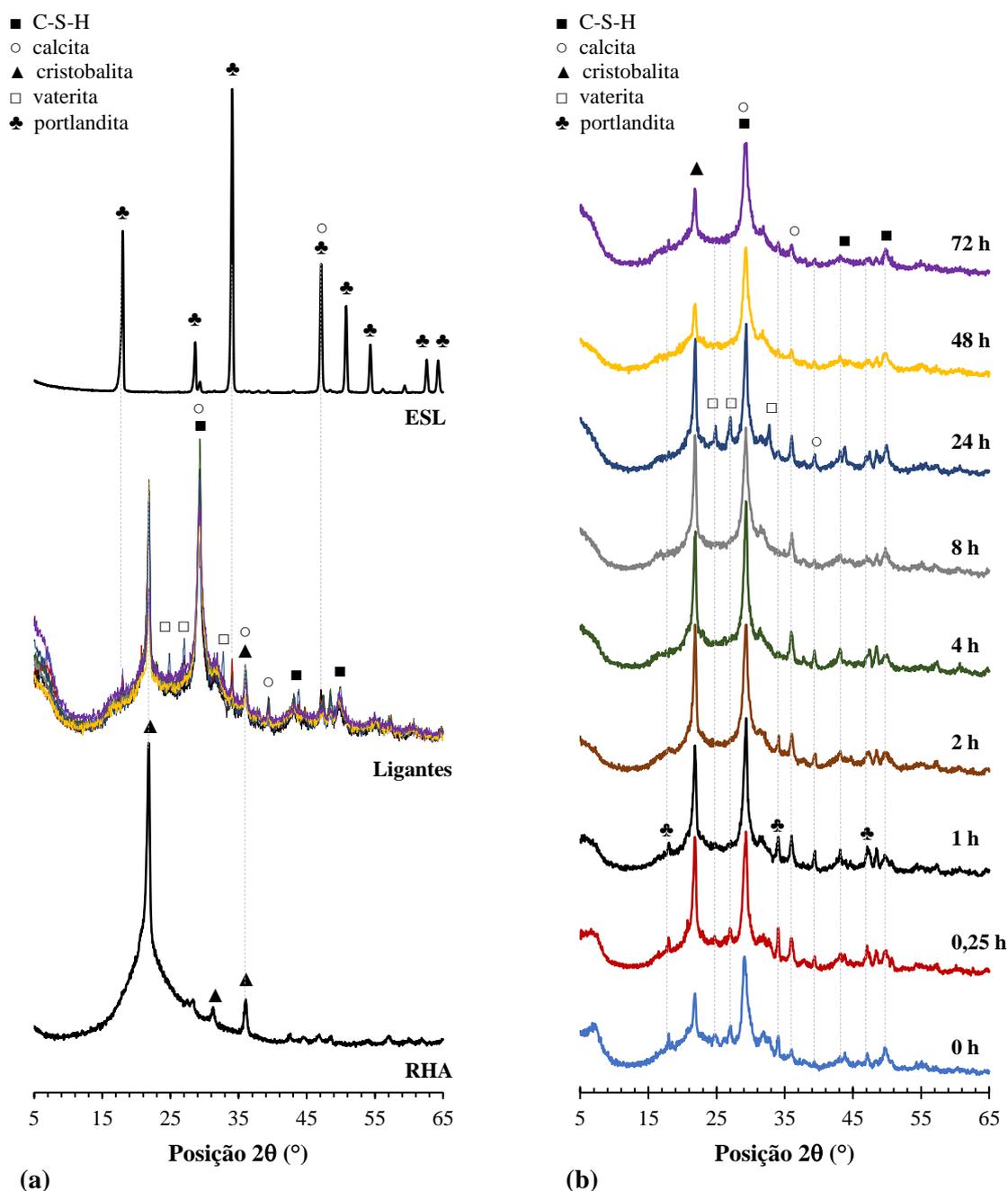


Figura 5.28 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica

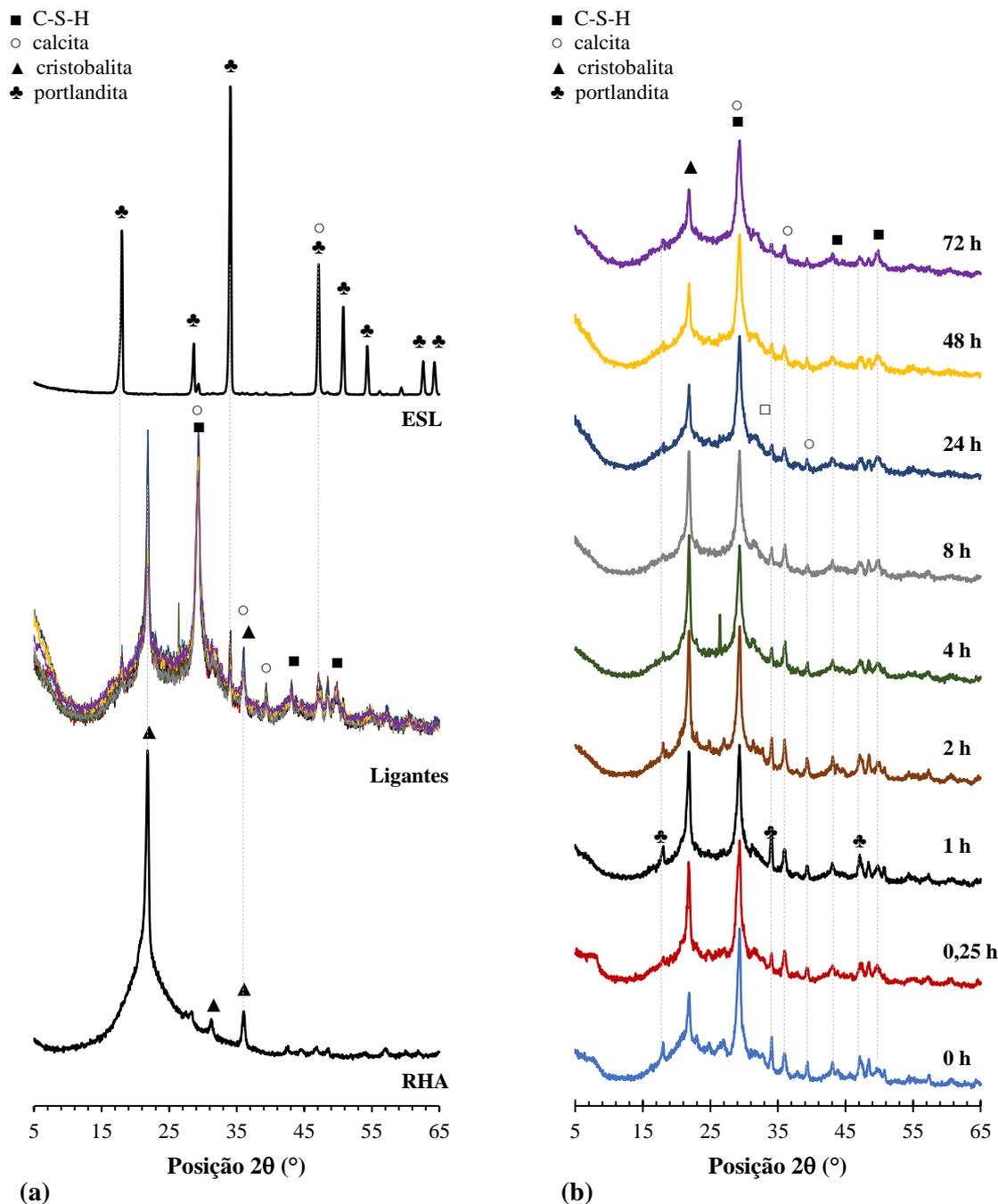


Figura 5.29 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica

Nas Figura 5.28a e Figura 5.29a foram apresentados no mesmo gráfico os padrões de DRX da matéria prima e de todos os ligantes analisados plotados de forma sobreposta, para facilitar a identificação das fases que já estavam presentes na matéria prima e as novas fases formadas pelo processo de álcali-ativação. Já nas Figura 5.28b e Figura 5.29b apresentam-se os padrões de DRX dos ligantes para os diferentes tempos de cura térmica, visando identificar possíveis

diferenças nos produtos de reação em função do tempo de cura térmica. Para os resultados de FTIR (Figura 5.30 e Figura 5.31) foi adotada a mesma lógica.

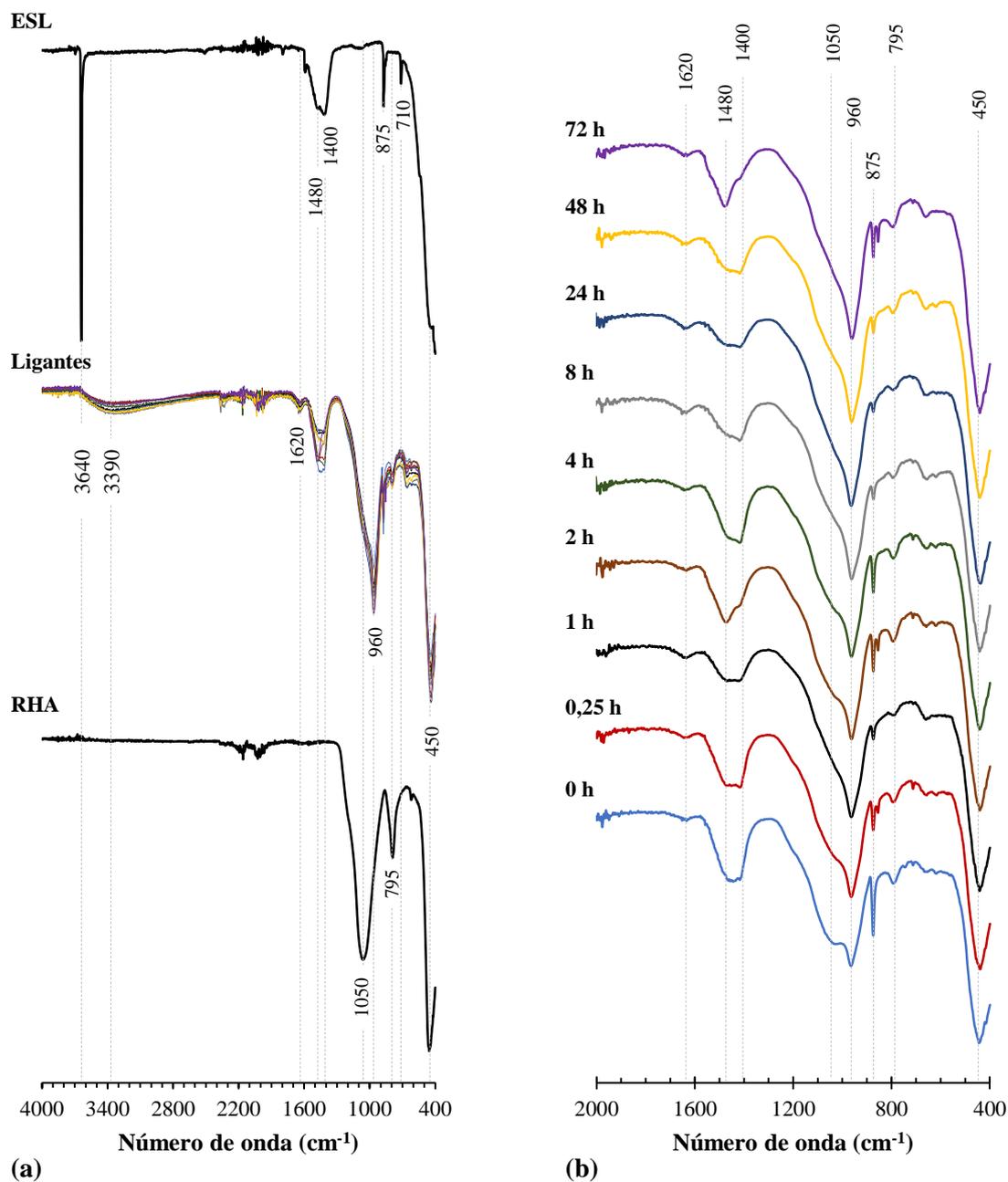


Figura 5.30 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica

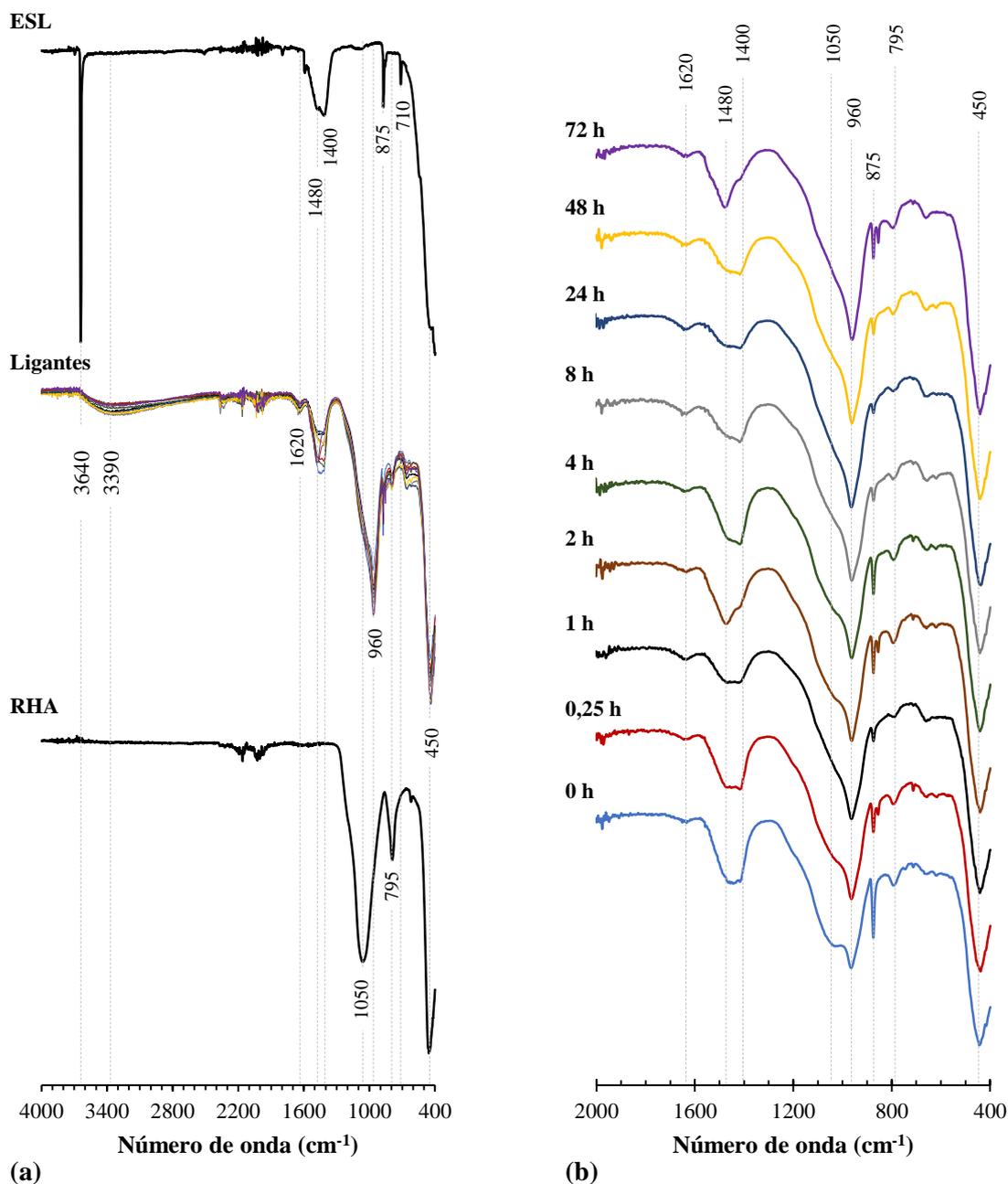


Figura 5.31 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo de cura térmica

Os resultados XRD, Figura 5.28 e Figura 5.29, mostram um deslocamento no halo amorfo, de $2\theta = 15^\circ\text{-}35^\circ$ na RHA para $2\theta = 20^\circ\text{-}40^\circ$ nos ligantes álcali-ativados, assim como ocorrido na etapa 2. Como mencionado anteriormente, essas alterações no halo são características da formação do gel amorfo C-S-H (COSTA et al., 2021; GARCIA-LODEIRO et al., 2011; GUO; SHI; DICK, 2010; SILVA; SANTANA; WÓJCIK, 2021). Também foram observados picos

cristalinos de portlandita, cristobalita, calcita, vaterita e C-S-H. A cristobalita vem da sílica cristalina presente no RHA. Calcita e vaterita são carbonatos de cálcio (CaCO_3) e podem ser considerados produtos secundários da reação. A portlandita vem da ESL e foi observada nos padrões de DRX de ligantes curados termicamente por até 4 horas. Portanto, a partir de 8 horas de cura térmica já não há mais portlandita disponível para reagir e formar C-S-H, o que corrobora com o fato de não haver grandes incrementos na resistência do material após 8 horas de cura térmica. Como explanado nos resultados da etapa 2 (item 5.1.4), a cura térmica pode levar a formação de um C-S-H de maior ordem estrutural (ABDULKAREEM; RAMLI; MATTHEWS, 2019; CONSOLI et al., 2021b; KIRKPATRICK et al., 1997; MYERS et al., 2013; PAPATZANI; PAINE; CALABRIA-HOLLEY, 2015; PUERTAS et al., 2011; TAYLOR, 1986), levando a uma estrutura cristalina bem definida, similar à estrutura da torbermorita (RICHARDSON, 2008; RICHARDSON; CABRERA, 2000). A variação da intensidade dos picos de C-S-H cristalino com a variação do tempo de cura térmica mostrados nas Figura 5.28b e Figura 5.29b também corroboram para a variação resistência. Espécimes com picos de C-S-H de maior intensidade apresentaram maior UCS. Os resultados dessa pesquisa foram coerentes com os apresentados por Sturm et al. (2016), Figura 2.30, que mostraram que curas superiores a 24h não levaram a mudanças significativas nas fases formadas, o que levaram os autores a concluir que, após 24h de cura térmica as reações de álcali ativação estavam quase completas. Esse comportamento também foi observado por outros autores (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; NARAYANAN; SHANMUGASUNDARAM, 2017).

Analisando os resultados de FTIR (Figura 5.30 e Figura 5.31), percebe-se bandas localizadas em torno de 1480-1400 e 875 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações O-C-O (banda do carbonato) (NAN et al., 2008; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014), o que indica que houve alguma carbonatação no processo. Esse resultado é consistente com calcita e vaterita encontrados nos padrões de DRX. A banda localizada em torno de 1050 é atribuída à sílica amorfa presente na RHA (FERNANDO et al., 2022) e a banda em torno de 960 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Si-O-Si devido à formação de gel amorfo C-S-H (GARCÍA-LODEIRO et al., 2008; HANJITSUWAN et al., 2018; JIAO et al., 2018; KEN; RAMLI; CHEAH, 2015; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). Bandas em torno de 1620 e 3390 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de flexão e alongamento das moléculas de água absorvida, respectivamente (CAO et al., 2020). Já as bandas localizadas em torno de 795 e 450 cm^{-1} são atribuídas ao modo de flexão Si-O-Si, o que indica que parte da cristobalita não reagiu durante o processo de ativação alcalina (HANJITSUWAN et al., 2018; PUERTAS; TORRES-

CARRASCO, 2014; TCHAKOUTÉ et al., 2020). Esses resultados de análise dos espectros de FTIR complementam e corroboram com os resultados descritos anteriormente para análise de DRX.

5.3 ETAPA 4: EFEITO DO TEMPO TOTAL DE CURA

Nesta fase do trabalho avaliou-se o efeito do tempo adicional de cura à temperatura ambiente na evolução do desempenho mecânica do ligante produzido com a dosagem ótima. Foram avaliados a UCS e medida a UPV (E_0) aos 1, 3, 7, 14, 28 e 56 dias de idade, utilizando 24 horas de cura térmica a 60°C. O restante da cura até atingir a idade de ensaio foi realizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

5.3.1 Resistência à compressão não confinada e módulo de elasticidade

Nas Figuras 5.32 e 5.33 apresenta-se a evolução da UCS e do E_0 em função do tempo de cura para ligantes ativados com NaOH e com KOH. É possível observar que há um forte aumento na UCS nos primeiros 7 dias. Com 1 dia de cura (apenas a cura térmica) os espécimes já atingem em média 15 MPa de resistência. Com 3 dias a resistência passa para 18 MPa, um incremento de 20%. Aos 7 dias a resistência atinge 19 MPa, um incremento de 5%. Percebe-se uma redução na taxa de incremento de resistência. Aos 14 dias a resistência média foi de 19,7 MPa, incremento de 3,7% e aos 28 dias 20,9 MPa (incremento de 6%). Por fim, aos 56 dias a resistência atingiu 22,4MPa, incremento de 7% em relação a idade anterior. Entre o termino da cura térmica (1 dia) e a última medição (aos 56 dias) houve um incremento de resistência de aproximadamente 50%. Esses resultados vão ao encontro de outros trabalhos da literatura (ALTAN; ERDOĞAN, 2012; GLUTH et al., 2013; İLKENTAPAR et al., 2017; KÜRKLÜ, 2016; STURM et al., 2016) que indicam que a cura térmica acelera as reações de álcali-ativação fazendo-as ocorrer, em sua maioria, nas primeiras 24 horas. No trabalho realizado por İlkentapar et al.(2017) houve um incremento de resistência de 34% entre a resistência em 1 e 28 dias, sendo 24h de cura térmica. Na presente pesquisa obteve-se um incremento de 39% comparando-se as mesmas idades (1 e 28 dias).

Foi possível correlacionar os resultados obtidos experimentalmente em uma curva de potência, conforme equações (5.10) e (5.11) para UCS e (5.12) e (5.13) para E_0 . Observa-se uma

diferença de apenas 3% entre os escalares das equações de UCS e de 8% entre os escalares das equações de E_0 .

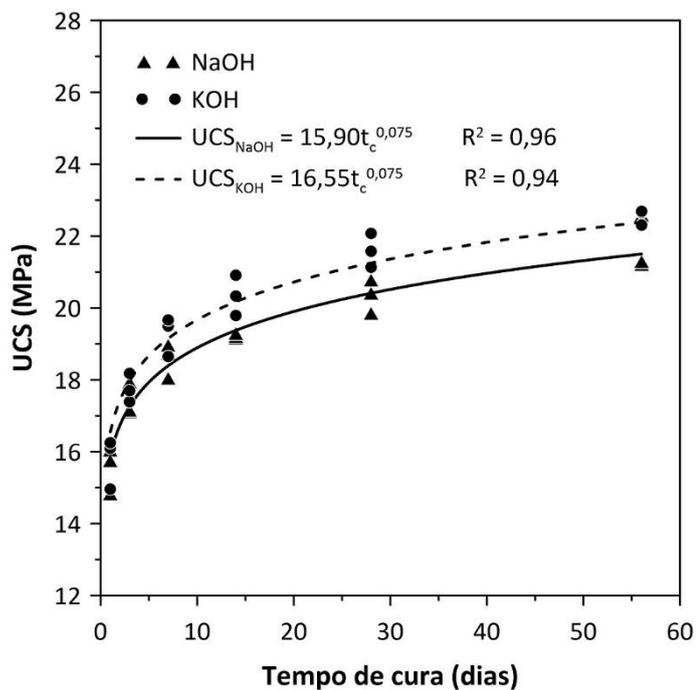


Figura 5.32 - Variação da UCS com o tempo de cura

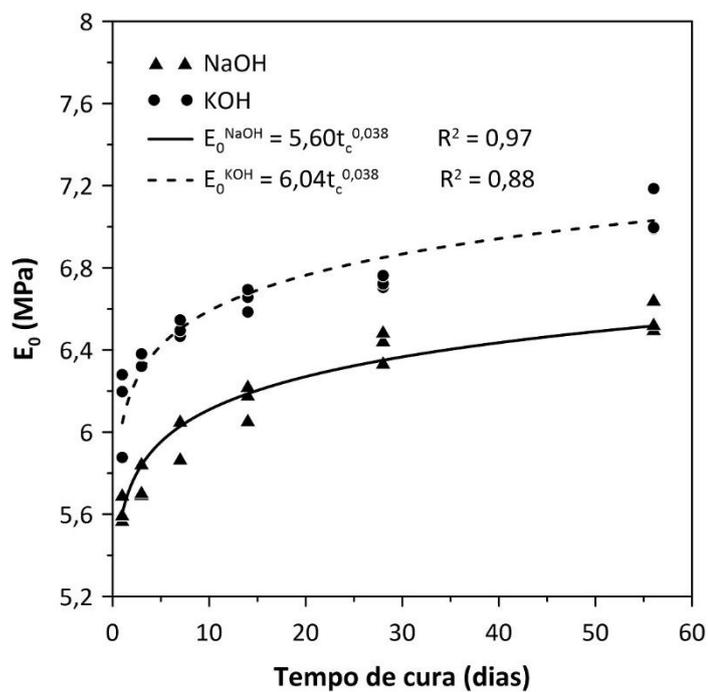


Figura 5.33 - Variação do E_0 com o tempo de cura

$$UCS_{NaOH}(MPa) = 15,90t_c^{0,075} \quad R^2 = 0,96 \quad (5.10)$$

$$UCS_{KOH}(MPa) = 16,55t_c^{0,075} \quad R^2 = 0,94 \quad (5.11)$$

Onde: t_c = tempo total de cura (dias);

Como visto na Equação (5.5) na seção 5.1.3, E_0 varia com a raiz da UCS, então optou-se por correlacionar E_0 com a raiz quadrada do termo ($t_c^{0,075}$) encontrado para UCS, equações (5.12) e (5.13) .

$$E_0^{NaOH}(GPa) = 5,60t_c^{0,038} \quad R^2 = 0,97 \quad (5.12)$$

$$E_0^{KOH}(GPa) = 6,04,55t_c^{0,038} \quad R^2 = 0,88 \quad (5.13)$$

5.3.2 Análise de variância (ANOVA)

Para verificar a influência dos parâmetros (tempo de cura e tipo de ativador alcalino) sobre as variáveis resposta foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA), cujos resultados são apresentados nas Tabela 5.6 e Tabela 5.7 para UCS e E_0 , respectivamente.

Tabela 5.6 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : tempo de cura	5	163,509	32,7018	123,04	0,000
X ₂ : tipo de ativador	1	5,078	5,0775	19,10	0,000
X ₁ *X ₂	5	1,248	0,2495	0,94	0,474
<u>Erro</u>	24	6,379	0,2658		
<u>Total</u>	35	176,213			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,51 MPa; $R^2 = 96,38\%$; $R^2_{aj} = 94,72\%$

Os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 5.6 indicam que os fatores controláveis tempo de cura (t_c) e tipo de ativador alcalino (TYPE), dentro dos níveis investigados, influenciam significativamente sobre a UCS (valor-p < 0,05). No entanto a interação entre eles não foi significativa (valor-p > 0,05). O valor-F representa a magnitude dos efeitos de cada fator controlável e suas interações sobre a variável de resposta, neste caso a UCS. A maior magnitude observada foi para o tempo de cura (123,04), indicando sua importância para o desenvolvimento da UCS. Em última instância, o valor-F pode indicar o nível de influência de cada fator sobre a

variável de resposta. Neste sentido, observa-se uma influência muito maior sobre a resistência do tempo de cura em relação ao tipo de ativador.

Tabela 5.7 - Tabela ANOVA para E_0 dos ligantes álcali-ativados (tempo de cura)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : Tempo de cura	5	3,52597	0,70519	80,06	0,000
X ₂ : Tipo de ativador	1	2,09450	2,09450	237,78	0,000
X ₁ *X ₂	5	0,07252	0,01450	1,65	0,186
<u>Erro</u>	24	0,21141	0,00881		
<u>Total</u>	35	5,90440			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,1 GPa; $R^2 = 96,42\%$; $R^2_{aj} = 94,78\%$

Os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 5.7 indicam que os efeitos principais tempo de cura (t_c) e tipo de ativador alcalino (TYPE) têm um influenciaram significativamente sobre a E_0 . Já interação entre eles não foi significativa, assim como no caso da UCS. No entanto, observa-se que o tipo de ativador tem uma significância maior que na UCS, dado pelo Valor F maior para E_0 . Isso se reflete na diferença entre os escalares das equações de regressão adotadas (5,60 para NaOH e 6,04 para KOH).

Na Tabela 5.8 apresenta-se a comparação múltipla de médias das resistências realizada pelo método de Tukey, onde percebe-se não haver diferença significativa apenas na resistência dos ligantes curados por 7 e 14 dias, pois as médias que compartilham a mesma letra são estatisticamente iguais.

Tabela 5.8 - Comparação múltipla de médias de UCS para o tempo total de cura

Tempo de cura (h)	Repetições	UCS (MPa)	Agrupamento
56	6	22,13	A
28	6	20,97	B
14	6	19,78	C
7	6	18,93	C
3	6	17,58	D
1	3	15,66	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

Na Tabela 5.9 apresenta-se a comparação múltipla de médias de E_0 , onde percebe-se não haver diferença significativa apenas para os ligantes curados por 7 e 14 dias. As resistências obtidas

entre 3 e 56 dias de cura não apresentam diferenças significativas, pois as médias que compartilham a mesma letra são estatisticamente iguais.

Tabela 5.9 - Comparação múltipla de médias de E_0 para o tempo total de cura

Tempo de cura (h)	Repetições	E_0 (MPa)	Agrupamento
56	6	6,81	A
28	6	6,58	B
14	6	6,40	C
7	6	6,25	C
3	6	6,06	D
1	3	5,87	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.3.3 Caracterização dos produtos de reação

Foram realizados ensaios de DRX e FTIR com o intuito de identificar possíveis diferenças nos produtos de reação formados durante o processo de cura que ajudem a explicar as variações ocorridas nas propriedades mecânicas (UCS e E_0). Os resultados de DRX são mostrados nas Figura 5.34 e Figura 5.35 para os ligantes ativados por NaOH e KOH, respectivamente. Já os resultados de FTIR são mostrados nas Figura 5.36 e Figura 5.37, para NaOH e KOH, respectivamente.

Nas Figura 5.34a e Figura 5.35a foram apresentados no mesmo gráfico os padrões de DRX da matéria prima e de todos os ligantes analisados plotados de forma sobreposta, para facilitar a identificação das fases que já estavam presentes na matéria prima e as novas fases formadas pelo processo de álcali-ativação. Já nas Figura 5.34b e Figura 5.35b apresentam-se os padrões de DRX dos ligantes para os diferentes tempos total de cura, visando identificar possíveis diferenças nos produtos de reação em função do tempo total de cura. Para os resultados de FTIR (Figura 5.36 e Figura 5.37) foi adotada a mesma lógica.

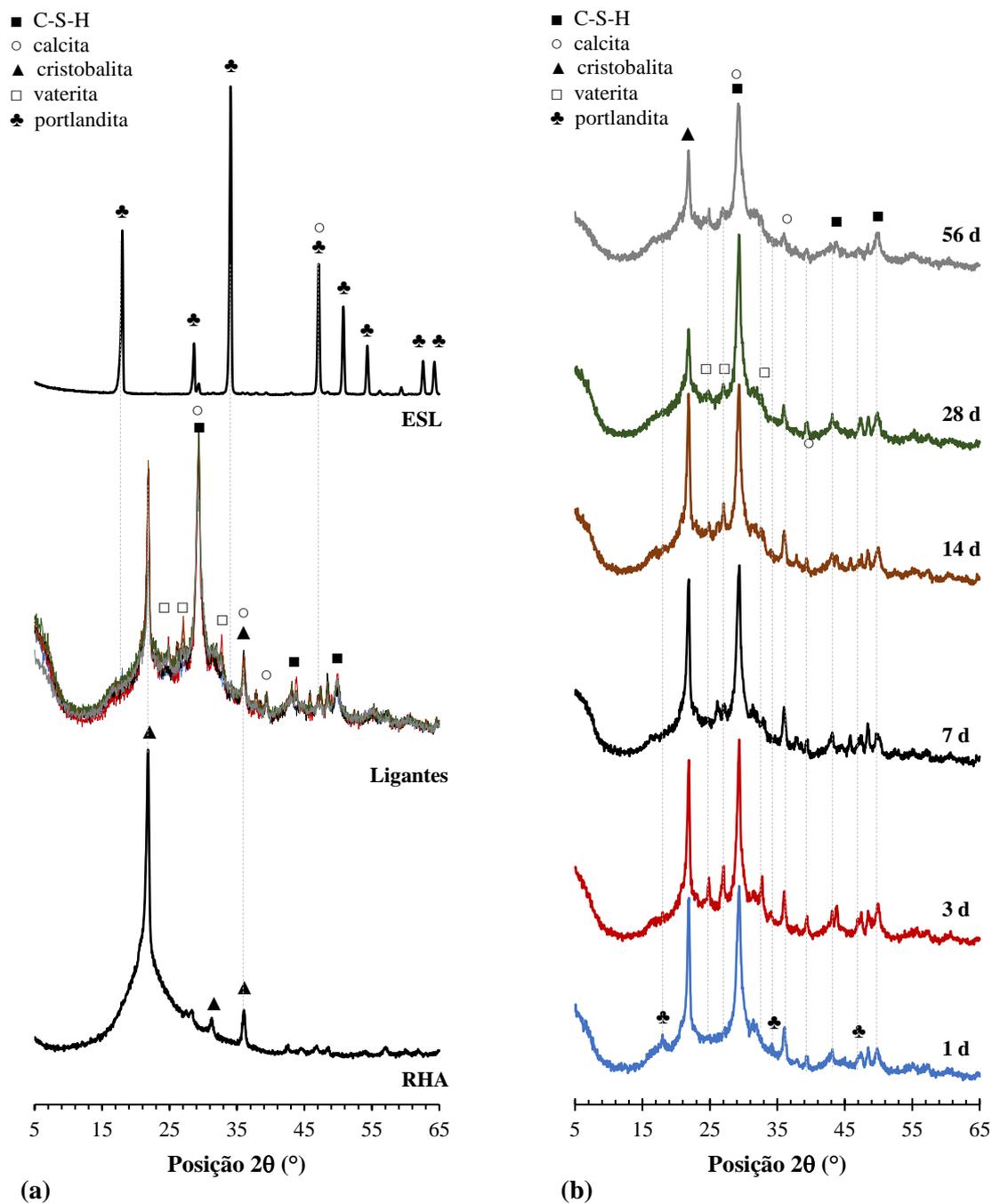


Figura 5.34 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura

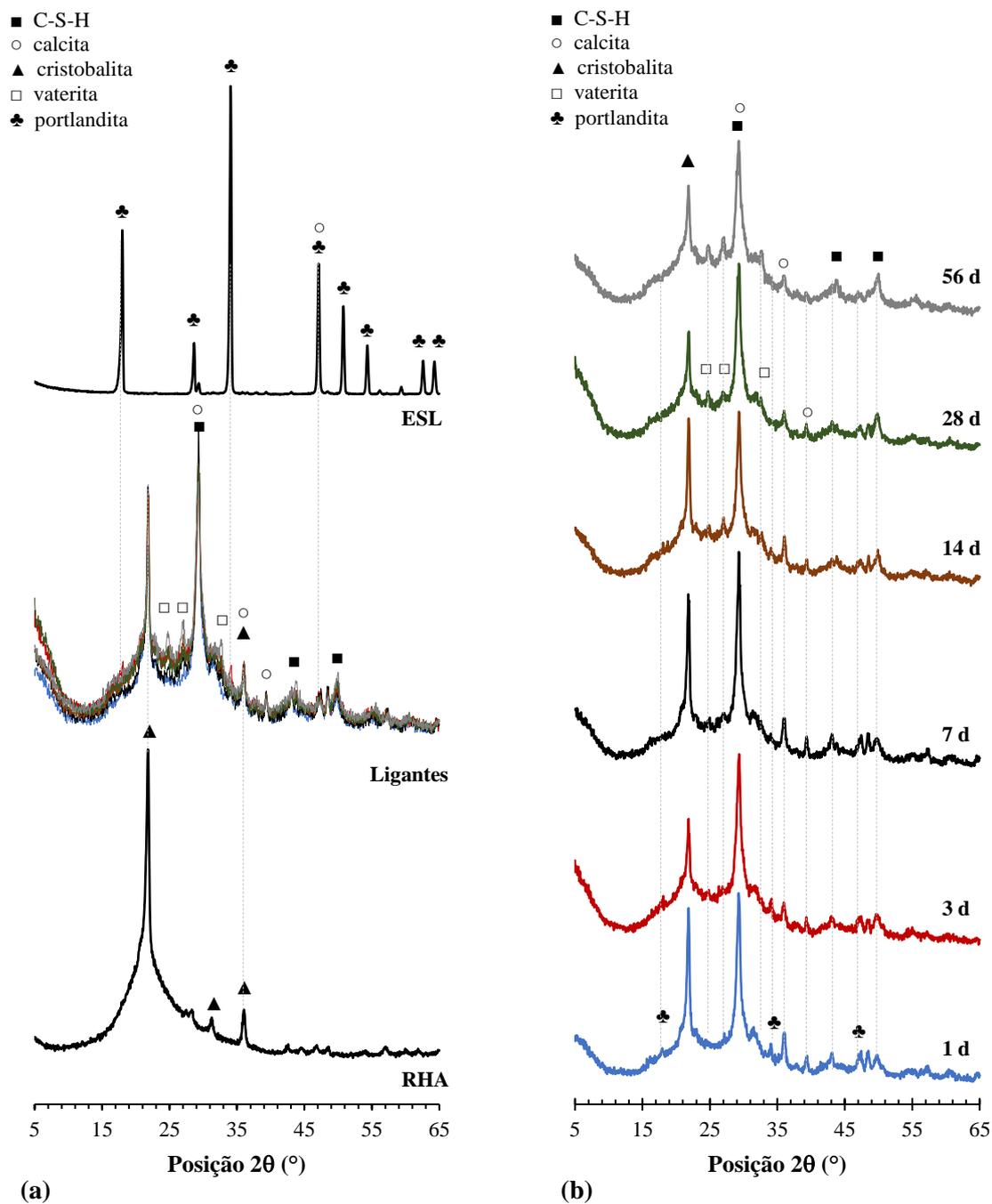


Figura 5.35 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura

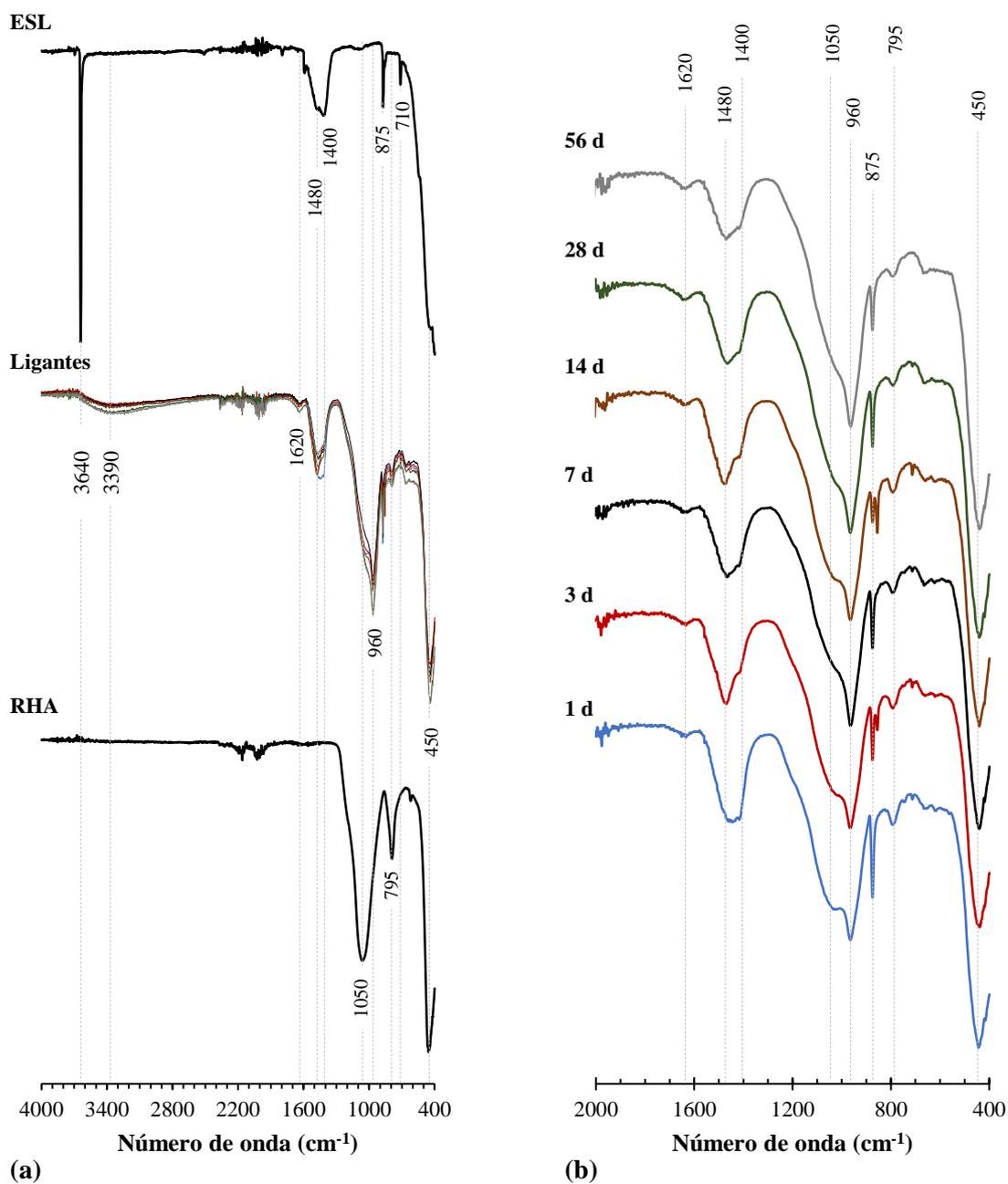


Figura 5.36 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura

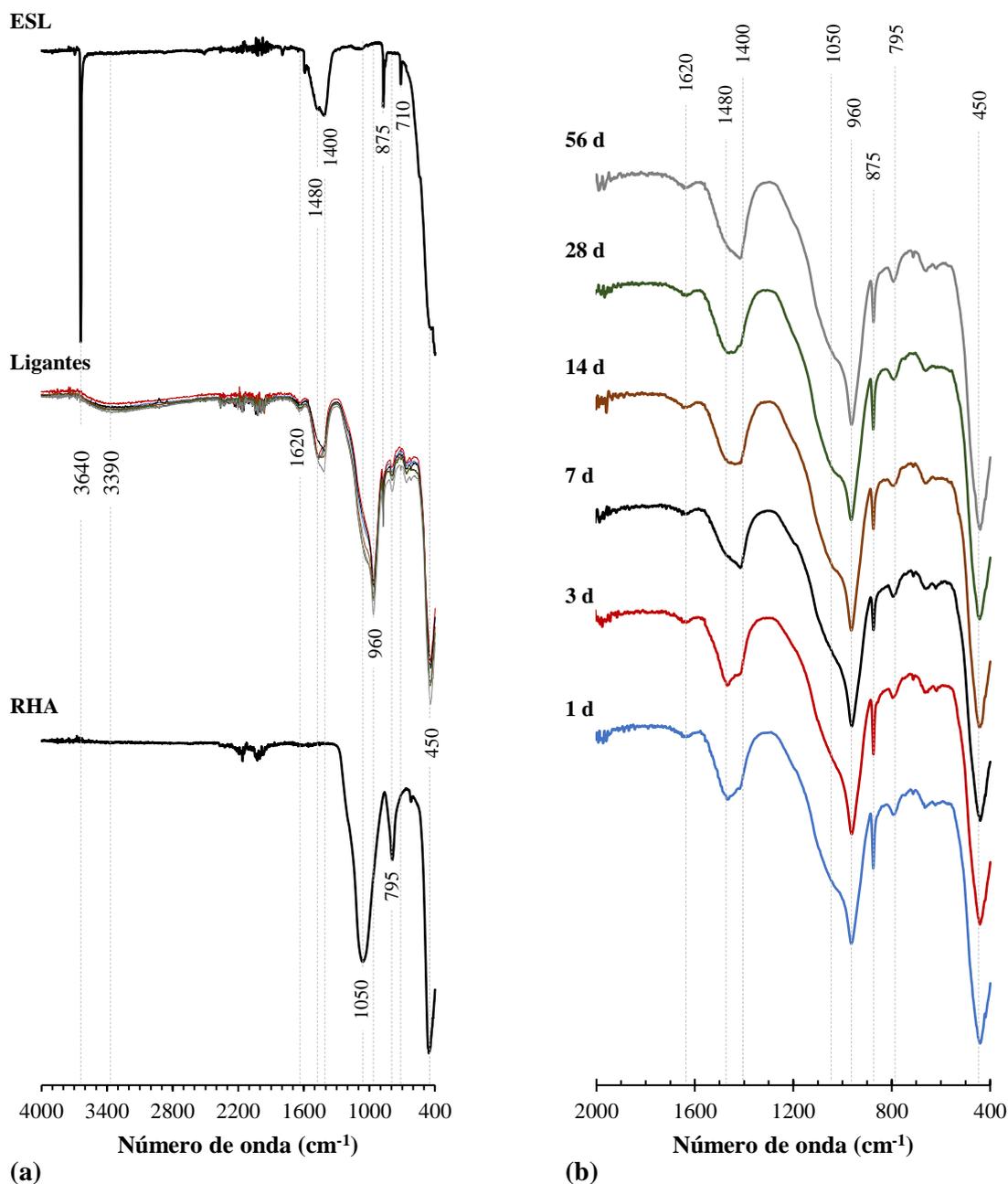


Figura 5.37 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) matéria prima e ligantes sobrepostos; b) variação do tempo total de cura

Os resultados XRD (Figura 5.34 e Figura 5.35) apresentaram os mesmos padrões dos apresentados nas etapas 2 e 3. Um deslocamento no halo amorfo de $2\theta = 15^\circ\text{-}35^\circ$ na RHA para $2\theta = 20^\circ\text{-}40^\circ$ nos ligantes álcali-ativados, indicando a formação do gel amorfo C-S-H (COSTA et al., 2021; GARCIA-LODEIRO et al., 2011; GUO; SHI; DICK, 2010; SILVA; SANTANA; WÓJCIK, 2021) e picos cristalinos de portlandita, cristobalita, calcita, vaterita e C-S-H. A cristobalita, a vaterita e calcita tem a mesma origem explicada nas etapas 2 e 3. A portlandita

foi observada apenas nos padrões de DRX de ligantes curados por 1 dia (apenas cura térmica). Após 3 dias de cura (24 h de cura térmica e 48 h de cura à temperatura ambiente) já não há mais portlandita para reagir com a sílica presente na RHA e formar C-S-H, o que foi coerente com os resultados obtidos na etapa 1 (item 5.1.4). Portanto, a partir de 3 dias de cura é provável que o pequeno ganho de resistência se dê pela formação do C-S-H de maior ordenamento estrutural, conforme discutido nas etapas 2 e 3. No entanto, assim como a variação de resistência é pequena a partir de 3 dias de cura, a variação nos picos cristalinos de C-S-H também é pequena, sendo pouco perceptível de forma qualitativa nos gráficos de DRX. Esses resultados vão ao encontro com as conclusões do trabalho de Sturm et al. (2016) de que nas primeiras 24h a maior parte dos géis cimentantes já se formaram.

Os resultados de FTIR (Figura 5.36 e Figura 5.37) também apresentaram bandas de vibração semelhantes às apresentadas nas etapas 2 e 3. Formação de carbonatos indicados nas bandas localizadas em torno de 1480-1400 e 875 cm^{-1} (NAN et al., 2008; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). Sílica amorfa residual indicada na banda localizada em torno de 1050 (FERNANDO et al., 2022). C-S-H indicado na banda em torno de 960 cm^{-1} (GARCÍA-LODEIRO et al., 2008; HANJITSUWAN et al., 2018; JIAO et al., 2018; KEN; RAMLI; CHEAH, 2015; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). Moléculas de água absorvida nas bandas em torno de 1620 e 3390 cm^{-1} (CAO et al., 2020). Por fim, parte da cristobalita nas bandas localizadas em torno de 795 e 450 cm^{-1} (HANJITSUWAN et al., 2018; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014; TCHAKOUTÉ et al., 2020).

5.4 ETAPA 5: EFEITO DA DENSIDADE DE MOLDAGEM

Nesta etapa do trabalho foi avaliado o efeito da variação na densidade de moldagem sobre o desempenho mecânico, em termos de UCS, E_0 e WA, do “ligante ótimo” ativado apenas por NaOH. Para isso variou-se o peso específico seco durante a moldagem. Durante a moldagem foi medida a pressão necessária para os espécimes atingirem o peso específico seco alvo (8, 9, 10, 11 e 12 kN/m^3).

5.4.1 Pressão de moldagem

Na Figura 5.38 mostra-se a pressão de moldagem (p) necessária para obter cada peso específico seco (γ_d) requerido. Observa-se que baixos γ_d requerem uma baixa pressão de moldagem (cerca

de 2 MPa para um γ_d de 10 kN/m³). No entanto, a partir de 10 kN/m³, há um aumento exponencial na pressão de moldagem para atingir o γ_d requerido. Para obter um γ_d de 12 kN/m³, faz-se necessária uma pressão de moldagem de aproximadamente 15 MPa. Uma boa correlação entre p e γ_d foi evidenciada através de uma equação exponencial (Equação ((5.14))), com $R^2 = 0,972$, onde p é dado em MPa e γ_d em kN/m³.

$$p = 0,0001e^{\gamma_d} \quad (5.14)$$

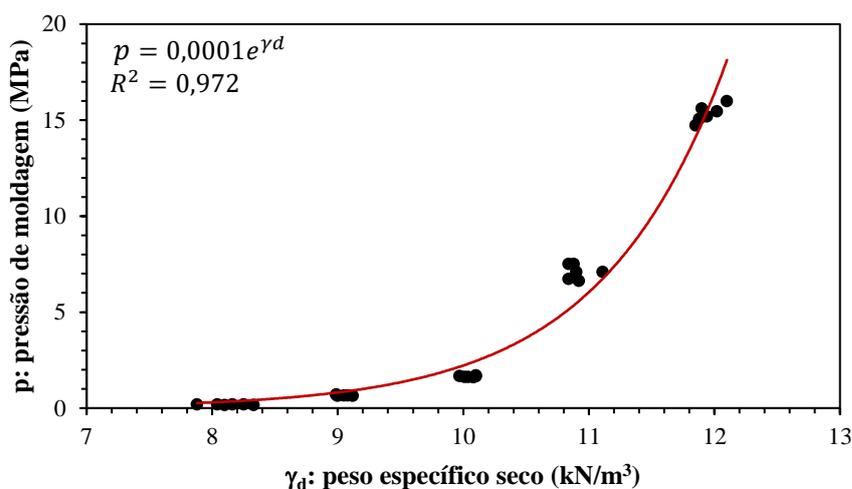


Figura 5.38 - Curva pressão de moldagem vs. peso específico seco

O aspecto dos corpos de prova imediatamente após a cura é mostrado na Figura 5.39. Percebe-se que os corpos de prova moldados com 8 e 9 kN/m³ são mais porosos que os demais, confirmando que pressões de moldagem mais baixas levam a porosidades mais altas (AHMAD et al., 2022; AHMARI; ZHANG, 2012; FENG-QING; JING; HONG-JIE, 2009; FREIDIN, 2007; GAVALI et al., 2019; NIKVAR-HASSANI et al., 2022).

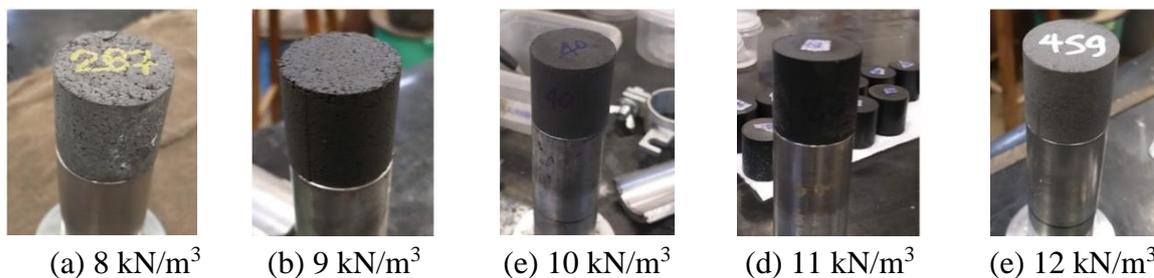


Figura 5.39 - Aspecto dos Espécimes logo após a cura

Para verificar a significância da densidade de moldagem sobre variável de resposta (pressão de moldagem) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de um fator (ONE-WAY ANOVA).

Os resultados apresentados na Tabela 5.10 mostram que a densidade de moldagem tem efeito significativo sobre a sobre a pressão de moldagem (valor-p < 0,05).

Tabela 5.10 - Tabela ANOVA para pressão de moldagem (densidade de moldagem)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : densidade de moldagem	4	987,197	246,799	3624,18	0,000
<u>Erro</u>	25	1,702	0,068		
<u>Total</u>	29	988,899			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,26 MPa; R² = 99,83%; R²_{aj} = 99,80%

Na Tabela 5.11 apresenta-se a comparação múltipla de médias, feita através do método Tukey, onde constata-se que todas as densidades de moldagem apresentam resultados de pressão de moldagem estatisticamente diferentes.

Tabela 5.11 - Comparação múltipla de médias de pressão de moldagem para cada γ_d

Densidade de moldagem (kN/m ³)	Repetições	Pressão de moldagem (MPa)	Agrupamento
8	6	0,18	A
9	6	0,66	B
10	6	1,64	C
11	6	7,09	D
12	6	15,33	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.4.2 Resistência à compressão não confinada

A relação entre a resistência à compressão não confinada (UCS) e o peso específico seco (γ_d) é mostrada na Figura 5.40. Observa-se que apenas os corpos de prova moldados com γ_d de 8 kN/m³ não obtiveram a resistência mínima de 8 MPa exigida pela ABNT NBR 6136 (ABNT, 2016) para utilização como blocos estruturais. Já os corpos de prova moldados com γ_d de 8 e 9 kN/m³ não obtiveram a resistência mínima de 13,8 MPa exigida pela ASTM C90 (ASTM, 2016) para serem utilizados como blocos estruturais. Aqui também foi evidenciado uma boa correlação entre UCS e γ_d através de uma equação exponencial (Equação 5.15), com R² = 0,954, onde UCS é dado em MPa e γ_d em kN/m³. Essa equação apresenta o mesmo comportamento daquela encontrada por Posi et al. (2013) para concretos geopoliméricos leves.

$$UCS = 0,11e^{0,5\gamma_d} \quad (5.15)$$

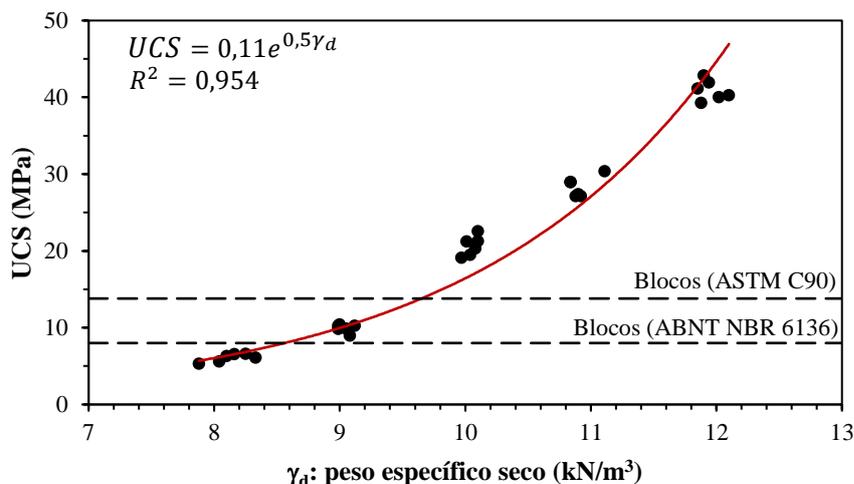


Figura 5.40 - Curva resistência a compressão não confinada vs. peso específico seco

Para verificar a significância da densidade de moldagem sobre variável de resposta (UCS) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de um fator (ONE-WAY ANOVA). Os resultados apresentados na Tabela 5.12 mostram que a densidade de moldagem tem efeito significativo sobre a sobre a pressão de moldagem (valor-p < 0,05).

Tabela 5.12 - Tabela ANOVA para UCS (densidade de moldagem)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : densidade de moldagem	4	4769,79	1192,45	1041,40	0,000
<u>Erro</u>	25	28,63	1,15		
<u>Total</u>	29	4798,41			

Obs.: S (desvio padrão) = 1,07 MPa; R² = 99,40%; R²_{aj} = 99,31%

Na Tabela 5.11 apresenta-se a comparação múltipla de médias, feita através do método Tukey, onde constata-se que todas as densidades de moldagem apresentam resultados de UCS estatisticamente diferentes.

Tabela 5.13 - Comparação múltipla de médias de UCS para cada γ_d

Densidade de moldagem (kN/m ³)	Repetições	UCS (MPa)	Agrupamento
8	6	6,08	A
9	6	9,94	B
10	6	20,69	C
11	6	28,32	D
12	6	40,91	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.4.3 Módulo de elasticidade

Na Figura 5.41 mostra-se a relação entre o módulo de elasticidade (E_0) e os peso específico seco (γ_d). Os valores de E_0 foram calculados utilizando os resultados do teste UPV e a Equação (4.2). Uma correlação entre E_0 e γ_d é mostrada na Equação (5.16), onde E_0 é dado em GPa e γ_d em kN/m³. Há também uma boa correlação entre as variáveis, com $R^2 = 0,913$.

$$E_0 = 0,53e^{0,25\gamma_d} \quad (5.16)$$

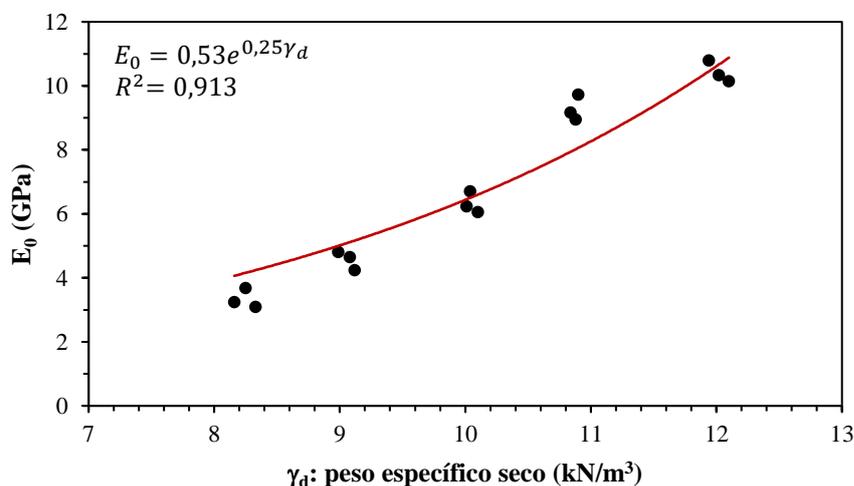


Figura 5.41 - Curva módulo de elasticidade vs. peso específico seco

Para verificar a significância da densidade de moldagem sobre variável de resposta (E_0) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de um fator (ONE-WAY ANOVA). Os resultados apresentados na Tabela 5.14 mostram que a densidade de moldagem tem efeito significativo sobre a sobre a pressão de moldagem (valor-p < 0,05).

Tabela 5.14 - Tabela ANOVA para E_0 (densidade de moldagem)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X_1 : densidade de moldagem	4	109,439	27,360	245,21	0,000
<u>Erro</u>	10	1,116	0,112		
<u>Total</u>	14	110,555			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,33 GPa; $R^2 = 98,99\%$; $R^2_{aj} = 98,59\%$

Na Tabela 5.15 apresenta-se a comparação múltipla de médias, feita através do método Tukey, onde constata-se que todas as densidades de moldagem apresentam resultados de UCS estatisticamente diferentes.

Tabela 5.15 - Comparação múltipla de médias de E_0 para cada γ_d

Densidade de moldagem (kN/m ³)	Repetições	E_0 (GPa)	Agrupamento
8	3	3,33	A
9	3	4,56	B
10	3	6,33	C
11	3	9,28	D
12	3	10,42	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.4.4 Absorção de água

A relação entre absorção de água (WA) e peso unitário seco (γ_d) é mostrada na Figura 5.42. Observa-se que somente corpos de prova moldados com γ_d acima de 9 kN/m³ obtêm absorção de água inferior ao especificado pela ABNT NBR6136 (ABNT, 2016) e ASTM C90 (ASTM, 2016) que são respectivamente 13 e 14,5%. Uma boa correlação entre WA e γ_d também foi evidenciada através de uma equação exponencial (Equação (5.17)), com $R^2 = 0,972$, onde WA é dada em % e γ_d em kN/m³.

$$E_0 = 1592e^{-0,5\gamma_d} \quad (5.17)$$

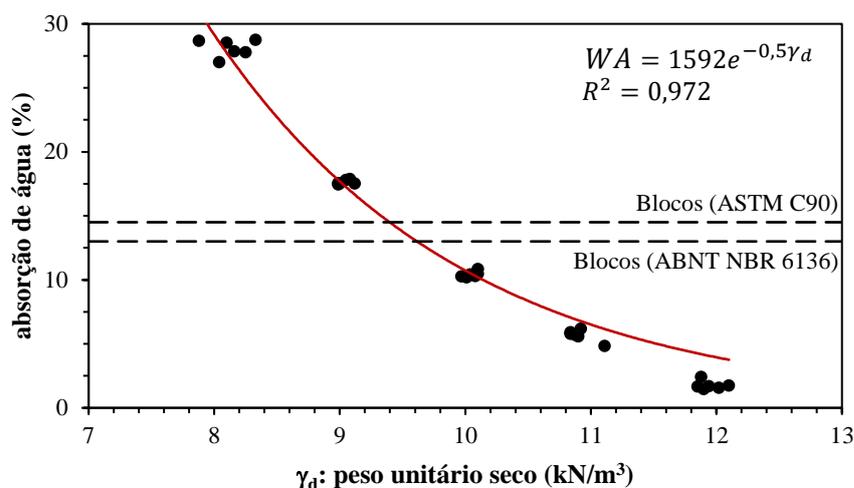


Figura 5.42 - Curva absorção de água vs. peso específico seco

Para verificar a significância da densidade de moldagem sobre variável de resposta (WA) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de um fator (ONE-WAY ANOVA). Os resultados apresentados na Tabela 5.16 mostram que a densidade de moldagem tem efeito significativo sobre a sobre a pressão de moldagem (valor-p < 0,05).

Tabela 5.16 - Tabela ANOVA para E_0 (densidade de moldagem)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X_1 : densidade de moldagem	4	2113,52	528,38	497,15	0,000
<u>Erro</u>	25	26,57	1,063		
<u>Total</u>	29	2140,09			

Obs.: S (desvio padrão) = 1,04%; $R^2 = 98,76\%$; $R^2_{aj} = 98,56\%$

Na Tabela 5.17 apresenta-se a comparação múltipla de médias, feita através do método Tukey, onde constata-se que todas as densidades de moldagem apresentam resultados de WA estatisticamente diferentes.

Tabela 5.17 - Comparação múltipla de médias de WA para cada γ_d

Densidade de moldagem (kN/m ³)	Repetições	WA (%)	Agrupamento
8	6	4,05	A
9	6	6,80	B
10	6	10,46	C
11	6	17,35	D
12	6	27,44	E

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.4.5 Relação entre a pressão de moldagem e UCS

Combinando as relações p versus γ_d (Figura 5.38) e UCS versus γ_d (Figura 5.40), é possível estabelecer uma correlação entre a resistência a compressão não confinada e a pressão de moldagem (Figura 5.43). Com esses gráficos, um projetista consegue determinar a pressão de moldagem necessária para atingir a resistência exigida no projeto. Analisando a Figura 5.43a, percebe-se que existem duas regiões distintas com comportamentos lineares. Na primeira, há um grande aumento de UCS com um pequeno incremento na pressão de moldagem. É possível atingir 20 MPa de resistência com uma pressão de moldagem de 2 MPa. Nesta região, pode-se dizer que há uma alta eficiência de moldagem já que a relação UCS/ p é em torno de 10. Na segunda região, há uma diminuição da eficiência de moldagem, pois a resistência apresenta uma taxa de incremento menor com o aumento da pressão de moldagem. Neste caso, a relação UCS/ p é em torno de 2,5. Portanto, para obter uma resistência de 40 MPa, é necessária uma pressão de moldagem em torno de 16 MPa. Comportamentos semelhantes foram encontrados em outros trabalhos (AHMAD et al., 2022; AHMAD; RASHID, 2022). O ganho de resistência com o aumento da pressão de moldagem está associado a uma maior densidade de empacotamento das partículas, o que resulta em redução da porosidade (AHMAD et al., 2022; NIKVAR-HASSANI et al., 2022; RANJBAR et al., 2017). Na Figura 5.43b mostra que uma equação de potência pode obter uma boa correlação entre UCS e p , evidenciada pela Equação (5.18), com $R^2 = 0,928$, onde UCS e p são dados em MPa. Observa-se também que pressões de moldagem acima de 1,5 MPa foram suficientes para que os espécimes obtenham as resistências requeridas pelas normas.

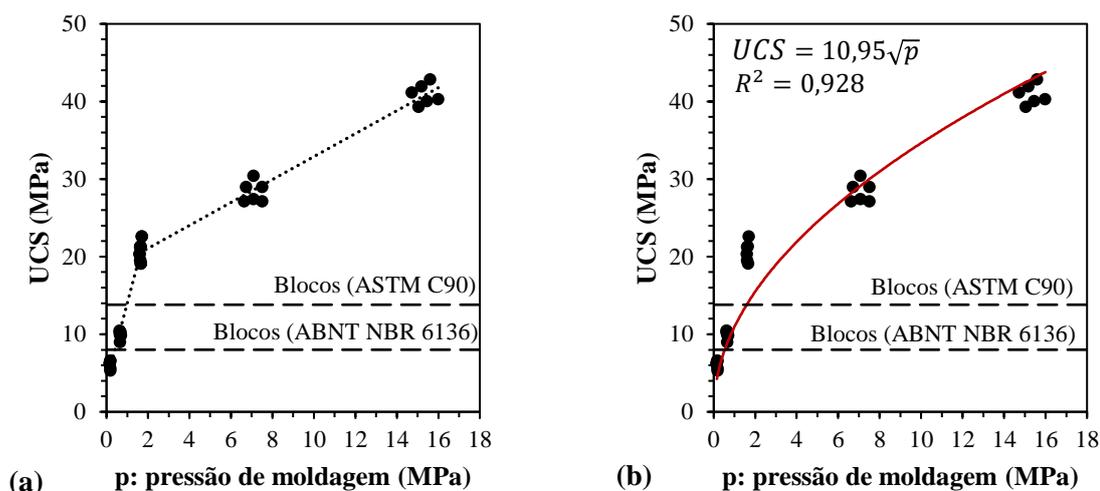


Figura 5.43 - Curvas resistência à compressão não confinada vs. pressão de moldagem: a) duas regiões distintas com comportamento linear; b) curva ajustada com equação de potência

$$UCS = 10,95\sqrt{p} \quad (5.18)$$

Os padrões de trincas desenvolvido nos corpos de prova durante o ensaio de compressão são mostrados na Figura 5.44. Os de baixa pressão de moldagem (Figura 5.44a) falharam ao longo das bordas, formando pequenos fragmentos semelhantes a lascas, mas as partes centrais do corpo de prova permaneceram intactas em formato de ampulheta (ruptura dúctil). Por outro lado, os corpos de prova preparados com alta pressão de moldagem (Figura 5.44b) apresentaram ruptura abrupta e trincas significativas nas partes centrais dos corpos de prova, além de trincas nas bordas (ruptura frágil).

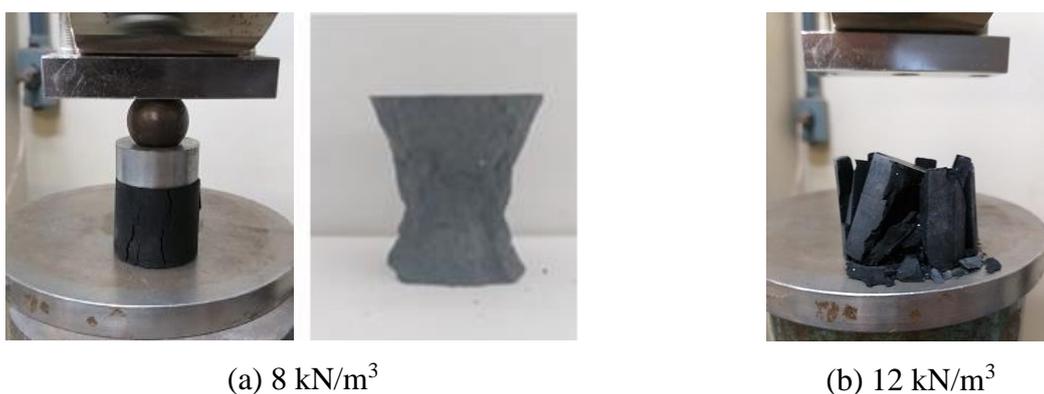


Figura 5.44 - Padrão de falha: a) baixa pressão de moldagem; b) alta pressão de moldagem

5.4.6 Relação entre E_0 e UCS

Na Figura 5.45 apresenta-se uma curva correlacionando os resultados de E_0 e UCS do ligante RHA-ESL. Uma boa correlação entre E_0 e UCS foi evidenciada através de uma equação de

potência com $R^2 = 0,936$, Equação (5.19), onde E_0 é dado em GPa e UCS em MPa. A equação é semelhante a Equação (5.5) obtida no estudo de otimização do ligante (seção 5.1.3). Percebe-se apenas a diferença nos escalares das equações (1,34 na Equação (5.5) e 1,57 na Equação (5.19)).

$$E_0 = 1,57\sqrt{UCS} \quad (5.19)$$

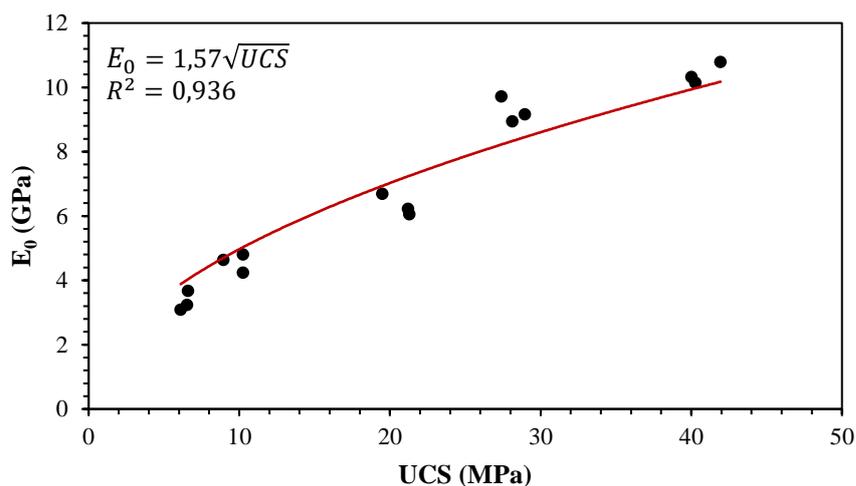


Figura 5.45 - Relação entre E0 e UCS

5.4.7 Caracterização dos produtos de reação

Na Figura 5.46 apresentam-se os padrões de DRX para os diferentes pesos específicos secos. Os padrões observados são os mesmos observados nas etapas anteriores. O deslocamento do halo amorfo para $2\theta = 20^\circ$ - 40° caracterizando a formação do C-S-H amorfo e picos de calcita, cristobalita, vaterita e C-S-H. Pode-se observar nos padrões de DRX que não há alteração perceptível no teor da fase cimentícia (C-S-H) sob diferentes pesos específicos secos (sob diferentes pressões de moldagem), o que indica que este parâmetro não influencia na formação dos géis do processo de álcali-ativação (NI et al., 2022). Por outro lado, um aumento da carbonatação pode ser observado com o surgimento de picos de vaterita apenas nos corpos de prova moldados com pesos específicos secos mais baixos (8, 9 e 10 kN/m^3), o que se deve à maior porosidade desses corpos de prova (LI et al., 2020).

Os resultados de FTIR para diferentes pesos específicos secos são mostrados na Figura 5.47. Os resultados observados são os mesmos das etapas anteriores. Estes resultados de análise espectral FTIR estão de acordo com os resultados encontrados na análise de DRX. Assim como

observado nos resultados de DRX, para FTIR também não houve alterações perceptíveis na intensidade da fase cimentante (960 cm^{-1}) sob diferentes pesos específicos secos. Observa-se que em pesos específicos secos mais baixos (8, 9 e 10 kN/m^3), há um aumento na intensidade das ondas atribuídas às vibrações das ligações O-C-O (banda de carbonato), principalmente ondas em torno de 875 cm^{-1} , concordando com o observado nos resultados de DRX.

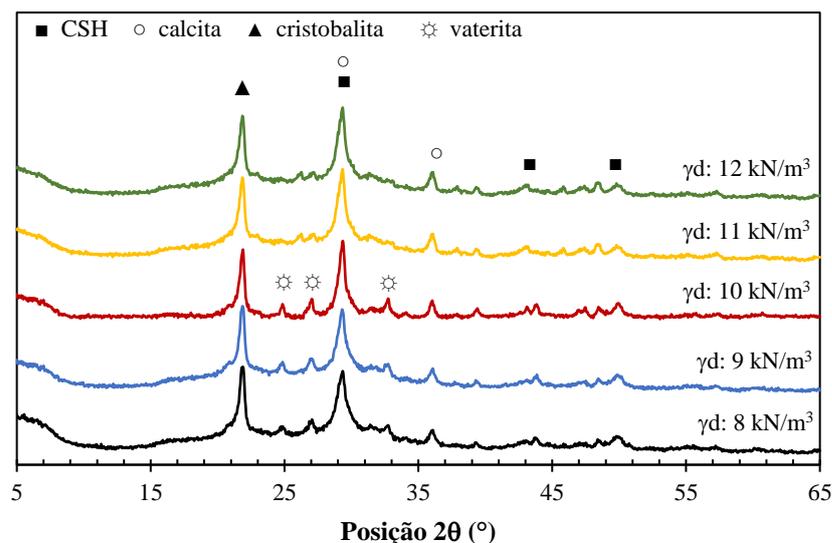


Figura 5.46 - Resultados de DRX para diferentes pesos específicos secos

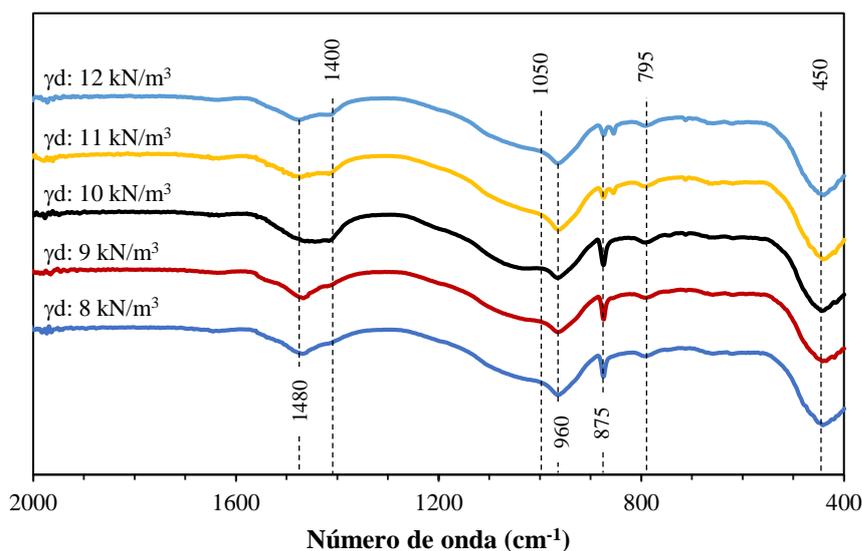


Figura 5.47 - Resultados de FTIR para diferentes pesos específicos secos

A pequena variação dos padrões de DRX e dos espectros de FTIR corroboram com a hipótese de que o ganho de resistência advém da redução da porosidade da matriz e não de um aumento na formação do gel C-S-H.

5.4.8 O índice porosidade / teor volumétrico de ligante

A resistência de um concreto de OPC depende de vários fatores, mas o mais importante é o fator água/cimento (a/c) que é uma relação do peso de água e o peso do cimento. Quanto menor for este fator maior será a resistência do concreto (METHA; MONTEIRO, 2005). Segundo Neville e Brooks (2010) quem primeiro estabeleceu esta relação de dependência foi Abrams (em 1919) que demonstrou, baseando-se em pesquisas laboratoriais, que a resistência do concreto dependia das propriedades da pasta de cimento endurecida, a qual por sua vez, era uma função direta do fator água/cimento (a/c). A chamada Lei de Abrams é utilizada para a formação da curva de correlação do fator (a/c) em função de uma dada resistência a compressão do concreto para uma determinada idade, Figura 5.48. Para os elementos pré-fabricados de concreto, por exemplo, é interessante ter-se estas curvas para várias idades.

Todavia o fator (a/c) é um parâmetro adequado em misturas onde há saturação e o volume de água reflete o volume de vazios da mistura, como é o caso da maioria dos concretos e argamassas de OPC. No entanto Consoli et al. (2007), em uma pesquisa sobre solos artificialmente cimentados, demonstraram que para materiais onde a mistura está em estado não saturado, a relação entre o volume de vazios e volume de agente cimentante (V_v/V_c) seria mais adequada que o fator (a/c), onde o volume de vazios representa a soma de água e ar. Porém os autores encontraram uma maneira mais elegante de expressar essa relação utilizando a porosidade (η), expresso pela a relação entre o volume de vazios e o volume total (V_v/V_T), e o teor volumétrico de ligante (B_{iv}), expresso pela relação entre o volume de ligante e o volume total (V_c/V_T), conforme equação (5.20).

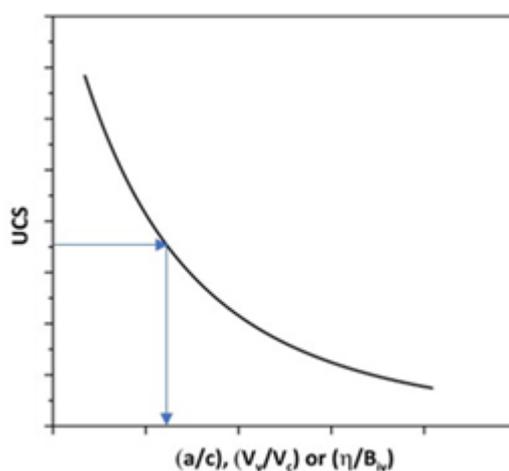


Figura 5.48 - Lei de Abrams: UCS vs. a/c ou UCS vs. V_v/V_c ou UCS vs. η/B_{iv}

$$\frac{V_v}{V_c} = \frac{\frac{V_v}{V_T}}{\frac{V_c}{V_T}} = \frac{\eta}{B_{iv}} \quad (5.20)$$

Onde: η = porosidade (volume de vazios pelo volume total);

B_{iv} = teor volumétrico de ligante (volume de ligante pelo volume total)

Desde então diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com diferentes agentes cimentantes relacionando resultados de resistência, rigidez e perda de massa ao índice (η/B_{iv}) (BALDOVINO et al., 2020; BRUSCHI et al., 2021; CONSOLI et al., 2007, 2012, 2018a, 2018b, 2019, 2020b, 2021a; CONSOLI; LOPES; HEINECK, 2009; CORRÊA et al., 2021; DIAMBRA et al., 2017; HENZINGER; SCHÖMIG, 2020; KHAJEH; MOLA-ABASI; NADERI SEMSANI, 2019; MOLA-ABASI; KHAJEH; NADERI SEMSANI, 2018).

Diambra et al. (2017) demonstrou que a resistência a compressão de misturas solo-ligante pode ser expressa pela equação (5.21).

$$UCS = K \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{1/a}} \right]^{-a} \quad (5.21)$$

Onde: K e a = escalares;

Diferentes estudos utilizando areias e siltes encontraram 0,28 como um valor adequado ao parâmetro ($1/a$) para correlacionar o índice (η/B_{iv}) com os resultados de UCS (BRUSCHI et al., 2021; CONSOLI et al., 2007, 2018a, 2018b, 2019, 2020b, 2021a; CORRÊA et al., 2021).

Os resultados obtidos para UCS, E_0 e WA foram correlacionados com o índice porosidade / teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}) e mostrados graficamente nas Figura 5.49, Figura 5.50 e Figura 5.51, respectivamente. Na Equação (5.22) mostra-se a correlação entre UCS e índice η/B_{iv} por meio de uma equação de potência, com $R^2 = 0,965$. Os resultados estão de acordo com os encontrados no trabalho de Consoli et al. (2018a). Por outro lado, na Equação (5.23) mostra que E_0 e índice η/B_{iv} também apresentam uma boa correlação por meio de uma equação de potência, com $R^2 = 0,865$. No entanto, observa-se que o valor do expoente do termo η/B_{iv} para este caso é $a/2$. Esses resultados concordam com os indicados nas seções 5.1.3 e 5.4.6, que mostraram que E_0 se correlaciona com a raiz quadrada do UCS. Já na Equação (5.24) mostra-se a correlação entre WA e índice η/B_{iv} por meio de uma equação de potência, com $R^2 = 0,932$.

$$UCS \text{ (MPa)} = 4,08 \cdot \left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0,28}} \right)^{-3,57} \quad R^2 = 0,965 \quad (5.22)$$

$$E_0 \text{ (GPa)} = 3,13 \cdot \sqrt{\left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0,28}} \right)^{-3,57}} \quad R^2 = 0,864 \quad (5.23)$$

$$WA \text{ (\%)} = 53,32 \cdot \left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0,28}} \right)^{3,57} \quad R^2 = 0,932 \quad (5.24)$$

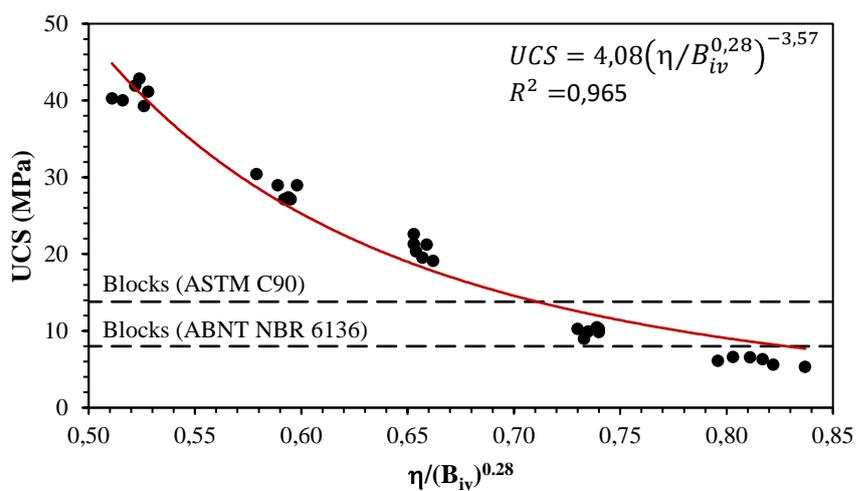


Figura 5.49 - Curva UCS vs. η/B_{iv}

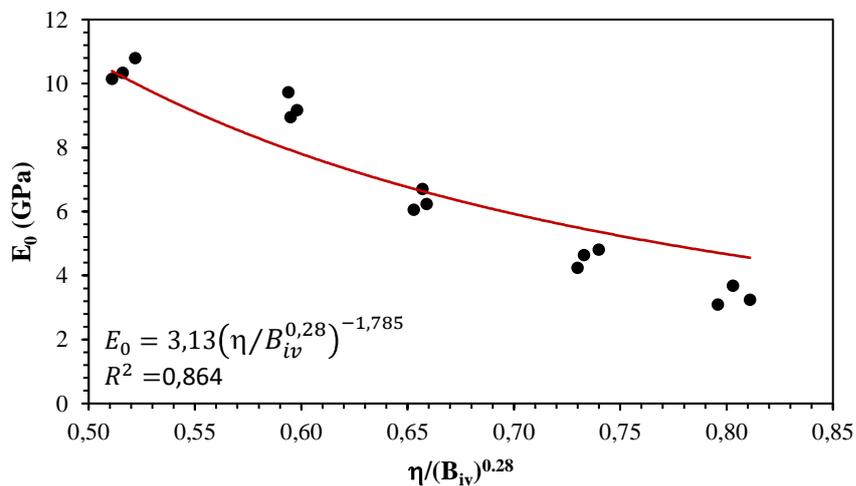


Figura 5.50 - Curva E_0 vs. η/B_{iv}

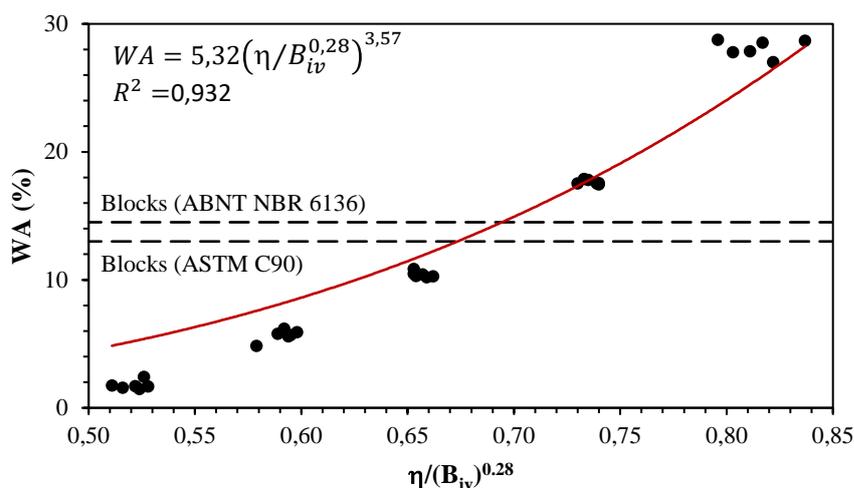


Figura 5.51 - Curva WA vs. η/B_{iv}

Analisando os gráficos das Figura 5.49, Figura 5.50 e Figura 5.51, pode-se observar que misturas com baixa porosidade e alto teor de ligante (ou seja, baixo η/B_{iv}) apresentam maior resistência mecânica e rigidez. Mantendo o teor de ligante (B_{iv}) fixo, se a porosidade (η) aumentar, o índice η/B_{iv} tende a aumentar, e a resistência e rigidez, consequentemente, tendem a diminuir. A porosidade da mistura está diretamente relacionada à pressão de moldagem. Alterar a porosidade de uma mistura significa alterar a área de contato (empacotamento) entre as partículas (AHMAD et al., 2022; NIKVAR-HASSANI et al., 2022; RANJBAR et al., 2017). Por outro lado, mantendo a porosidade fixa (fixando a pressão de moldagem), se o teor de ligante aumenta, o índice η/B_{iv} tende a diminuir, e a resistência e rigidez tendem a aumentar. Alterar o teor de aglutinante em uma mistura significa ter um volume maior (ou menor) de géis cimentantes na matriz.

A Figura 5.49 é a representação gráfica da Lei de Abrams que reproduz uma curva de correlação entre o fator (w/c ou V_v/V_c ou η/B_{iv}) e a resistência à compressão obtida. Para elementos pré-moldados, como blocos, essa curva é muito útil pois o projetista pode determinar a porosidade e o teor de ligante necessários para atingir a resistência requerida na construção.

5.5 ETAPA 6: COMPORTAMENTO SOB ALTAS TEMPERATURAS

Nesta etapa avaliou-se o comportamento do “ligante ótimo” submetido a temperaturas elevadas. Aos 7 dias de idade os corpos de prova foram submetidos às temperaturas de 100, 200, 400, 600, 800 e 1000°C por 2 horas a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. No dia

seguinte foram realizados ensaios UPV, UCS, WA bem como medições de variação de massa e dimensões.

5.5.1 Resistência à compressão não confinada

Os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.52, 5.52, 5.55 e 5.56 representando, respectivamente, resistência à compressão, velocidade de pulso ultrassônico, absorção de água, perda de massa acumulada, perda de volume acumulada e densidade aparente e serão analisados conjuntamente.

Quando a temperatura atinge 200°C há uma brusca perda de massa no ligante, cerca de 25%, mas uma perda apenas moderada de volume (cerca de 3%) o que ocasionou uma queda na densidade aparente de 1,37 para 1,07 g/cm³. Possivelmente essa perda de massa está relacionada à água utilizada na mistura, que nesta etapa é de 35% em relação ao peso de ligante. Neste intervalo de temperatura ocorre também uma diminuição da velocidade da onda ultrassônica que atravessa o material. Provavelmente devido à perda de água que ocupava os poros da matriz polimérica. O aumento da absorção de água em relação ao ocorrido à temperatura ambiente é um indicativo de aumento na porosidade do material. Em contrapartida, a resistência aumentou neste intervalo. Uma hipótese é que tenha ocorrido nova aceleração das reações de álcali-ativação ainda não ocorridas durante a cura térmica. Neste intervalo começa a haver uma ligeira mudança de tonalidade no material, Figura 5.58. Nenhuma fissura foi percebida nos corpos de prova e o modo de ruptura dos corpos de prova foi semelhante ao ocorrido à temperatura ambiente, Figura 5.59a.

A 400°C continua havendo perda significativa de massa, agora 30% no acumulado, e a perda de volume ainda continua baixa (cerca de 5%). A velocidade do pulso ultrassônico segue em decréscimo e a absorção de água segue aumentado indicando aumento na porosidade. A resistência segue incrementando, provavelmente por aceleração das reações de álcali-ativação. Há um acentuado clareamento do material quando exposto a 400°C, indicando uma possível perda de matéria orgânica. Percebe-se também uma mudança no som emitido pelo espécime. Quando este é impactado passa a emitir um som parecido ao emitido pelos materiais cerâmicos. Uma ligeira fissura foi identificada na base do corpo de prova, Figura 5.60a. Outra percepção importante é que a ruptura a compressão ocorre de forma frágil (estalo), fragmentando todo o corpo de prova, Figura 5.59b.

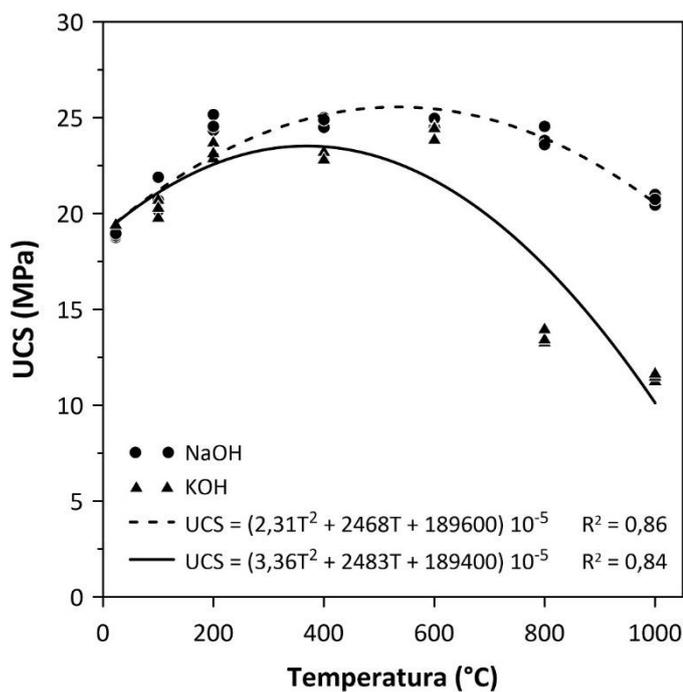


Figura 5.52 - Curva UCS vs. temperatura

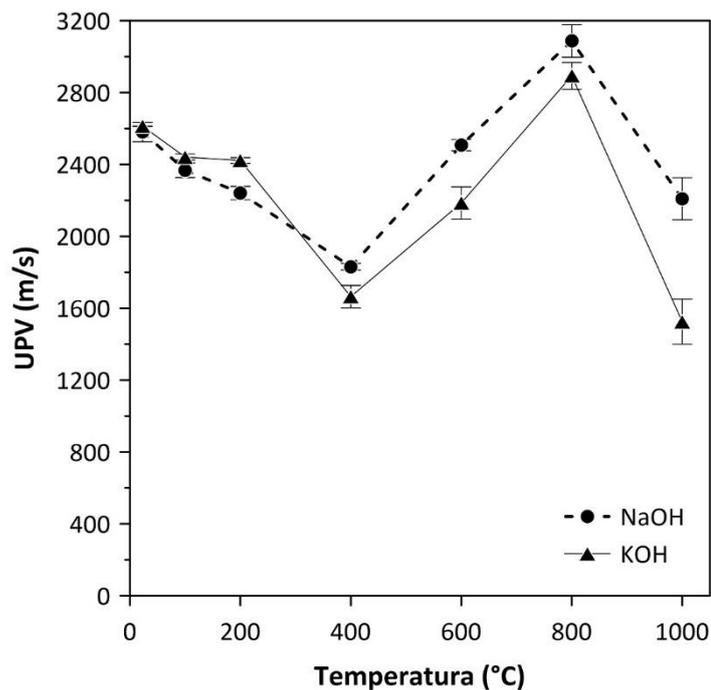


Figura 5.53 - Curva UPV vs. temperatura

Quando atinge 600°C a resistência atinge o maior valor, cerca de 25 MPa, que é 40% mais resistente que a resistência alcançada à temperatura ambiente. A perda de massa começa a se estabilizar, sendo de cerca de 5% em relação a temperatura anterior e a perda de volume ainda não é acentuada (cerca de 8% de perda acumulada). Ocorre um incremento na velocidade do pulso

ultrassônicos e uma diminuição da absorção de água, novamente ligado a porosidade da matriz, visto que a densidade aparente do material aumentou. Não houve mudança perceptível de coloração neste intervalo e a ruptura, assim como na temperatura anterior, ocorreu de forma frágil. Percebeu-se um aumento na fissuração da base do corpo de prova, mas as demais regiões permaneceram sem fissuração, Figura 5.60b. Neste intervalo de temperaturas (400 a 600°C) sabe-se que ocorre a dissociação da portlandita e do gel C-S-H em matrizes de OPC (KHOURY, 2008; LAHOTI; TAN; YANG, 2019).

Ao atingir 800°C ocorre uma acentuada perda de dimensões (volume), mas não de massa. O volume reduz mais de 20% em relação à temperatura anterior, enquanto perde-se apenas 3% de massa. Assim há um aumento da densidade aparente e uma diminuição da absorção de água, indicando uma diminuição da porosidade. Há um acentuado acréscimo na velocidade do pulso ultrassônico, provavelmente causado pela redução de volume consequente diminuição dos poros na matriz. A resistência do ligante ativado por NaOH tem um leve decréscimo, enquanto a resistência do ligante ativado por KOH sofre um acentuado decréscimo. Houve uma acentuada mudança de coloração no material, ficando agora todo o material num tom claro, Figura 5.58. Provavelmente toda matéria orgânica existente foi consumida neste intervalo de temperatura. Percebe-se que novamente ocorre uma mudança no som emitido pelo material ao ser impactado, apresentando um som semelhante ao emitido por rochas. Observa-se também surgimento de fissuras visíveis em toda extensão do corpo de prova, Figura 5.61. Neste intervalo de temperaturas (600 a 800°C) sabe-se que ocorre a dissociação da calcita e perda total da água de hidratação em matrizes de OPC (KHOURY, 2008; LAHOTI; TAN; YANG, 2019). Ocorre nova mudança na forma de ruptura do material. Durante o ensaio de UCS o material foi se desintegrando de fora pra dentro (esfoliando), mas aparentemente mantinha um núcleo íntegro que era capaz de continuar resistindo ao esforço aplicado, Figura 5.59c.

Por fim, aos 1000°C há novamente uma acentuada perda de volume, cerca de 10%, sem apresentar nenhuma perda de massa, o que acarretou em aumento da densidade aparente e redução da absorção de água. A velocidade do pulso ultrassônico volta a decrescer. Já a UCS tem um decréscimo na mesma ordem de grandeza. O ligante ativado por NaOH retorna ao mesmo patamar da resistência alcançada à temperatura ambiente, enquanto o ligante ativado por KOH tem um decréscimo mais agudo, mas apresentando ainda 63% da resistência que tinha a temperatura ambiente. Nesta temperatura ocorre um pequeno alargamento da base do corpo

de prova, semelhante a uma deformação por fluência, Figura 5.58, e nenhuma fissuração é percebida no corpo de prova.

Ensaio de DRX e FTIR foram realizados para compreender os fenômenos ocorridos nesta etapa da pesquisa. Provavelmente formou-se alguma fase cristalina com boa resistência a temperaturas elevada (HOSAN; HAQUE; SHAIKH, 2016).

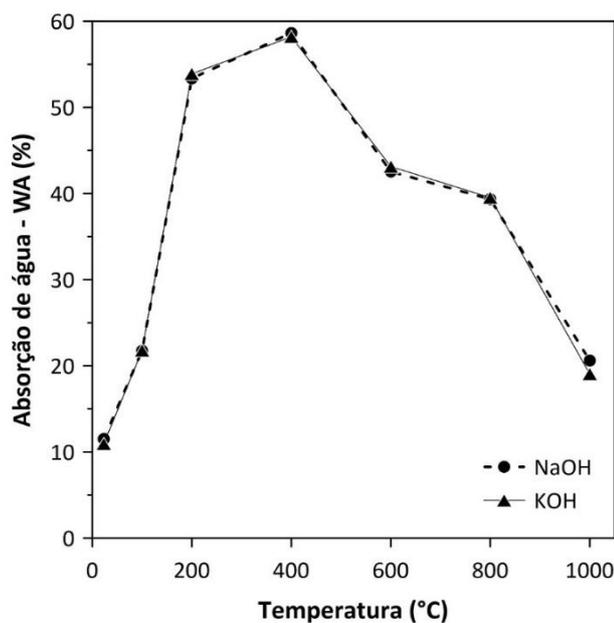


Figura 5.54 - Absorção de água vs. temperatura

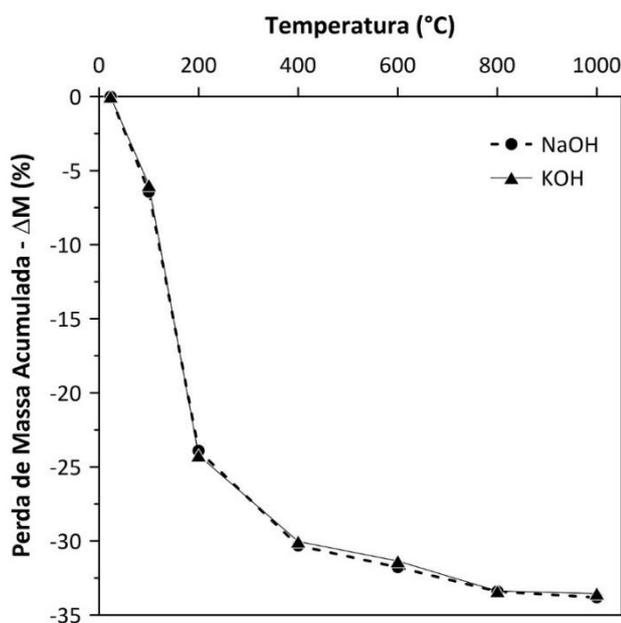


Figura 5.55 - Perda de massa acumulada vs. temperatura

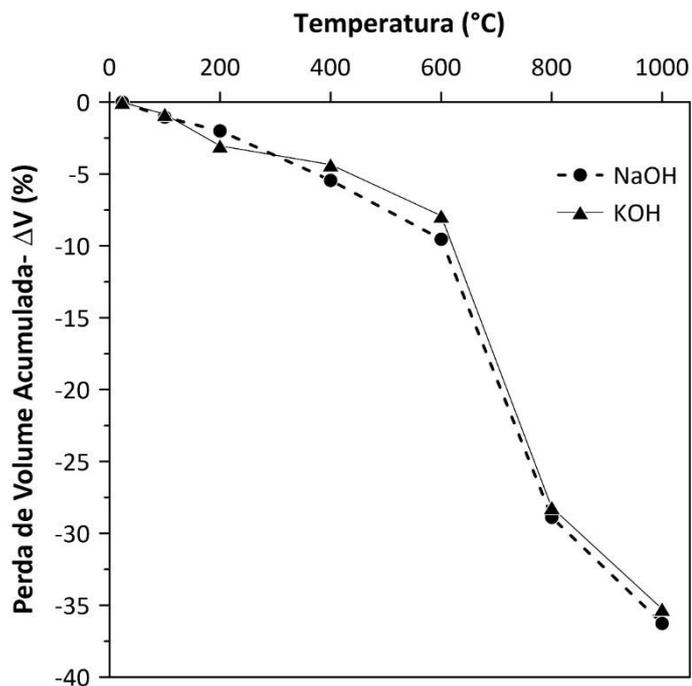


Figura 5.56 - Perda de volume acumulada vs. Temperatura

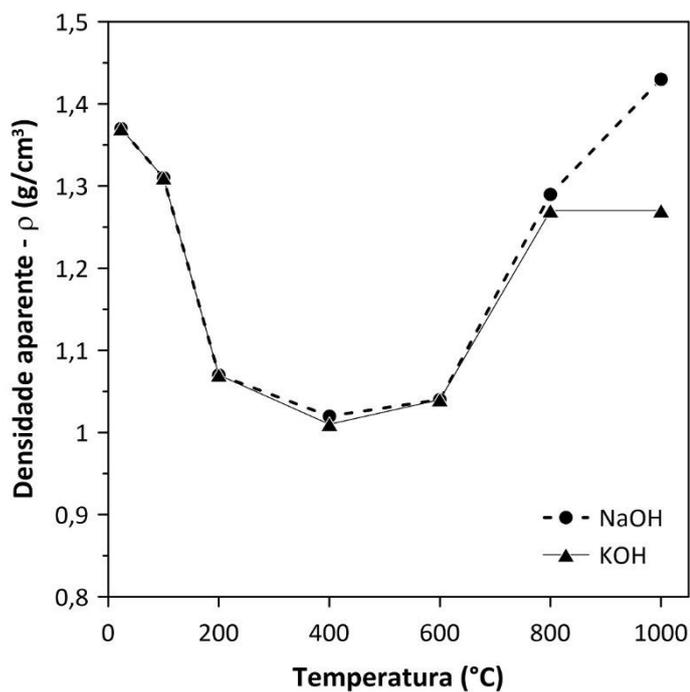


Figura 5.57 - Densidade aparente vs. temperatura

Procurou-se correlacionar os resultados obtidos experimentalmente com alguma curva que pudesse prever o comportamento do material sob ação de temperaturas elevadas o que foi possível utilizando as equações de segundo grau descritas a seguir, equações (5.25) e (5.26), para NaOH e KOH, respectivamente.

$$UCS_{NaOH}(MPa) = (2,31T^2 + 2468T + 189600)10^{-5} \quad R^2 = 0,86 \quad (5.25)$$

$$UCS_{KOH}(MPa) = (3,36T^2 + 2483T + 189400)10^{-5} \quad R^2 = 0,84 \quad (5.26)$$

Onde: T = Temperatura (°C);

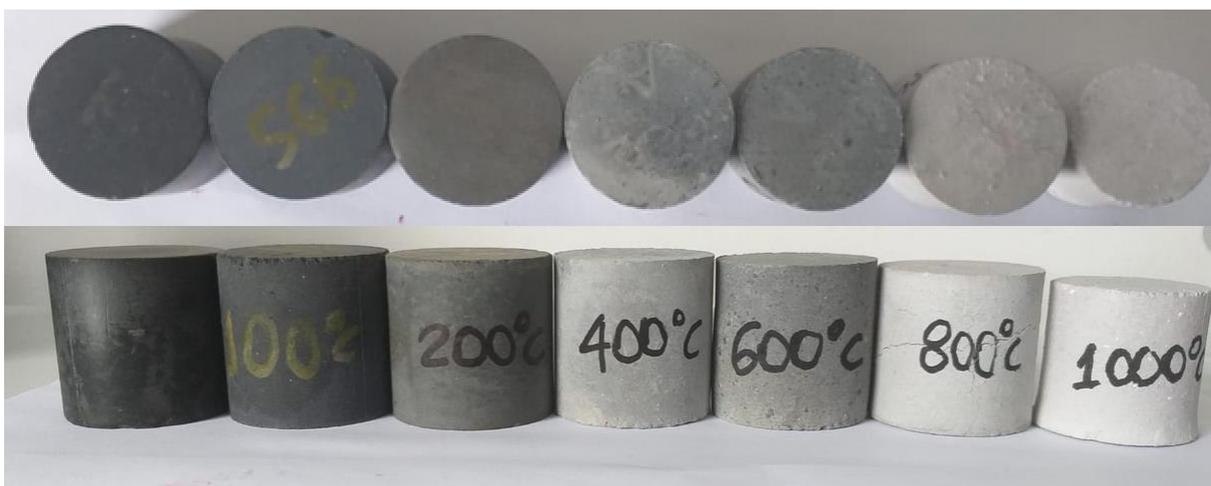
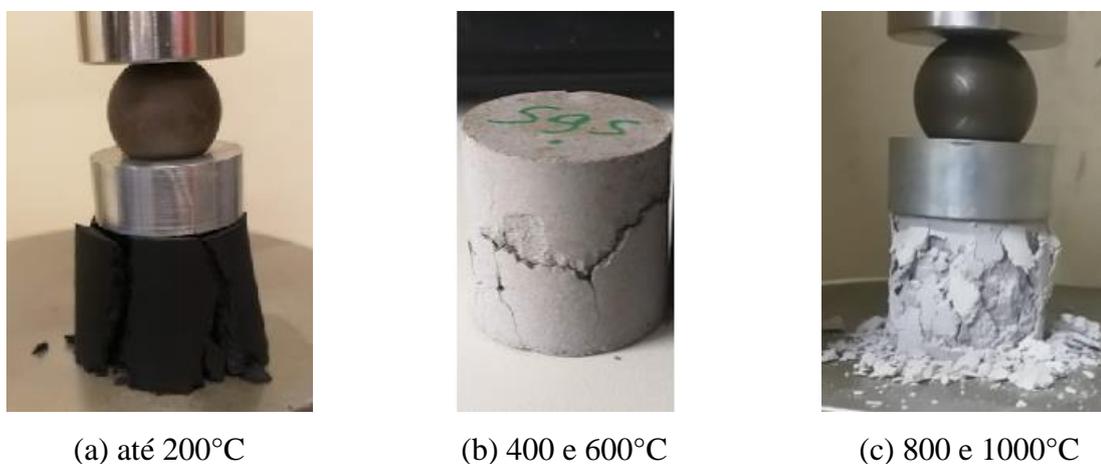


Figura 5.58 - Aspecto dos corpos de prova após exposição à temperatura elevada



(a) até 200°C

(b) 400 e 600°C

(c) 800 e 1000°C

Figura 5.59 - Modos de ruptura após exposição a temperaturas elevadas



(a) 400°C

(b) 600°C

Figura 5.60 - Fissuras apresentadas após exposição a 400 e 600°C



Figura 5.61 - Fissuras apresentadas após exposição a 800°C

5.5.2 Análise de variância (ANOVA)

Para verificar a influência dos parâmetros controláveis (temperatura e tipo de ativador alcalino) sobre a variáveis resposta (UCS) foi realizada uma ANOVA, mediante um modelo de dois fatores (TWO-WAY ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Tabela ANOVA para UCS dos ligantes álcali-ativados (elevação de temperatura)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
X ₁ : Temperatura	6	373,393	62,232	400,01	0,000
X ₂ : tipo de ativador	1	113,449	113,449	729,21	0,000
X ₁ *X ₂	6	182,499	30,416	195,51	0,000
<u>Erro</u>	28	4,356	0,156		
<u>Total</u>	41	673,697			

Obs.: S (desvio padrão) = 0,39 MPa; R² = 99,35%; R²_{aj} = 99,05%

Os resultados da ANOVA mostram que os efeitos principais temperatura e tipo de ativador alcalino (TYPE) assim como a interação entre eles têm um efeito significativo sobre a UCS (valor-p < 0,05). A maior magnitude de efeito observada (Valor-F) foi para o tipo de ativador (729,21), seguido pela temperatura (400,01) e pela interação entre esses fatores (195,51). Logo, observa-se que o tipo de ativador tem uma influência maior sobre a resistência do que a temperatura nessa situação.

Na Tabela 5.19 apresenta-se a comparação múltipla de médias das resistências realizada pelo método de Tukey, onde percebe-se não haver diferença significativa entre a resistência do

material após exposição a temperaturas de 200, 400 e 600°C, pois as médias que compartilham a mesma letra são estatisticamente iguais. Após exposição a 800°C a resistência do material volta ao mesmo patamar da resistência à temperatura ambiente.

Tabela 5.19 - Comparação múltipla de médias de UCS para a temperatura

Temperatura (°C)	Repetições	UCS (MPa)		
23	6	19,16	A	
100	6	20,63		B
200	6	24,00		C
400	6	23,93		C
600	6	24,56		C
800	6	18,81	A	
1000	6	16,13		D

Obs: Médias que compartilham a mesma letra são significativamente iguais

5.5.3 Caracterização dos produtos de reação

Foram realizados ensaios de DRX e FTIR com o intuito de identificar possíveis diferenças nos produtos de reação formados durante o processo de exposição a temperaturas elevadas que ajudem a explicar as variações ocorridas nas propriedades mecânicas (UCS). Na Figura 5.62 são mostrados os padrões para ligantes ativados por NaOH e na Figura 5.63 os ativados por KOH. Já os resultados de FTIR são mostrados na Figura 5.64 para NaOH e na Figura 5.65 para KOH.

Os resultados de DRX apresentam os mesmos padrões das etapas anteriores até a exposição a 600°C (Figura 5.62a e Figura 5.63a). C-S-H amorfo, cristobalita, calcita, vaterita e C-S-H semicristalino foram encontrados até exposição à temperatura de 600°C. Após exposição à 800°C (Figura 5.62b e Figura 5.63b) houve a decomposição do C-S-H que foi transformado em wollastonita (CaSiO₃). Segundo Yu et al. (1999), a wollastonita é formada a partir dos 780°C.

Os resultados de FTIR também apresentaram bandas de vibração semelhantes às encontradas nas etapas anteriores até a exposição a 600°C (Figura 5.64a e Figura 5.65a). Após exposição à 800°C (Figura 5.64a e Figura 5.65a), apenas cristobalita e wollastonita foram encontradas no

material. Esses resultados de análise dos espectros de FTIR complementam e corroboram com os resultados descritos anteriormente para análise de DRX.

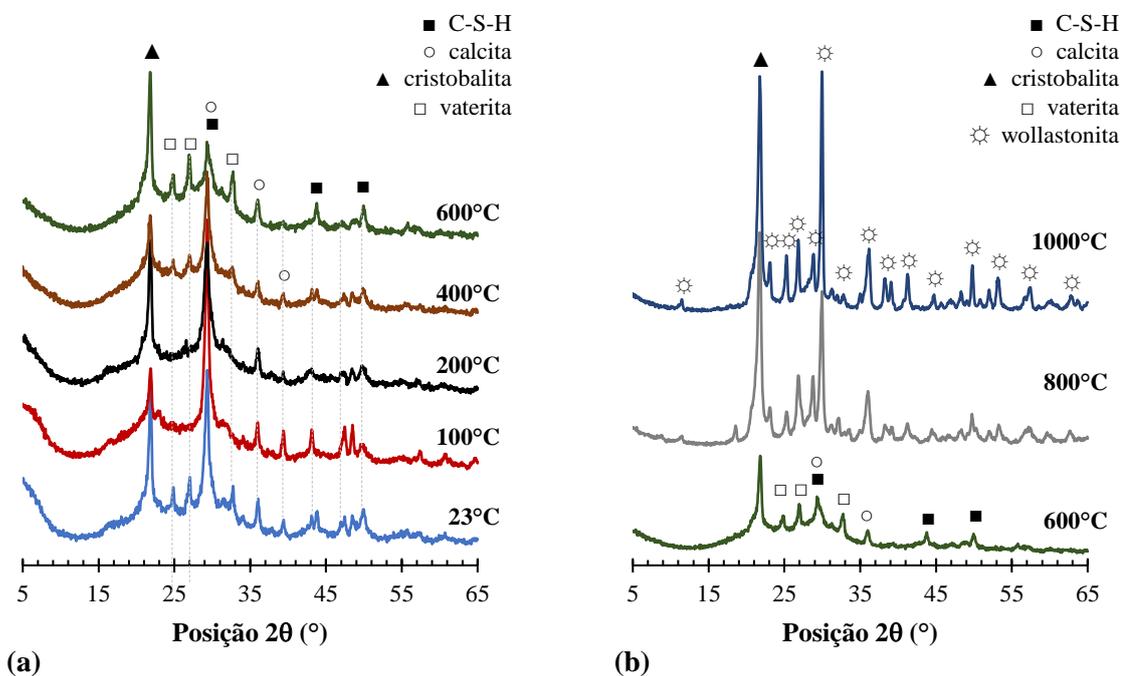


Figura 5.62 - Padrão de DRX para ligantes ativados por NaOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C

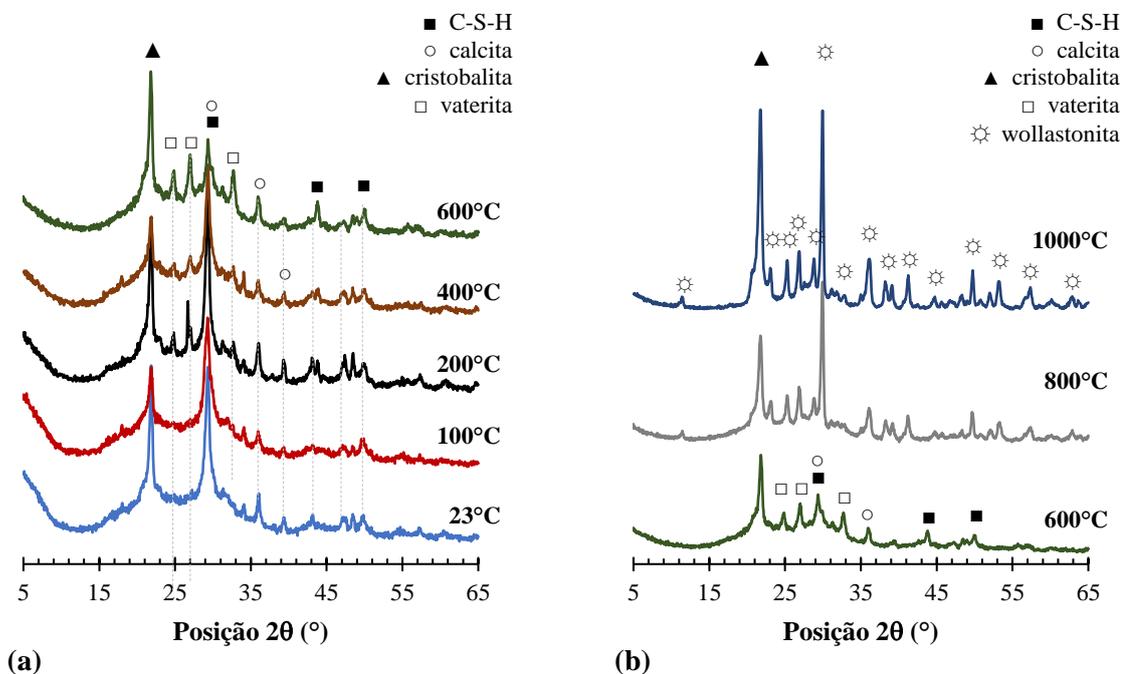


Figura 5.63 - Padrão de DRX para ligantes ativados por KOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C

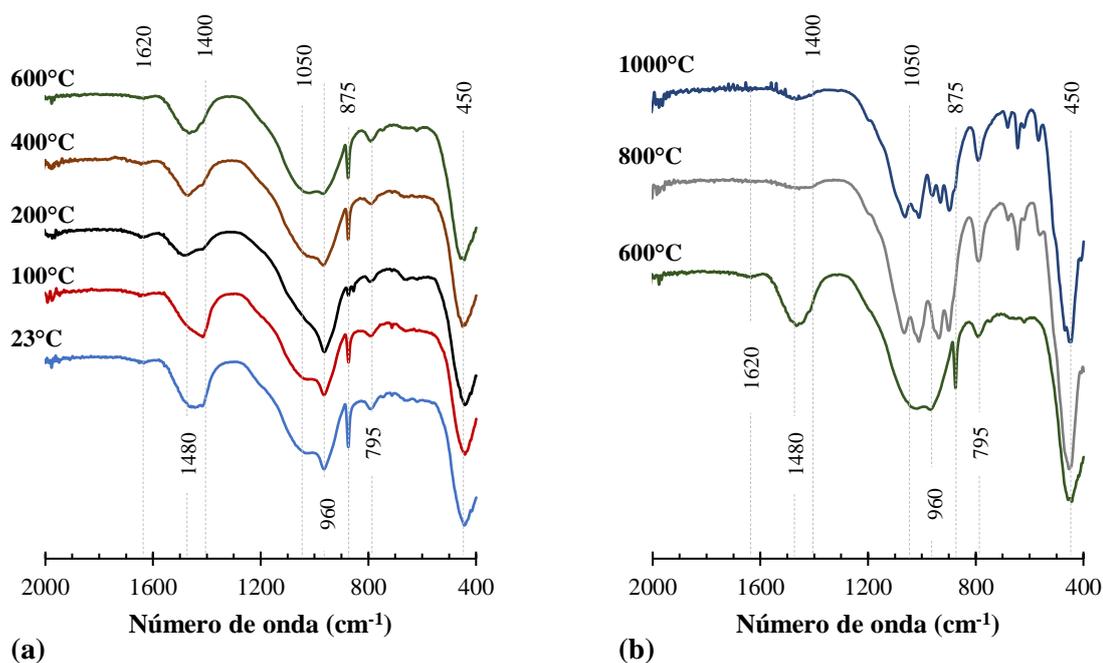


Figura 5.64 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por NaOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C

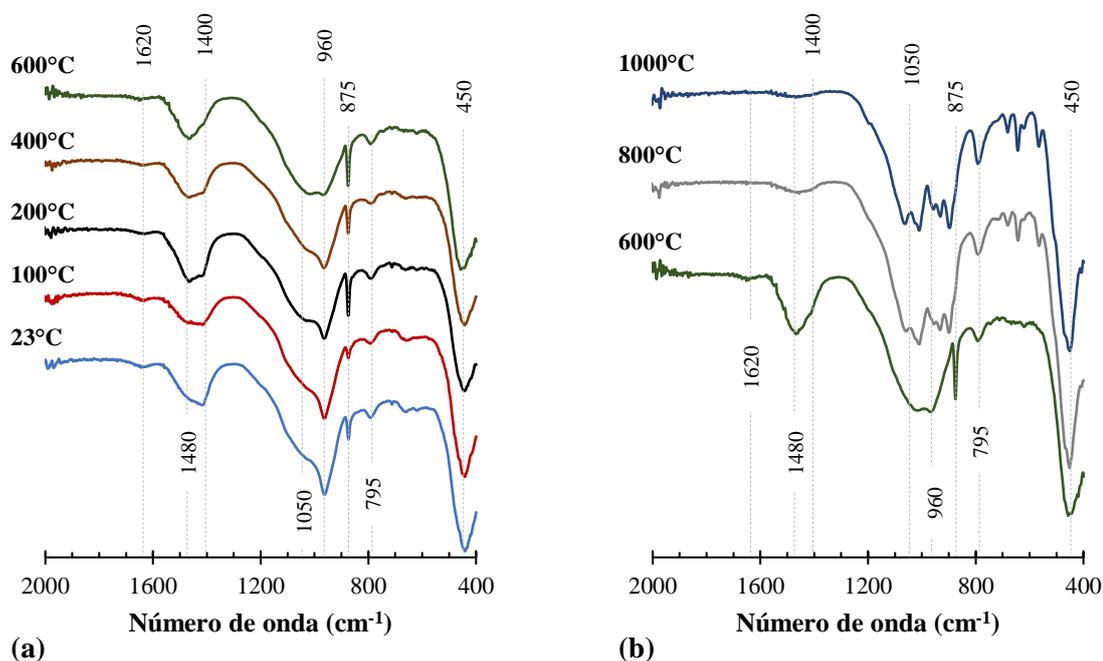


Figura 5.65 - Resultados de FTIR para ligantes ativados por KOH: a) exposição de 23 a 600°C; b) exposição de 600 a 1000°C

5.5.4 Comparações com o cimento Portland

Segundo Houry (1992), o concreto de cimento Portland perde aproximadamente metade de sua resistência a uma temperatura de 600°C e perde a quase totalmente sua resistência à compressão acima de 800°C. A NBR 15200 (ABNT, 2012) indica o valor da resistência residual

de concretos de massa específica normal (2000 a 2800 kg/m³) de 45% após exposição à 600°C e apenas 15% após 800°C.

Na Figura 5.66 apresenta-se a resistência residual do cimento álcali-ativado desenvolvido nesta pesquisa após exposição a temperaturas elevadas, juntamente com a resistência da pasta de cimento Portland estudada por Tantawy (2017) e com os valores de resistência residual para concreto de cimento Portland prescritos pela NBR 15200 (ABNT, 2012). Observa-se que no AAM houve um ganho de até 20% de resistência até a temperatura de 600°C e que após 800°C, quando o C-S-H se transforma em wollastonita, a resistência residual retorna para a mesma ordem de grandeza da resistência à temperatura ambiente. No entanto, após 750°C a resistência da pasta de OPC estudada por Tantawy (2017) apresenta 60% de resistência residual e para a NBR 15200 o concreto teria apenas 45% de resistência após 600°C.

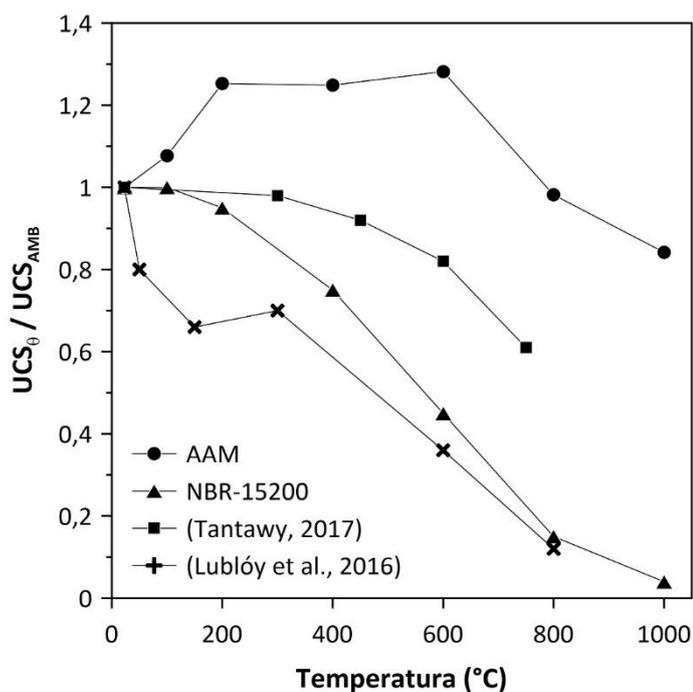


Figura 5.66 - Resistência residual após exposição a temperaturas elevadas

Diferente do que ocorre durante a desidratação do OPC quando o C-S-H se transforma novamente em alita e belita (materiais sem resistência mecânica) (HEIKAL, 2006; PENG; HUANG, 2008; STEPKOWSKA et al., 2004), nos AAMs o C-S-H se transforma em outro mineral (neste caso a wollastonita), o que garante a resistência residual do material. (LUBLÓY et al., 2016)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

Com base na análise e discussões dos resultados obtidos, dentro do escopo e das delimitações previstas para esta pesquisa, pode-se tirar as seguintes conclusões:

ETAPA 2: Estudo da dosagem ótima do ligante

- ✓ A dosagem ótima ocorreu para ESL/RHA de 30%, teor de álcalis de 3% e temperatura de cura de 60°C, alcançando UCS de 18 MPa em 3 dias, independente do ativador utilizado;
- ✓ A dosagem ótima ocorreu para níveis intermediários das variáveis relação entre precursores, teor de álcalis e temperatura de cura, confirmando a expectativa de comportamento não linear dessas variáveis
- ✓ A relação ESL/RHA (Ca/Si) foi o fator com maior significância estatística na UCS do ligante. Isso indica que a inserção cálcio no sistema é importante para haver a formação do gel aglutinante em ambientes de baixa alcalinidade;
- ✓ A temperatura de cura também se mostrou muito significativa no desenvolvimento da UCS do ligante, o que comprova o efeito catalizador da temperatura sobre as reações de ativação alcalina;
- ✓ A água presente na mistura, dentro dos níveis estudados (estado não saturado), não influenciou no desenvolvimento das propriedades mecânicas do ligante, corroborando com a hipótese de esta não participar diretamente das reações, sendo apenas o meio onde elas ocorrem;
- ✓ Os ligantes ativados por KOH apresentaram desempenho médio cerca de 10% maior que os ativados por NaOH. No entanto na dosagem ótima, não há diferença de resistência entre os ligantes ativados por NaOH e ativados por KOH;

- ✓ O módulo de elasticidade inicial mostrou boa correlação com a resistência a compressão através de uma equação de potência, tal qual as equações propostas pelas normas de concreto de cimento Portland
- ✓ O ligante desenvolvido apresenta potencial para ser utilizado como material de construção, principalmente na produção de elementos pré-moldados como blocos, tijolos e pavers, pois atinge resistência compatível em apenas 3 dias de idade.

ETAPA 3: Efeito do tempo de cura térmica

- ✓ A temperatura exerce forte influência sobre o desenvolvimento da resistência, sobretudo nas primeiras horas de cura;
- ✓ Há um ganho substancial de resistência nas primeiras 2 horas de cura térmica atingindo cerca de 75% da resistência final. O restante da resistência da amostra é atingido em 12 horas.
- ✓ Após 8 horas de cura térmica não há mais ganho significativo de resistência e um leve efeito deletério é observado após 24 horas de cura térmica.

ETAPA 4: Efeito do tempo de cura

- ✓ Quando se utiliza cura térmica nos AAM, as reações de álcali-ativação são aceleradas e se formam, em sua maioria, nas primeiras idades. Assim o ganho de resistência do material após 56 dias de cura foi de apenas 39% e pode ser creditado às reações pozolânicas que ocorrem de forma lenta.

ETAPA 5: Efeito da densidade de moldagem

- ✓ A mistura de cal de casca de arroz com casca de arroz finamente moídos pode criar um ligante álcali-ativado que, quando moldado com peso específico seco acima de 9kN/m^3 , obteve resistência aos 7 dias suficiente para produzir blocos estruturais leves. No entanto, uma pressão de moldagem acima de 10kN/m^3 é necessária para atender aos requisitos de absorção de água;
- ✓ A pressão de moldagem exerce uma forte influência na UCS do ligante. Quando a pressão de moldagem é inferior a 2 MPa, pequenos incrementos na pressão de

moldagem levam a grandes incrementos na UCS, mostrando uma relação UCS/p maior que 10. A partir de 2 MPa de pressão de moldagem, a relação UCS/p cai para 2,5, exigindo grandes incrementos na pressão de moldagem para aumentar a resistência;

- ✓ A resistência à compressão e correlaciona com a raiz quadrada da pressão de moldagem;
- ✓ A pressão de moldagem não influencia a formação de géis cimentantes. No entanto, influencia na formação de fases carbonatadas. Isso indica que o ganho de resistência vem da redução da porosidade da matriz e não do aumento na formação do gel C-S-H.
- ✓ O índice porosidade/teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}) mostrou-se apropriado para avaliar relações únicas em termos de resistência à compressão não confinada, módulo de elasticidade e absorção de água;
- ✓ O Módulo de elasticidade (E_0) se correlaciona com a raiz quadrada da resistência à compressão não confinada (UCS), mesmo comportamento proposto pelas normas técnicas para o concreto de cimento Portland

ETAPA 6: Comportamento sob temperaturas elevadas

- ✓ O ligante apresentou bom comportamento à elevadas temperaturas. Houve um incremento de resistência até atingir 600°C;
- ✓ Após 600°C o material começa a perder resistência. No entanto, amostras com NaOH mantiveram, após exposição a 1000°C, o mesmo nível de resistência que tinham a temperatura ambiente. Amostras com KOH mantiveram 63% de resistência residual após exposição a 1000°C;
- ✓ Há uma significativa perda de massa e de dimensões com o aumento da temperatura.
- ✓ Após exposição a 800°C todo o C-S-H presente no ligante se transforma em wollastonita;
- ✓ Ao contrário do que ocorre no OPC onde a desidratação do C-S-H o converte novamente em C₂S e C₃S que não apresenta resistência mecânica, no ligante álcali-ativado desta pesquisa o C-S-H se converte em wollastonita o que mantém parte da sua resistência mecânica.

Por fim, como conclusão geral, o ligante desenvolvido na presente pesquisa apresenta um bom potencial para aplicação em produtos pré-fabricados, principalmente em blocos para alvenaria estrutural, visto que, do ponto de vista mecânico, quase todas as dosagens experimentadas atingiram desempenho satisfatório. Ao atingir uma parcela significativa da sua resistência final (75%) em apenas 2 horas de cura térmica, o material se torna interessante do ponto de vista industrial, visto que o produto pode ser liberado rapidamente para o cliente. Cabe ainda ressaltar que o bom comportamento frente ação de temperaturas elevadas é muito desejável para estruturas, visto que durante e/ou após um incêndio, a estrutura pode manter boa parte de sua capacidade portante, evitando o colapso sobre os ocupantes da edificação e equipes de salvamento. No entanto, ainda é necessário verificar o comportamento do ligante frente a outros agentes agressivos para confirmar sua aplicabilidade como material de construção civil.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar uma análise de ciclo de vida (LCA) de produção do ligante para avaliar a viabilidade da sua utilização frente ao cimento Portland
- ✓ Checar o efeito da variação simultânea das variáveis de influência no processo de álcali ativação que foram mantidos constante nesta pesquisa;
- ✓ Checar o efeito da variação simultânea das variáveis estudadas juntamente com a densidade de moldagem;
- ✓ Avaliar o comportamento desse ligante em conjuntos com agregados na produção de argamassas e concretos;
- ✓ Verificar o comportamento do ligante, em termos de durabilidade, frente a ação de outros ambientes de agressividade (exemplo: ataque de ácidos, sulfatos, hidrocarbonetos, ciclos de molhagem e secagem, desgaste por abrasão, etc.) visando aplicações do material em outros ramos da construção civil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A.; ANSUMALI, S. Global Potential of Rice Husk as a Renewable Feedstock for Ethanol Biofuel Production. **BioEnergy Research**, v. 3, n. 4, p. 328–334, 2010.

ABDULKAREEM, O. A.; RAMLI, M.; MATTHEWS, J. C. Production of geopolymer mortar system containing high calcium biomass wood ash as a partial substitution to fly ash: An early age evaluation. **Composites Part B: Engineering**, v. 174, n. May, p. 106941, 2019.

ACTIVITY, P. et al. POZZOLANIC ACTIVITY OF RICE HUSK SILICA PRODUCED BY COMBUSTION IN MATERIAIS E MÉTODOS sílica da casca de arroz obtida pela queima em leito fluidizado e comercializada pela. **55º Congresso Brasileiro do Concreto**, n. 1, p. 1–10, 2013.

ADESANYA, E. et al. Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125558, 2021.

ADOGLA, F. et al. Improving Compressed Laterite Bricks using Powdered Eggshells. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 5, p. 71–75, 2016.

AFIZAH ASMAN, N. S. et al. Mechanical Properties of Concrete Using Eggshell Ash and Rice Husk Ash As Partial Replacement of Cement. **MATEC Web of Conferences**, v. 103, p. 4–9, 2017.

AHMAD, M. et al. Physico-mechanical performance of fly ash based geopolymer brick: Influence of pressure – temperature – time. **Journal of Building Engineering**, v. 50, p. 104161, 2022.

AHMAD, M.; RASHID, K. Novel approach to synthesize clay-based geopolymer brick: Optimizing molding pressure and precursors' proportioning. **Construction and Building Materials**, v. 322, p. 126472, 2022.

AHMARI, S.; ZHANG, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 323–331, 2012.

AHN, J.; KIM, W.-S.; UM, W. Development of metakaolin-based geopolymer for solidification

of sulfate-rich HyBRID sludge waste. **Journal of Nuclear Materials**, v. 518, p. 247–255, 2019.

AL-SAFY, R. A. Experimental Investigation on Properties of Cement قيواحلا لبع قوحسم روشق ضيبلا يرحتلا يلمعلا صاوخل ةنوم تنمسلا. **Journal of Engineering and Development**, v. 19, n. 06, p. 198–209, 2015.

ALCAMAND, H. A. et al. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 5037–5044, 2018.

ALTAN, E.; ERDOĞAN, S. T. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 131–139, 2012.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 318-14: Building Code Requirements for Structural Concrete** Farmington Hills, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C90-16a: Standard Specification for Loadbearing Concrete Masonry Units**. Philadelphia, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C311-18: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete**. Philadelphia, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E494-20: Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials by Comparative Pulse-Echo Method**. Philadelphia, 2020a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C42-20: Standard Test Method for Obtaining and Testing Drilled Cores and Sawed Beams of Concrete**. Philadelphia, 2020b.

ANWAR, M.; MIYAGAWA, T.; GAWEESH, M. Using rice husk ash as a cement replacement material in concrete. In: WOOLLEY, G. R.; GOUMANS, J. J. J. M.; WAINWRIGHT, P. J. (Eds.). . **Waste Materials in Construction Wascon 2000**. Waste Management Series. [s.l.] Elsevier, 2000. v. 1p. 671–684.

ARBI, K. et al. A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems:

Advances, Issues, and Perspectives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 19, p. 5439–5453, 18 maio 2016.

AREDES, F. G. M. et al. Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7302–7311, 2015.

ARULRAJAH, A. et al. Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low-carbon masonry units. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 400–406, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15200: Projeto de estruturas de concreto em situação de incêndio** Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12118: Blocos vazados de concreto simples para alvenaria - Métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. . Rio de Janeiro: [s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7680: Concreto - Extração, preparo, ensaio e análise de testemunhos de estruturas de concreto Parte 1: Resistência à compressão axial**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6136: Blocos vazados de concreto simples para alvenaria - requisitos**. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8802: Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica**. Rio de Janeiro, 2019.

ATIŞ, C. D. et al. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 673–678, 2015.

ATLAS-BIG. **Os principais países produtores de arroz do mundo**. Disponível em: <<https://www.atlasbig.com/pt-br/paises-por-producao-de-arroz#:~:text=Em todo o mundo são,189 e está em 9.>>. Acesso em: 1 out. 2021.

BAKHAREV, T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1134–1147, 2006.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 2, p. 211–216, 2002.

BALDOVINO, J. DE J. A. et al. Equations Controlling Tensile and Compressive Strength Ratio of Sedimentary Soil–Cement Mixtures under Optimal Compaction Conditions. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 1, p. 4019320, 1 jan. 2020.

BASRI, M. S. M. et al. Correlation between Compressive Strength and Fire Resistant Performance of Rice Husk Ash-Based Geopolymer Binder for Panel Applications. **MATEC Web of Conferences**, v. 97, 2017.

BECK, K. et al. On the use of eggshell lime and tuffeau powder to formulate an appropriate mortar for restoration purposes. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 331, n. 1, p. 137–145, 2010.

BENG WEI, C. et al. Properties of mortar with fine eggshell powder as partial cement replacement. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1574–1581, 2021.

BENSAIFI, E. et al. Influence of crushed granulated blast furnace slag and calcined eggshell waste on mechanical properties of a compacted marl. **Transportation Geotechnics**, v. 20, n. May, 2019.

BERNAL, S. A. et al. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 898–907, 2010.

BERNAL, S. A. et al. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477–5486, 2011a.

BERNAL, S. A. et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 46–54, 2011b.

BERNAL, S. A. et al. Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 1, n. 3, p. 138–151, 2012a.

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**, v. 3, n. 1, p. 99–108, 2012b.

BERNAL, S. A. et al. Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials BT - Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 59–91.

BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 33, p. 99–108, 2012.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 4, p. 997–1008, 1 abr. 2014.

BILONDI, M. P.; TOUFIGH, M. M.; TOUFIGH, V. Using calcium carbide residue as an alkaline activator for glass powder–clay geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 417–428, 2018.

BOUZÓN, N. et al. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, v. 115, p. 72–74, 2014.

BRAHIMI, A. et al. Analysis of experimental data of environmental cement prepared by fly ash of eggs shell and sand dune for reduction of carbon dioxide. **Data in Brief**, v. 30, p. 105407, 2020.

BRASIL. **PORTARIA Nº 240: Estabelece procedimentos para o controle e a fiscalização de produtos químicos e define os produtos químicos sujeitos a controle pela Polícia Federal**. Brasília. Ministério da Justiça e Segurança Pública, , 2019.

BRUSCHI, G. J. et al. Green Stabilization of Bauxite Tailings: Mechanical Study on Alkali-Activated Materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 11, p. 06021007,

2021.

BURCIAGA-DÍAZ, O. et al. Statistical Analysis of Strength Development as a Function of Various Parameters on Activated Metakaolin/Slag Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 541–547, 2010.

CAO, R. et al. Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM. **Composites Part B: Engineering**, v. 186, p. 107840, 2020.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - An overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 15, p. 3159–3168, 2003.

CHINDAPRASIRT, P. et al. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 3, p. 264–270, 2011.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 3, p. 224–229, 2007.

CONAB. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA**. Disponível em: <<http://www.abiarroz.com.br/uploads/estatisticas/6a9aeddffc689c1d0e3b9ccc3ab651bc5.pdf>>.

CONSOLI, N. C. et al. Key Parameters for Strength Control of Artificially Cemented Soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 133, n. 2, p. 197–205, 1 fev. 2007.

CONSOLI, N. C. et al. Parameters controlling stiffness and strength of artificially cemented soils. **Geotechnique**, v. 62, n. 2, p. 177–183, 2012.

CONSOLI, N. C. et al. Durability, strength, and stiffness of green stabilized sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 144, n. 9, p. 1–10, 2018a.

CONSOLI, N. C. et al. Durability, strength, and stiffness of compacted gold tailings – cement mixes. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 55, n. 4, p. 486–494, 2018b.

CONSOLI, N. C. et al. The effects of curing time and temperature on stiffness, strength and

durability of sand-environment friendly binder blends. **Soils and Foundations**, v. 59, n. 5, p. 1428–1439, 2019.

CONSOLI, N. C. et al. Eggshell Produced Limes: Innovative Materials for Soil Stabilization. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 11, p. 06020018, 2020a.

CONSOLI, N. C. et al. Behaviour of cement-stabilised silty sands subjected to harsh environmental conditions. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Geotechnical Engineering**, v. 173, n. 1, p. 40–48, 2020b.

CONSOLI, N. C. et al. Ground waste glass–carbide lime as a sustainable binder stabilising three different silica sands. **Géotechnique**, v. 71, n. 6, p. 480–493, 2021a.

CONSOLI, N. C. et al. Lime–Ground Glass–Sodium Hydroxide as an Enhanced Sustainable Binder Stabilizing Silica Sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 147, n. 10, p. 6021011, 1 out. 2021b.

CONSOLI, N. C.; LOPES, L. DA S.; HEINECK, K. S. Key Parameters for the Strength Control of Lime Stabilized Soils. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 5, p. 210–216, 1 maio 2009.

CONSOLI, N. C.; ROSA, A. D.; SALDANHA, R. B. Variables Governing Strength of Compacted Soil–Fly Ash–Lime Mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 4, p. 432–440, 2011.

CORDEIRO, G. C. et al. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011.

CORDEIRO, G. C. et al. Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 641–646, 2012.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; DE MORAES REGO FAIRBAIRN, E. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**, v. 42, n. 7, p. 983–992, 2009.

CORRÊA, B. R. S. et al. Compacted Ground Glass Particles—Carbide Lime Blends: An

Environment Friendly Material. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 39, n. 4, p. 3207–3219, 2021.

COSTA, L. M. et al. Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 215, p. 106312, 2021.

CREE, D.; PLIYA, P. Effect of elevated temperature on eggshell, eggshell powder and eggshell powder mortars for masonry applications. **Journal of Building Engineering**, v. 26, n. June, p. 100852, 2019.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3185–3192, 2010.

CRISTELO, N. et al. Alkali activated composites – An innovative concept using iron and steel slag as both precursor and aggregate. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, n. April, p. 11–21, 2019.

DE ROSSI, A. et al. Study of cure conditions effect on the properties of wood biomass fly ash geopolymers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7518–7528, 2020.

DE SENSALÉ, G. R. et al. HIGH PERFORMANCE CONCRETE WITH RESIDUAL RICE-HUSK ASH. In: **Role of Concrete In Sustainable Development**. [s.l.: s.n.]. p. 255–264.

DEAN, A.; VOSS, D.; DRAGULJIĆ, D. Response Surface Methodology. In: **Design and Analysis of Experiments**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 565–614.

DETPHAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 6, p. 720–726, 2009.

DIAMBRA, A. et al. Theoretical Derivation of Artificially Cemented Granular Soil Strength. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 143, n. 5, p. 4017003, 1 maio 2017.

DO CARMO E SILVA DEFÁVERI, K. et al. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and**

Building Materials, v. 220, p. 375–385, 2019.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007a.

DUXSON, P. et al. The effect of alkali and Si / Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. aspects**, v. 292, p. 8–20, 2007b.

EL-FEKY, M. S. et al. Effect of microwave curing as compared with conventional regimes on the performance of alkali activated slag pastes. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 117268, 2020.

FANG, Y.; KAYALI, O. The fate of water in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 89–94, 2013.

FAOSTAT. **Leading egg producing countries worldwide in 2019**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263971/top-10-countries-worldwide-in-egg-production/>>. Acesso em: 1 out. 2021.

FARIDI, H.; ARABHOSSEINI, A. Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review. **Research in Agricultural Engineering**, v. 64, p. 104–114, 2018.

FEIZ, R. et al. Improving the CO₂ performance of cement, part I: utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 98, p. 272–281, 2015.

FENG-QING, Z.; JING, Z.; HONG-JIE, L. Autoclaved brick from low-silicon tailings. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 538–541, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag : Influence of the Type of Alkaline Activator. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1389–1394, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 111–119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. 9 - Chemical durability of geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Geopolymers**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2009. p. 167–193.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS VOLANTES . ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE ACTIVADORES SÓDICOS y POTÁSICOS ALKALI ACTIVATED FLY ASH BINDER5 . A COMPARATIVE STUDY BETWEEN SODIUM AND POTASSIUM ACTIVATORS. **Materiales de Construccion**, v. 56, p. 51–65, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313–1321, 1999.

FERNANDO, S. et al. Engineering properties of waste-based alkali activated concrete brick containing low calcium fly ash and rice husk ash: A comparison with traditional Portland cement concrete brick. **Journal of Building Engineering**, v. 46, p. 103810, 2022.

FERRAZ, E. et al. Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 5, 2018.

FONT, A. et al. Design and properties of 100 % waste-based ternary alkali-activated mortars : Blast furnace slag , olive-stone biomass ash and rice husk ash Monz o. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, 2020.

FREIDIN, C. Cementless pressed blocks from waste products of coal-firing power station. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 1, p. 12–18, 2007.

FUSCO, P. B. **Tecnologia do Concreto Estrutural: tópicos aplicados**. 1. ed. São Paulo: PINI, 2008.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 175–184, 2016.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 923–931, 2011.

GARCÍA-LODEIRO, I. et al. FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 63–72, 2008.

GARCÍA-LODEIRO, I. et al. Cimenturi Hibride Alcaline. Partea I: Fundamente. **Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials**, v. 42, n. 4, p. 330–335, 2012.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 112–122, 2013.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**, p. 19–47, 1 jan. 2015a.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**, p. 49–73, 1 jan. 2015b.

GAVALI, H. R. et al. Development of sustainable alkali-activated bricks using industrial wastes. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 180–191, 2019.

GEBREGZIABIHER, B. S.; THOMAS, R. J.; PEETHAMPARAN, S. **Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders** **Construction and Building Materials**, 2016.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146–155, 2017.

GIVI, A. N. et al. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2145–2150, 2010.

GLUKHOVSKY, V. D. Ancient, modern and future concretes. **First Inter. Conf. Alkaline**

Cements and Concretes, v. 1, p. 1–8, 1994.

GLUTH, G. J. G. et al. Geopolymerization of a silica residue from waste treatment of chlorosilane production. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 46, n. 8, p. 1291–1298, 2013.

GOMES, C. M. et al. Effects of Rice Husk Silica on microstructure and mechanical properties of Magnesium-oxychloride Fiber Cement (MOFC). **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 118022, 2020.

GOMES, C. M. et al. Improvement of water resistance in magnesia cements with renewable source silica. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121650, 2021.

GÖRHAN, G.; KÜRKLÜ, G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 371–377, 2014.

GRAN-MILHO. **Conheça os cereais mais produzidos no mundo**. Disponível em: <<https://granmilho.com.br/cereais-mais-produzidos-no-mundo/>>. Acesso em: 1 out. 2021.

GUO, X.; SHI, H.; DICK, W. A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 142–147, 2010.

HAMADA, H. et al. Effects of nano-palm oil fuel ash and nano-eggshell powder on concrete. **Construction and Building Materials**, v. 261, p. 119790, 2020a.

HAMADA, H. M. et al. The present state of the use of eggshell powder in concrete: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. August, p. 101583, 2020b.

HANJITSUWAN, S. et al. Strength development and durability of alkali-activated fly ash mortar with calcium carbide residue as additive. **Construction and Building Materials**, v. 162, p. 714–723, 2018.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 108–118, 2013.

HEIKAL, M. Effect of temperature on the structure and strength properties of cement pastes

containing fly ash alone or in combination with limestone. **Ceramics Silikaty**, v. 50, n. 3, p. 167, 2006.

HENZINGER, C.; SCHÖMIG, P. Prognose der Festigkeitsentwicklung zementbehandelter Böden mit dem Porosity/Binder-Index. **geotechnik**, v. 43, n. 1, p. 14–25, 2020.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002.

HOSAN, A.; HAQUE, S.; SHAIKH, F. Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures: A comparative study. **Journal of Building Engineering**, v. 8, n. October, p. 123–130, 2016.

HOUNSI, A. D. et al. Kaolin-based geopolymers : Effect of mechanical activation and curing process. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 105–113, 2013.

HUANG, H. et al. Influence of rice husk ash on strength and permeability of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 621–628, 2017.

HUANG, L. et al. Carbon emission of global construction sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1906–1916, 2018.

HWANG, C. L.; HUYNH, T. P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 1–9, 2015.

IDIR, R.; CYR, M.; PAVOINE, A. Investigations on the durability of alkali-activated recycled glass. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117477, 2020.

İL KENTAPAR, S. et al. Influence of duration of heat curing and extra rest period after heat curing on the strength and transport characteristic of alkali activated class F fly ash geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 363–369, 2017.

ISMAIL, I. et al. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 1187–1201, 2013a.

ISMAIL, I. et al. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure. **Materials and Structures**, v. 46, n. 3, p. 361–373, 2013b.

ISMAIL, I. et al. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 125–135, 2014.

JATURAPITAKKUL, C.; ROONGREUNG, B. Cementing Material from Calcium Carbide Residue-Rice Husk Ash. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 15, n. 5, p. 470–475, 2003.

JIAO, Z. et al. Effect of dosage of sodium carbonate on the strength and drying shrinkage of sodium hydroxide based alkali-activated slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 11–24, 2018.

JIRASIT, F. et al. Durability Performance of Alkali-Activated Metakaolin, Slag, Fly Ash, and Hybrids. In: **Developments in Strategic Ceramic Materials II**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2017. p. 1–12.

JITTIN, V.; BAHURUDEEN, A.; AJINKYA, S. D. Utilisation of rice husk ash for cleaner production of different construction products. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121578, 2020.

KARIM, M. R. et al. Development of a Zero-Cement Binder Using Slag, Fly Ash, and Rice Husk Ash with Chemical Activator. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 247065, 2015.

KAUR, K.; SINGH, J.; KAUR, M. Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 188–192, 2018.

KEN, P. W.; RAMLI, M.; CHEAH, C. B. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 77, p. 370–395, 2015.

KHAJEH, A.; MOLA-ABASI, H.; NADERI SEMSANI, S. Tensile strength parameters controlling of zeolite-cemented sands. **Scientia Iranica**, v. 26, n. 1, p. 213–223, 2019.

KHAN, K. A. et al. Design and development of sustainable geopolymer using industrial copper byproduct. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123565, 2021.

KHOURY, G. A. Compressive strength of concrete at high temperatures: a reassessment. **Magazine of Concrete Research**, v. 44, n. 161, p. 291–309, 1992.

KHOURY, G. A. Passive fire protection of concrete structures. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings**, v. 161, n. 3, p. 135–145, 2008.

KIM, Y. Y. et al. Strength and Durability Performance of Alkali-Activated Rice Husk Ash Geopolymer Mortar. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

KIRKPATRICK, R. J. et al. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, n. 3, p. 93–99, 1997.

KLEIJNEN, J. P. C. Response Surface Methodology. In: FU, M. C. (Ed.). . **Handbook of Simulation Optimization**. New York, NY: Springer New York, 2015. p. 81–104.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; PERDIKATSI, V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2, p. 760–768, 2009.

KOVALCHUK, G.; KRIENKO, P. V. 12 - Producing fire- and heat-resistant geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Geopolymers**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2009. p. 227–266.

KRIVENKO, P. Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 323–333, 2017.

KÜRKLÜ, G. The effect of high temperature on the design of blast furnace slag and coarse fly ash-based geopolymer mortar. **Composites Part B**, v. 92, 2016.

LAHOTI, M.; TAN, K. H.; YANG, E.-H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 514–526, 2019.

LEI, J.; LAW, W. W.; YANG, E. H. Effect of calcium hydroxide on the alkali-silica reaction of alkali-activated slag mortars activated by sodium hydroxide. **Construction and Building**

Materials, v. 272, p. 121868, 2021.

LEMOUGNA, P. N. et al. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 564–573, 30 jan. 2017.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LI, J. et al. Electrolytic manganese residue based autoclaved bricks with Ca(OH)₂ and thermal-mechanical activated K-feldspar additions. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116848, 2020.

LI, Y. et al. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. **Waste Management**, v. 83, p. 202–208, 1 jan. 2019.

LIANG, G. et al. Investigation of the waterproof property of alkali-activated metakaolin geopolymer added with rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 603–612, 2019.

LIEW, Y. M. et al. Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 440–451, 2012.

LIZCANO, M. et al. Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 7, p. 2169–2177, 2012.

LLOYD, R. R.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 45, n. 1–2, p. 1–14, 2012.

LOTERO, A. et al. Mechanical Properties of Alkali-Activated Ground Waste Glass–Carbide Lime Blends for Geotechnical Uses. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 10, p. 04021284, 2021.

LUBLÓY, É. et al. Improved fire resistance by using slag cements. **Journal of Thermal**

Analysis and Calorimetry, v. 125, n. 1, p. 271–279, 2016.

MANJARREZ, L. et al. Experimental Study of Geopolymer Binder Synthesized with Copper Mine Tailings and Low-Calcium Copper Slag. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 8, p. 04019156, 2019.

MANJUNATH, R.; NARASIMHAN, M. C.; UMESHA, K. M. Studies on high performance alkali activated slag concrete mixes subjected to aggressive environments and sustained elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116887, 2019.

MASHRI, M. O. M. et al. **Effect of Various Grades of Na₂SiO₃ on Compressive Strength Development of Eggshells Powder-Based Alkaline Activated Mortar**. (F. Mohamed Nazri, Ed.) Proceedings of AICCE'19. **Anais...** Cham: Springer International Publishing, 2020

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 136–143, 2017.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag and rice husk ash : Strength and permeability properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 49–57, 2018.

MEJÍA, J. M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 133–139, 2016.

MEMON, S. A.; SHAIKH, M. A.; AKBAR, H. Utilization of Rice Husk Ash as viscosity modifying agent in Self Compacting Concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 1044–1048, 2011.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 3. ed. New York: [s.n.].

MIKUNI, A.; KOMATSU, R.; IKEDA, K. Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2953–2957, 2007.

MITHUN, B. M.; NARASIMHAN, M. C. Performance of alkali activated slag concrete mixes incorporating copper slag as fine aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 837–

844, 2016.

MOLA-ABASI, H.; KHAJEH, A.; NADERI SEMSANI, S. Variables controlling tensile strength of stabilized sand with cement and zeolite. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 947–962, 3 maio 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 10. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

MURUGESAN, T.; VIDJEAPRIYA, R.; BAHURUDEEN, A. Development of Sustainable Alkali Activated Binder for Construction Using Sugarcane Bagasse Ash and Marble Waste. **Sugar Tech**, v. 22, n. 5, p. 885–895, 2020.

MUSTAFA AL BAKRIA, A. M. et al. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. **Physics Procedia**, v. 22, p. 286–291, 2011.

MYERS, R. J. et al. Generalized Structural Description of Calcium – Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels : The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. **Langmuir**, v. 29, p. 5294–5306, 2013.

NADEEM, M. et al. Improved Water Retention and Positive Behavior of Silica Based Geopolymer Utilizing Granite Powder. **Silicon**, 2021.

NAN, Z. et al. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 331–336, 2008.

NARAYANAN, A.; SHANMUGASUNDARAM, P. An Experimental Investigation on Flyash-based Geopolymer Mortar under different curing regime for Thermal Analysis. **Energy and Buildings**, v. 138, p. 539–545, 2017.

NASR, D.; PAKSHIR, A. H.; GHAYOUR, H. The influence of curing conditions and alkaline activator concentration on elevated temperature behavior of alkali activated slag (AAS) mortars. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 108–119, 2018.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7395–7401, 2011.

NAZARI, A.; ROHANI, A. F. Alkali-activated geopolymer produced by seeded fly ash and rice husk bark ash. **Advances in Cement Research**, v. 24, n. 5, p. 301–309, 2012.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2. ed. New York: [s.n].

NGAYAKAMO, B. H.; BELLO, A.; ONWUALU, A. P. Development of eco-friendly fired clay bricks incorporated with granite and eggshell wastes. **Environmental Challenges**, v. 1, n. November, p. 100006, 2020.

NI, H. et al. Preparation of Aluminum Dross Non-Fired Bricks with High Nitrogen Concentration and Optimization of Process Parameters. **Applied Sciences**, v. 12, n. 12, 2022.

NIKVAR-HASSANI, A. et al. Production of green bricks from low-reactive copper mine tailings: Chemical and mechanical aspects. **Construction and Building Materials**, v. 324, p. 126695, 2022.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 128–134, 2016.

NUAKLONG, P. et al. Influence of rice husk ash on mechanical properties and fire resistance of recycled aggregate high-calcium fly ash geopolymer concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119797, 2020.

OFUYATAN, O. M. et al. Development of high-performance self compacting concrete using eggshell powder and blast furnace slag as partial cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119403, 2020.

OKADA, K. et al. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 1917–1923, 2009.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 42–47, 2013.

OLIVIA, M.; NIKRAZ, H. R. Strength and water penetrability of fly ash geopolymer concrete. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 7, p. 70–78, 2011.

OLUWATUYI, O. E. et al. Ameliorating effect of milled eggshell on cement stabilized lateritic soil for highway construction. **Case Studies in Construction Materials**, v. 9, p. e00191, 2018.

ÖZODABAŞ, A.; YILMAZ, K. Improvement of the performance of alkali activated blast furnace slag mortars with very finely ground pumice. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 26–34, 2013.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives ; Activación alcalina: Revisión y nuevas perspectivas de análisis. **Materiales de construcción**, v. 64, n. 315, p. 22, 2014.

PALOMO, Á. et al. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

PALOMO, Á. et al. Cimenturi Hibride Alcaline . Partea a II-a : Factorul Clincher Hybrid Alkaline Cements . Part I: Fundamentals. **Romanian Journal of materials**, v. 43, n. 1, p. 74–80, 2013.

PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; KOVALCHUCK, G. **Some key factors affecting the alkali activation of fly ash**. 2nd International Symposium of Non-Traditional Cement and Concrete. **Anais...2005**

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.

PANDINI, N. T.; DIAS, D. P.; RANGEL, J. V. S. Influence of the CaO / SiO₂ molar ratio on the technological properties of alkali-activated fly ash mortar with quicklime In fl uence of the CaO / SiO₂ molar ratio on the technological properties of alkali-activated fl y ash mortar with quicklime. **Engineering Research Express**, v. 2, 2020.

PANIAS, D.; BALOMENOS, E.; SAKKAS, K. 16 - The fire resistance of alkali-activated cement-based concrete binders. In: PACHECO-TORGAL, F. et al. (Eds.). . **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Oxford: Woodhead Publishing, 2015. p. 423–461.

PAPATZANI, S.; PAINE, K.; CALABRIA-HOLLEY, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 219–234, 2015.

PARK, S.; POUR-GHAZ, M. What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 360–370, 2018.

PENG, G.-F.; HUANG, Z.-S. Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 4, p. 593–599, 2008.

PEREIRA, A. et al. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part A, p. 13012–13024, 2015.

PERERA, D. S. et al. Disposition of water in metakaolinite based geopolymers. **Advances in Ceramic Matrix Composites XI - The American Ceramic Society**, v. 005, p. 101–107, 2005.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 3, p. 289–304, 2001.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 66, n. 1, p. 121–143, 2002.

PHOO-NGERNKHAM, T. et al. Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA – GBFS geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 1–8, 2015.

PIYAPHANUWAT, R.; ASAVAPISIT, S. **Alkali-activated composites of calcium carbide and black rice husk ash for immobilizing electroplating sludge** *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2018.

PLIYA, P.; CREE, D. Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 1–9, 2015.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.

POINOT, T.; CYR, M.; IDIR, R. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Material Science**, v. 47, p. 2782–2797, 2012.

POORVEEKAN, K. et al. Investigation of the engineering properties of cementless stabilized earth blocks with alkali-activated eggshell and rice husk ash as a binder. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122371, 2021.

POSI, P. et al. Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 52, p. 580–586, 2013.

POUHET, R.; CYR, M.; BUCHER, R. Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 421–429, 2019.

PRABU, B.; SHALINI, A.; KUMAR, J. S. K. Rice Husk Ash Based Geopolymer Concrete - A Review. **Chemical Science Review and Letters**, v. 3, n. 10, p. 288–294, 2014.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications**, p. 50–71, 1 jan. 2009.

PROVIS, J. L. et al. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 855–864, 2012.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014a.

PROVIS, J. L. Introduction and scope. **RILEM State-of-the-Art Reports**, v. 13, n. Alkali Activated Materials, p. 1–9, 2014b.

PROVIS, J. L. et al. Alkali Activated Materials. **RILEM State-Of-the-Art Reports**, v. 13, p. 59–91, 2014.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299–329, 2014a.

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

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Binder Chemistry -- Blended Systems and Intermediate Ca Content. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). . **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014c. p. 125–144.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 3075–3085, 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. [s.l: s.n.].

PUERTAS, F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. **Materiales de Construcción**, v. 45, n. 239, p. 53–64, 1995.

PUERTAS, F. et al. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043–2056, 2011.

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 95–104, 2014.

QUISPE, I.; NAVIA, R.; KAHHAT, R. Life Cycle Assessment of rice husk as an energy source. A Peruvian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 1235–1244, 2019.

RANJBAR, N. et al. Hot-pressed geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 14–22, 2017.

RASHAD, A. M. An exploratory study on high-volume fly ash concrete incorporating silica fume subjected to thermal loads. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 735–744, 2015.

RASHAD, A. M.; SADEK, D. M.; HASSAN, H. A. An investigation on blast-furnace slag as

fine aggregate in alkali-activated slag mortars subjected to elevated temperatures. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1086–1096, 2016.

RASHAD, A. M.; ZEEDAN, S. R.; HASSAN, A. A. Influence of the activator concentration of sodium silicate on the thermal properties of alkali-activated slag pastes. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 811–820, 2016.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137–158, 2008.

RICHARDSON, I. G.; CABRERA, J. G. The nature of C-S-H in model slag-cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 4, p. 259–266, 2000.

ROCHA, T. DA S. et al. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, 2018.

RODRÍGUEZ DE SENSALÉ, G. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 9, p. 718–725, 2010.

RÜSCHER, C. H. et al. Weakening of Alkali-Activated Metakaolin During Aging Investigated by the Molybdate Method and Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2585–2590, 2010.

SALAS, A. et al. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 9, p. 773–778, 2009.

SALDANHA, R. B. et al. Technical and environmental performance of eggshell lime for soil stabilization. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123648, 2021.

SANKAR, S. et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4875–4885, 2016.

SATHIPARAN, N. Utilization prospects of eggshell powder in sustainable construction material – A review. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 123465, 2021.

SCHILLING, P. J. et al. ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag.

Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 9, p. 2363–2368, 1994.

SHEKHAWAT, P.; SHARMA, G.; SINGH, R. M. Strength behavior of alkaline activated eggshell powder and flyash geopolymer cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 1112–1122, 2019.

SHEKHAWAT, P.; SHARMA, G.; SINGH, R. M. Microstructural and morphological development of eggshell powder and flyash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119886, 2020a.

SHEKHAWAT, P.; SHARMA, G.; SINGH, R. M. Potential Application of Heat Cured Eggshell Powder and Flyash-Based Geopolymer in Pavement Construction. **International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1–17, 2020b.

SHI, C.; DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part I. Reaction kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 51–58, 2000.

SHI, C.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concrets**. 1. ed. London and New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1

SHI, Z.; LOTHENBACH, B. The role of calcium on the formation of alkali-silica reaction products. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105898, 2019.

SILVA, G. J. B.; SANTANA, V. P.; WÓJCIK, M. Investigation on mechanical and microstructural properties of alkali-activated materials made of wood biomass ash and glass powder. **Powder Technology**, v. 377, p. 900–912, 2021.

SINAIE, S. et al. Effect of size on the response of cylindrical concrete samples under cyclic loading. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 399–408, 2015.

SINGH CHOUHAN, H. et al. Influence of dimensional stone waste on mechanical and durability properties of mortar: A review. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116662, 2019.

SINGH, J.; SINGH, S. P. Development of Alkali-activated Cementitious Material using Copper Slag. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 73–79, 2019.

SINGH, S.; ASWATH, M. U.; RANGANATH, R. V. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. **Construction and Building Materials**, v. 177, p. 91–101, 2018.

SONG, S. et al. New attempt to produce red mud-iron tailing based alkali-activated mortar: Performance and microstructural characteristics. **Journal of Building Engineering**, v. 43, n. August, p. 103222, 2021.

SORE, S. O. et al. Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 301–311, 2016.

STEPKOWSKA, E. T. et al. Phase transformation on heating of an aged cement paste. **Thermochimica Acta**, v. 420, n. 1, p. 79–87, 2004.

STURM, P. et al. Degree of reaction and phase content of silica-based one-part geopolymers investigated using chemical and NMR spectroscopic methods. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 20, p. 6768–6778, 2015.

STURM, P. et al. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 961–966, 2016.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Strength and microstructure properties of spent coffee grounds stabilized with rice husk ash and slag geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 312–320, 2017.

SUN, X. et al. Multi-objective optimization of a Stairmand cyclone separator using response surface methodology and computational fluid dynamics. **Powder Technology**, v. 320, p. 51–65, 2017.

TAN, Y. Y. Eggshell as a partial cement replacement in concrete development. **Magazine of Concrete Research**, v. 70, p. 662–670, 2018.

TANG, X.; XIAO, J.; CHEN, F. Effect and research progress of acid deposition on concrete

durability. **J Mater**, v. 20, n. 10, p. 97–101, 2006.

TANTAWY, M. A. Effect of high temperatures on the microstructure of cement paste. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 5, n. 11, p. 33, 2017.

TAYLOR, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 6, p. 464–467, 1 jun. 1986.

TCHADJIÉ, L. N. et al. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3046–3055, 2016.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Comparison of metakaolin-based geopolymer cements from commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 78, n. 3, p. 492–506, 2016a.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252–261, 2016b.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 276–289, 2016c.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 8, n. 1, p. 149–161, 2020.

TCHINDA MABAH, D. E. et al. Design of low cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 98–108, 2019.

TEARA, A.; SHU ING, D. Mechanical properties of high strength concrete that replace cement partly by using fly ash and eggshell powder. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 120, n. January, p. 102942, 2020.

TIONG, H. Y. et al. Environmental impact and quality assessment of using eggshell powder incorporated in lightweight foamed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 244, p. 118341, 2020.

TONG, K. T. et al. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 272–286, 2018.

TRAN, T. T.; KWON, H.-M. Influence of Activator Na₂O Concentration on Residual Strengths of Alkali-Activated Slag Mortar upon Exposure to Elevated Temperatures. **Materials**, v. 11, n. 8, 2018.

TRAVEL, A.; NYS, Y.; BAIN, M. 13 - Effect of hen age, moult, laying environment and egg storage on egg quality. In: NYS, Y.; BAIN, M.; VAN IMMERSEEL, F. (Eds.). . **Improving the Safety and Quality of Eggs and Egg Products**. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011. p. 300–329.

VALENCIA SAAVEDRA, W. G.; ANGULO, D. E.; DE GUTIÉRREZ, R. Fly ash slag geopolymer concrete: Resistance to sodium and magnesium sulfate attack. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 12, 2016.

VALIPOUR, M. et al. Environmental assessment of green concrete containing natural zeolite on the global warming index in marine environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 418–423, 2014.

VAN DEVENTER, J. S. J. et al. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145–155, 2010.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, 2012.

VAN, V.-T.-A. et al. Rice husk ash as both pozzolanic admixture and internal curing agent in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 270–278, 2014.

WAHEED, M. et al. Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 219–230, 2019.

WANG, A. et al. The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review. **Engineering**, v. 6, n. 6, p. 695–706, 2020.

WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 3, p. 561–571, 1995.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1033–1043, 1994.

WEN, N. et al. A sludge and modified rice husk ash-based geopolymer: synthesis and characterization analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 805–814, 2019.

WONGPA, J. et al. Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. **Materials & Design**, v. 31, n. 10, p. 4748–4754, 2010.

XIAO, R. et al. Analytical investigation of phase assemblages of alkali-activated materials in CaO-SiO₂-Al₂O₃ systems: The management of reaction products and designing of precursors. **Materials and Design**, v. 194, p. 108975, 2020.

YANG, K. et al. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 774–783, 2015.

YASERI, S.; MASOOMI, V.; MAHDIKHANI, M. Utilization of high volume cement kiln dust and rice husk ash in the production of sustainable geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 592–602, 2019.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. J. VAN. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1688–1697, 2005.

YU, Q. et al. The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 37–43, 1999.

ZANELATO, C. et al. Development of biphasic bone cement obtained from chicken eggshell. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7297–7304, 2020.

ZAREEI, S. A. et al. Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, p. 73–81, 2017.

ZHANG, J. et al. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review

on recent studies. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 598–613, 2017.

ZHANG, L.; YUE, Y. Influence of waste glass powder usage on the properties of alkali-activated slag mortars based on response surface methodology. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 527–534, 2018.

ZHANG, Z. et al. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 113–127, 2014.

ZHANG, Z. et al. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 62, p. 97–105, 2015.

ZHAO, J. W. et al. Recent development of research on durability of geopolymer for civil structural applications. **Bull Chin Ceram Soc**, v. 35, n. 9, p. 2832–2840, 2016.

ZHAO, X. et al. **Resistance of Soda Residue–Fly Ash Based Geopolymer Mortar to Acid and Sulfate Environments** *Materials* , 2021.

ZHOU, H. et al. Development of nanosilica bonded monetite cement from egg shells. **Materials Science and Engineering C**, v. 50, p. 45–51, 2015.

ZHU, H. et al. Durability of alkali-activated fly ash concrete: Chloride penetration in pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 51–59, 2014.