



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

PATRICIA JERONIMO

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS A PARTIR DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO SILICATO DE SÓDIO E AO METACAULIM**

Joinville

2022

PATRICIA JERONIMO

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS A PARTIR DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO SILICATO DE SÓDIO E AO METACAULIM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Senff.

Joinville

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Jerônimo, Patricia

Desenvolvimento de argamassas geopoliméricas a partir da incorporação de cinza de casca de arroz em substituição parcial ao silicato de sódio e ao metacaulim / Patricia Jerônimo ; orientador, Luciano Senff, 2022.

124 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Geopolímeros. 3. Cinza de casca de arroz. 4. Silicato de sódio. 5. Argamassa. I. Senff, Luciano. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

PATRICIA JERONIMO

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS A PARTIR DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO SILICATO DE SÓDIO E AO METACAULIM**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Wagner Pachekoski
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Helena Ravache Samy Pereira
Centro Universitário Católica de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Joinville, 13 de maio de 2022.

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências
Mecânicas

Prof. Dr. Luciano Senff.
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientador

Dedico este trabalho ao meu filho Daniel e aos meus pais que sempre estiveram comigo todo este tempo me apoiando e me incentivando para eu nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que sempre esteve presente, me guiando e me dando forças para eu nunca desistir.

Ao meu filho Daniel Jeronimo Lopes, pelo apoio e paciência nos momentos em que eu tive que me dedicar aos estudos e o privei da minha companhia.

Aos meus pais Antônio Jeronimo e Maria Lino Jeronimo, que sempre me incentivaram e acreditaram na minha vitória.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por disponibilizar toda a sua estrutura para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luciano Senff, por todo auxílio prestado e conhecimento transmitido.

Aos membros da banca, cujas contribuições enriqueceram muito este trabalho.

À técnica Vanessa Vargas, que me auxiliou no Laboratório Multidisciplinar de Física e Química da UFSC.

À Profa. Derce Recouvreux e à mestranda Letícia de Souza, que disponibilizaram insumos para os ensaios de durabilidade.

Aos meus colegas Luiggi Nicolini e Vilson Schwitzky, que me ajudaram com informações importantes para o desenvolvimento do meu trabalho.

À Perville Engenharia e Empreendimentos e ao Vinícius Krause, que realizaram os ensaios preliminares de resistência a compressão.

Ao Laboratório de Mecânica da UDESC e à Profa. Lígia Maia Siqueira, que possibilitaram a realização dos ensaios de resistência à compressão definitivos.

À acadêmica Thais Bonelli, que me ajudou bastante nas atividades de laboratório.

RESUMO

A indústria da construção civil constitui um dos setores com mais impactos negativos no que diz respeito às emissões de poluentes e ao consumo excessivo de matérias-primas e energia. A crescente preocupação com o meio ambiente e com as gerações futuras tem aumentado a procura por alternativas que, em relação às demais, acarretem menor impacto ambiental. Com o propósito de desenvolvimento sustentável, as perspectivas da construção civil passam a abranger questões tais como eficiência energética, consumo de recursos, poluição e gestão de resíduos. O geopolímero surge como uma nova classe de materiais de alto desempenho e baixo consumo energético sintetizado a partir da mistura entre uma solução ativadora altamente alcalina e aluminossilicatos em pó, que são materiais sólidos constituídos por SiO_2 e Al_2O_3 . Pensando em gestão de resíduos, sua reutilização, como materiais alternativos em substituição aos materiais convencionais, contribui para a redução dos problemas ambientais relacionados ao descarte inadequado, à contaminação da água e do solo e à extração de matérias-primas não renováveis. Resíduos industriais com elevado teor de sílica podem ser utilizados na reação de geopolimerização, desde que estejam disponíveis na forma amorfa, como é o caso da cinza de casca de arroz (CCA), que é um resíduo agroindustrial oriundo da queima da casca de arroz utilizada para a produção de energia. Neste trabalho de pesquisa, a solução ativadora foi composta pela combinação de hidróxido de sódio (10 mol/L) e silicato de sódio (SS), e como fonte de aluminossilicato foi utilizado o metacaulim (MK). No intuito de produzir geopolímeros com menor impacto ambiental, este trabalho propôs a utilização de CCA tanto como fonte complementar de sílica em substituição parcial ao SS quanto como precursor geopolimérico em substituição parcial ao MK. Foram produzidas diferentes amostras, utilizando teores variados de CCA em 5%, 10% e 15%, com formulações distintas e com efeito combinado. Os corpos de prova tiveram suas propriedades físicas (perda de massa, densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) e propriedade mecânica (resistência à compressão), avaliadas aos 28 dias de cura e após 90 dias de exposição aos ácidos clorídrico e sulfúrico. Além disso, foi avaliada a queda do pH dos corpos de prova aos 30 e 150 dias de cura através do ensaio de alcalinidade. Os resultados mostram que, de um modo geral, as formulações com incorporação de CCA apresentaram valores de resistência à compressão superiores à formulação de referência aos 28 dias de cura. A formulação 15 SS chegou a um valor de resistência à compressão 24,4% maior em relação à formulação de referência. Os resultados mostraram também que o aumento do teor de CCA, além de aumentar a resistência à compressão, aumentou a densidade aparente das amostras, diminuindo a porosidade aberta e a absorção de água. A formulação 15 SS apresentou o maior valor de densidade aparente e como consequência, menor porosidade aberta, menor absorção de água por imersão e menor absorção de água por capilaridade. Para esta formulação, a porosidade aberta obteve uma redução de 7,8% em relação à formulação de referência. Já a absorção de água por imersão apresentou um valor 11,4% menor em relação à formulação de referência. Nos ensaios de durabilidade realizados pelo período de 90 dias não foram observadas degradações significativas nas amostras expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico. Contudo, a solução de ácido sulfúrico foi a mais agressiva se comparada à solução de ácido clorídrico. As argamassas

expostas ao ácido sulfúrico provocaram maior perda de massa e menor resistência à compressão. Os ensaios de alcalinidade realizados nas argamassas geopoliméricas indicaram um bom desempenho frente ao fenômeno de carbonatação. De um modo geral, a CCA contribuiu para a melhoria das características das argamassas geopoliméricas, sendo viável a sua utilização em substituição parcial ao SS e ao MK, tanto pelo seu desempenho em termos de propriedades físicas e mecânicas, quanto pela redução de custos e redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: Geopolímeros. Silicato de sódio. Metacaulim. Cinza de casca de arroz. Argamassa.

ABSTRACT

The construction industry is one of the sectors with the most negative impacts in terms of pollutant emissions and excessive consumption of raw materials and energy. The growing concern with the environment and with future generations has increased the search for alternatives that, in relation to others, entail less environmental impact. With the aim of sustainable development, the perspectives of civil construction now cover issues such as energy efficiency, resource consumption, pollution and waste management. The geopolymer emerges as a new class of materials with high performance and low energy consumption synthesized from the mixture between a highly alkaline activator solution and powdered aluminosilicates, which are solid materials consisting of SiO_2 and Al_2O_3 . Thinking about waste management, its reuse, as alternative materials to replace conventional materials, contributes to the reduction of environmental problems related to inappropriate disposal, water and soil contamination and the extraction of non-renewable raw materials. Industrial residues with a high silica content can be used in the geopolymerization reaction, provided they are available in an amorphous form, as is the case of rice husk ash (CCA), which is an agro-industrial residue from the burning of the rice husk used for energy production. In this research work, the activator solution was composed by the combination of sodium hydroxide (10 mol/L) and sodium silicate (SS), and metakaolin (MK) was used as aluminosilicate source. In order to produce geopolymers with less environmental impact, this work proposed the use of CCA both as a complementary source of silica in partial replacement of SS and as a geopolymeric precursor in partial replacement of MK. Different samples were produced, using different levels of CCA at 5%, 10% and 15%, with different formulations and with a combined effect. The specimens had their physical properties (mass loss, apparent density, open porosity, water absorption by immersion and water absorption by capillarity) and mechanical properties (compressive strength), evaluated at 28 days of curing and after 90 days. exposure to hydrochloric and sulfuric acids. In addition, the pH drop of the specimens at 30 and 150 days of curing was evaluated through the alkalinity test. The results show that, in general, the formulations with CCA incorporation showed higher compressive strength values than the reference formulation at 28 days of curing. Formulation 15 SS reached a compressive strength value 24.4% higher than the reference formulation. The results also showed that increasing the CCA content, in addition to increasing the compressive strength, increased the apparent density of the samples, decreasing open porosity and water absorption. Formulation 15 SS presented the highest apparent density value and, as a consequence, lower open porosity, lower water absorption by immersion and lower water absorption by capillarity. For this formulation, the open porosity obtained a reduction of 7.8% in relation to the reference formulation. The water absorption by immersion showed a value 11.4% lower in relation to the reference formulation. In the durability tests carried out for a period of 90 days, no significant degradation was observed in the samples exposed to hydrochloric and sulfuric acids. However, the sulfuric acid solution was the most aggressive compared to the hydrochloric acid solution. Mortars exposed to sulfuric acid caused greater mass loss and lower compressive strength. Alkalinity tests performed on geopolymeric mortars indicated a good performance against the phenomenon of carbonation. In general, CCA contributed to the improvement of the characteristics of geopolymeric mortars, making it feasible to use it as a partial

replacement for SS and MK, both for its performance in terms of physical and mechanical properties, as well as for the reduction of costs and of the environmental impact.

Keywords: Geopolymers. Sodium silicate. Metakaolin. Rice husk ash. Mortar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo teórico de estrutura geopolimérica. a) polissialato, polissialato-siloxo e polissialato-dissiloxo; b) Sialato cross link.....	25
Figura 2 – Artefatos produzidos por geopolímeros.....	29
Figura 3 – Geopolímero expandido para isolamento térmico para a produção de painéis.....	29
Figura 4 – Produtos pré-fabricados produzidos pela Polyrap.....	30
Figura 5 – Instituto The Global Change, na universidade de Queensland, na Austrália.....	31
Figura 6 – Aeroporto Brisbane West Wellcamp (Austrália).....	31
Figura 7 – Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias.....	32
Figura 8 – Injeção de geopolímeros para o aprimoramento de solos.....	32
Figura 9 – Avião francês <i>Rafale</i>	33
Figura 10 – Materiais Geopoliméricos – Razão atômica Si/Al.....	34
Figura 11 – Amostras de metacaulins. a) Metacaulim do Brasil (Brasil); b) Grace (EUA); c) Engelhard (EUA).....	36
Figura 12 – Fluxograma da produção do silicato de sódio. a) processo de fusão; b) processo hidrotérmico.....	42
Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção da CAA.....	45
Figura 14 – Vista de um depósito clandestino de CCA.....	48
Figura 15 – Fluxograma de ensaios para a caracterização das argamassas.....	53
Figura 16 – Materiais a serem utilizados para a produção das argamassas geopoliméricas: a) hidróxido de sódio (10 M); b) silicato de sódio; c) metacaulim; d) cinza de casca de arroz; e) areia média-grossa.....	55
Figura 17 – Soda cáustica em escamas.....	57
Figura 18 – Silicato de sódio.....	58
Figura 19 – Areia Normal Brasileira média-grossa.....	58
Figura 20 – Distribuição granulométrica das partículas de CCA.....	59
Figura 21 – Difratoograma de sílica da cinza de casca de arroz.....	60
Figura 22 – Misturador mecânico.....	62
Figura 23 – Balança de precisão.....	62

Figura 24 – Fluxograma para a produção das amostras.....	62
Figura 25 – Utensílios para a moldagem dos corpos de prova. a) molde metálico 4 cm x 4 cm x 4 cm; b) soquete; c) espátula metálica.	64
Figura 26 – Ensaio no estado fresco: mesa para índice de consistência.....	65
Figura 27 – Estufa.....	66
Figura 28 – Balança hidrostática.....	67
Figura 29 – Ensaio de resistência à compressão.....	69
Figura 30 – Flow table test: a) REF, b) 15 SS; c) 15 SS+MK; d) 15 MK.	74
Figura 31 – Aspecto visual dos corpos de prova geopoliméricos após 180 dias de imersão em 1,0 cm de água.....	76
Figura 32 – Densidade aparente das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.....	76
Figura 33 – Porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	78
Figura 34 – Correlação entre densidade aparente e porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	80
Figura 35 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.....	80
Figura 36 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.....	82
Figura 37 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	83
Figura 38 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido clorídrico (continua).....	85
Figura 39 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido sulfúrico (continua).....	88
Figura 40 – Perdas de massa das argamassas geopoliméricas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.	92
Figura 41 – Perdas de massa das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias.....	93
Figura 42 – Densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.	95
Figura 43 – Porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.	97

Figura 44 – Correlação entre a densidade aparente e a porosidade aberta das argamassas geopoliméricas expostas a condições agressivas por 90 dias. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.....	99
Figura 45 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.....	100
Figura 46 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.....	102
Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.....	104
Figura 48 – Perda de resistência à compressão após imersão em ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias.....	105
Figura 49 – Correlação entre a perda de massa e a resistência à compressão após imersão em ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.....	107
Figura 50 – Ensaio de alcalinidade das amostras geopoliméricas aos 30 e 150 dias de cura (continua).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites e razões molares para formulações de geopolímeros.	38
Tabela 2 – Concentrações de NaOH utilizadas por alguns autores.	40
Tabela 3 – Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA.	46
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do metacaulim.	56
Tabela 5 – Composição química do hidróxido de sódio.	56
Tabela 6 – Composição química do silicato de sódio.	57
Tabela 7 – Granulometria da areia.	59
Tabela 8 – Composição química da CCA, em % de óxidos normalizados em 100%.	60
Tabela 9 – Relações da pasta de referência.	61
Tabela 10 – Formulações propostas (%).	61
Tabela 11 – Formulações para 100 gramas de argamassas geopoliméricas (g).	63
Tabela 12 – Índices de consistência das argamassas estudadas.	73
Tabela 13 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da densidade aparente das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	77
Tabela 14 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	79
Tabela 15 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	81
Tabela 16 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	82
Tabela 17 – Resultados médios dos ensaios de resistência à compressão aos 28 dias.	83
Tabela 18 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.	84
Tabela 19 – Perdas de massas das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).	92
Tabela 20 – Densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (g/cm ³).	95
Tabela 21 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados das densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.	96

Tabela 22 – Porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).	97
Tabela 23 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados das porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.	98
Tabela 24 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).	100
Tabela 25 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.	101
Tabela 26 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (g/cm ²).	102
Tabela 27 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.	103
Tabela 28 – Resultados médios de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (MPa).	104
Tabela 29 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico (continua).	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials
ASTM – American Society for Testing and Materials
CA – Casca de arroz
CC – Concentração
CCA – Cinza de casca de arroz
CV – Cinza volante
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LablConS – Laboratório Interdisciplinar de Construção Sustentável
LV – Lama vermelha
MK – Metacaulim
NBR – Norma Brasileira
pH – Potencial hidrogeniônico
REF – Referência
SS – Silicato de sódio
UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
USDA – United States Department of Agriculture

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL.....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	GEOPOLÍMEROS	23
3.1.1	Histórico	23
3.1.2	Conceito e obtenção	24
3.1.3	Vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland	26
3.1.4	Desvantagens	28
3.1.5	Aplicações	29
3.2	METACAULIM	34
3.2.1	Conceito e obtenção	34
3.2.2	Classificação	37
3.3	ATIVADORES ALCALINOS	37
3.3.1	Hidróxido de sódio	39
3.3.2	Silicato de sódio	40
3.4	AGREGADOS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL	42
3.5	CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA).....	44
3.5.1	Casca de arroz (CA)	44
3.5.2	Conceito e obtenção da CCA	44
3.5.3	Características físicas e químicas da CCA	46
3.5.4	Dados de produção e impacto ambiental	47
3.5.5	Aplicação na construção civil	48
3.6	ESTADO DA ARTE	49
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	53

4.1	MATERIAIS	54
4.1.1	Metacaulim	55
4.1.2	Hidróxido de sódio (NaOH)	56
4.1.3	Silicato de sódio (Na₂SiO₃)	57
4.1.4	Areia	58
4.1.5	Cinza de casca de arroz	59
4.2	MÉTODOS	60
4.2.1	Definição das Formulações	60
4.2.2	Preparação das amostras	62
4.2.3	Moldagem dos Corpos de Prova	63
4.2.4	Ensaio no Estado Fresco	64
4.2.5	Ensaio no Estado Endurecido	65
4.2.5.1	<i>Propriedades físicas</i>	65
4.2.5.1.1	Inspeção visual.....	65
4.2.5.1.2	Perda de massa (Δm).....	66
4.2.5.1.3	Densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água por imersão.....	66
4.2.5.1.4	Absorção de água por capilaridade	68
4.2.5.2	<i>Propriedades mecânicas: Resistência à compressão</i>	68
4.2.5.3	<i>Durabilidade: Imersão em ácido clorídrico e ácido sulfúrico</i>	69
4.2.5.4	<i>Alcalinidade: Carbonatação</i>	70
4.2.6	Metodologia Estatística	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO – ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA	73
5.2	CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO	75
5.2.1	Propriedades físicas	75
5.2.1.1	<i>Inspeção visual</i>	75

5.2.1.2	<i>Densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade</i>	76
5.2.2	Propriedades mecânicas: Resistência à compressão	82
5.2.3	Imersão em ácido clorídrico e ácido sulfúrico	84
5.2.3.1	<i>Inspeção visual</i>	85
5.2.3.2	<i>Perda de massa</i>	91
5.2.3.3	<i>Densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade</i>	94
5.2.3.4	<i>Propriedades mecânicas: Resistência à compressão</i>	103
5.2.4	Ensaio de Alcalinidade: Carbonatação	108
6	CONCLUSÃO	113
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material de construção mais utilizado para a confecção de concretos e argamassas. No entanto, o consumo elevado deste material tem gerado inúmeras preocupações com relação ao seu impacto ambiental devido à liberação de CO₂ durante seu processo de fabricação (BORGES *et al.*, 2014). A clínquerização (queima de calcário e argila) requer temperaturas de até 1500 °C e libera enormes quantidades de CO₂ na atmosfera (PINTO, 2004). De acordo com Davidovits (2013), cada tonelada de clínquer produzido gera 0,95 toneladas de dióxido de carbono. Além disso, a fabricação do cimento Portland é caracterizada por um elevado consumo energético, tanto de energia térmica demandada na fabricação do clínquer, quanto de energia elétrica utilizada por outros equipamentos, como, por exemplo, os moinhos de cimento (BORGES *et al.*, 2014). Outro ponto preocupante diz respeito à utilização de recursos naturais não renováveis. Com o aumento do consumo de cimento, a demanda por matérias-primas para sua produção também aumenta (COSTA *et al.*, 2013). Para se produzir uma tonelada de cimento Portland são necessárias 1,6 toneladas de matérias-primas. A velocidade com que estas matérias-primas são extraídas da natureza é 20% maior do que a própria sustentabilidade do sistema (NURUDDIN *et al.*, 2010).

Com o objetivo de minimizar os impactos ambientais causados pela fabricação do cimento Portland, estudos vêm sendo realizados com o intuito de encontrar materiais alternativos e ambientalmente sustentáveis (VASSALO, 2013).

Surge então o geopolímero, uma nova classe de materiais de alto desempenho e baixo consumo energético obtido através da mistura entre uma solução ativadora altamente alcalina e um precursor de aluminossilicato (APOLONIO, 2017). Os ativadores alcalinos mais utilizados para a produção de geopolímeros são os hidróxidos de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) e os silicatos de sódio ou de potássio (PINTO, 2004). Dentre as fontes de aluminossilicatos mais utilizadas, destacam-se as cinzas volantes oriundas da queima do carvão mineral, as escórias de alto forno e o metacaulim (BOCA SANTA, 2012).

O tipo de ativador alcalino e sua combinação interferem significativamente nas características e resistência mecânica do produto final (PALOMO *et al.*, 1999). A combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na₂SiO₃) produz um material sólido, pouco poroso e com uma forte ligação entre a matriz geopolimérica e

os agregados (FERNANDEZ-JIMENEZ, *et al.*, 2005 *apud* RAMOS, 2017). Além disso, em um estudo realizado por Palomo *et al.* (1999), tal combinação apresentou maior resistência à compressão.

Na produção do geopolímero, o silicato de sódio, utilizado como fonte complementar de sílica na solução ativadora, é o componente mais caro e gera maior impacto ambiental devido ao seu processo de fabricação. Em um estudo realizado por Torgal *et al.* (2005), o custo do silicato de sódio chegou a 63% do valor global do geopolímero produzido. O processo de fabricação do silicato de sódio demanda 63,4% da energia necessária para a produção de geopolímeros e é responsável por 67,2% da emissão de CO₂ (APOLONIO, 2017).

Os geopolímeros apresentam vantagens ecológicas e físico-químicas se comparados ao cimento Portland. Quanto às vantagens ecológicas, podem ser produzidos à temperatura ambiente ou até 80 °C, sem aparente liberação de dióxido de carbono na atmosfera. Já com relação às vantagens físico-químicas, os geopolímeros garantem rápido desenvolvimento de resistência mecânica e excelente durabilidade química (BORGES *et al.*, 2014).

A crescente preocupação com as questões ambientais, como eficiência energética, consumo de recursos, poluição e gestão de resíduos, tem levado, a indústria e a comunidade científica, ao desenvolvimento de processos e produtos que gerem menores impactos ao meio ambiente. Com isso, a fabricação de produtos através da reciclagem de resíduos é considerada, portanto, uma alternativa plausível, já que o consumo destes resíduos contribui para a redução dos problemas ambientais relacionados ao descarte inadequado, à contaminação da água e do solo e à extração de matérias primas não renováveis. Resíduos industriais com elevado teor de sílica podem ser utilizados na reação de geopolimerização, desde que estejam disponíveis na forma amorfa (APOLONIO, 2017).

A cinza de casca de arroz (CCA) é um resíduo agroindustrial oriundo da queima da casca de arroz utilizada para a produção de energia (FOLETTTO *et al.*, 2005). De acordo com Pouey (2006), a CCA possui entre 90 e 95% de sílica de natureza amorfa e/ou cristalina. As proporções relativas de sílica amorfa e cristalina interferem na reatividade do material, sendo que quanto maior for o nível de amorfismo, mais quimicamente reativa a cinza será (SANTOS, 2006). A combustão

da casca de arroz em condições controladas (temperaturas entre 500 °C e 700 °C) pode elevar o nível de sílica amorfa (METHA, 1992 *apud* APOLONIO, 2017).

A CCA é considerada uma grande ameaça ambiental (RAO *et al.*, 2011), já que seu descarte é feito de forma irregular, sendo simplesmente lançada em aterros, terrenos baldios ou em cursos d'água, causando danos ambientais como a poluição de mananciais de água, do ar e do solo (POUEY, 2006). Portanto, sua utilização na produção de geopolímeros torna-se uma alternativa interessante, pois além do benefício ao meio ambiente, possui alta concentração de sílica amorfa, podendo ser dissolvida em solução alcalina (APOLONIO, 2017).

Diante disso, visando produzir geopolímeros com menor impacto ambiental, este trabalho propõe a utilização de CCA tanto como fonte complementar de sílica em substituição parcial ao silicato de sódio, quanto como precursor geopolimérico em substituição parcial ao metacaulim.

2 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação de mestrado.

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência da incorporação de cinza de casca de arroz em substituição parcial ao silicato de sódio e ao metacaulim nas propriedades físicas e mecânicas, no estado fresco e endurecido, das argamassas geopoliméricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da presença de cinza de casca de arroz com teores distintos em relação às propriedades no estado fresco por meio do ensaio de consistência (flow table test);
- Determinar as propriedades físicas das argamassas geopoliméricas (densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) após decorridos 28 dias de cura;
- Determinar as propriedades mecânicas das argamassas geopoliméricas por meio do ensaio de resistência à compressão aos 28 dias de cura;
- Comparar as propriedades físicas (perda de massa, densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) e resistência mecânica à compressão das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico (concentração CC = 2,5%) e sulfúrico (concentração CC = 3%) pelo período de 90 dias;
- Verificar a redução do pH e o comportamento das argamassas geopoliméricas com relação ao fenômeno de carbonatação aos 30 e 150 dias de cura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta conceitos e informações relevantes sobre os materiais envolvidos no processo: geopolímeros, metacaulim, hidróxido de sódio, silicato de sódio, cinza de casca de arroz e agregados para a construção civil, a fim de contribuir para o entendimento dos temas abordados no decorrer deste estudo.

Além disso, é apresentado o estado da arte contendo alguns trabalhos realizados recentemente, os quais utilizaram a cinza de casca de arroz na elaboração de geopolímeros.

3.1 GEOPOLÍMEROS

As sessões abaixo apresentam uma breve revisão bibliográfica a respeito dos geopolímeros: histórico, conceito e obtenção, vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland, desvantagens e aplicações.

3.1.1 Histórico

Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, o pesquisador francês Joseph Davidovits afirma que as pirâmides do Egito não foram erguidas com blocos naturais de pedra calcária, mas sim com um composto de calcário oriundo de Gizé e hidróxido de sódio, produzidos no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água (TORGAL, 2009; GEO-POL, 2020).

De acordo com Shi, Krivenko e Roy (2006), o primeiro uso de álcalis como componente de material de cimentação ocorreu em 1930, quando Kuhl investigou o comportamento de misturas de pó de escória moída e solução cáustica de potássio.

Na década de 1940, trabalhos realizados por Purdon, na Bélgica, utilizaram escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio (TORGAL, 2009).

Estudos iniciados nas décadas de 1940 e 1950 pelos pesquisadores ucranianos Glukhovsky e Krivenko deram início às pesquisas em torno da substituição do cimento Portland por materiais obtidos a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos, como por exemplo, escórias de alto forno (KRIVENKO, 2008 *apud* BORGES *et al.*, 2014). Glukhovsky foi o principal impulsionador desses estudos, alertando-se para o fato de que os cimentos antigos eram desenvolvidos de

forma similar e apresentavam elevada durabilidade (SEVERO *et al.*, 2013). Ele investigou e analisou os ligantes utilizados em construções históricas, como as pirâmides egípcias e os templos romanos e concluiu serem compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados (TORRALBA, 2009). Baseado nessas investigações, na década de 1950, Glukhovskiy desenvolveu materiais que receberam o nome de “solo-cimento”, obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em álcalis. A denominação “solo” foi por utilizarem material natural e “cimento” por sua capacidade ligante (SEVERO *et al.*, 2013).

No início da década de 1970, Davidovits iniciou os estudos em busca de materiais poliméricos resistentes ao fogo, motivado por uma sequência de incêndios ocorridos na França entre os anos de 1970 e 1973, chegando a um material ao qual deu o nome de geopolímero (DAVIDOVITS, 2002). Em 1979, Davidovits registou patente acerca desse novo material e fundou o Geopolymer Institute (DAVIDOVITS, 2002; SEVERO *et al.*, 2013).

3.1.2 Conceito e obtenção

Geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (PINTO, 2006). O termo geopolímero foi introduzido por Davidovits para representar polímeros de origem mineral com composição química semelhante às zeólitas, porém com uma microestrutura mista, ou seja, amorfa à semicristalina (WALLAH e RANGAN, 2006). Zeólitas são agrupamentos de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinoterrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio), caracterizadas por uma elevada superfície interna de contato e enorme capacidade de permutação de íons (DYER, 1988 *apud* PINTO, 2004).

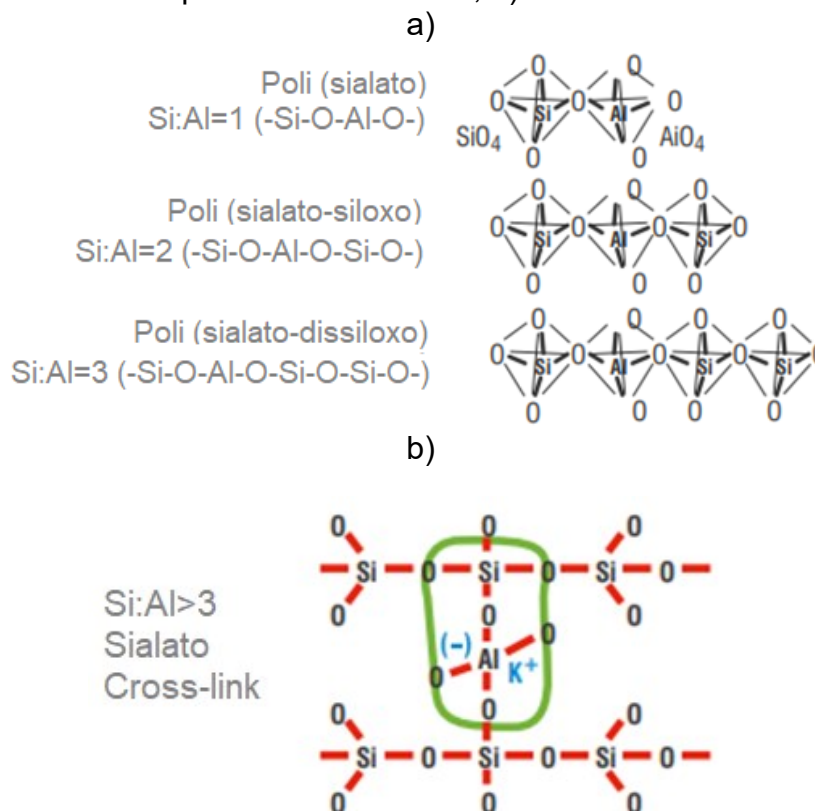
Do termo “geopolímero”, “geo” representa a semelhança com materiais geológicos (BUCHWALD *et al.*, 2005 *apud* BOCA SANTA, 2012) e “polímero” é baseado na química dos silico-aluminatos (BOCA SANTA, 2012).

Também conhecido como polissialato, terminologia adotada por Davidovits para abreviatura de poli-silico-aluminato, trata-se de um material de grande cadeia

molecular constituída de silício, alumínio e oxigênio (DAVIDOVITS,1976 *apud* VASSALO, 2013).

A estrutura dos polissialatos baseia-se numa organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os átomos de oxigênio, podendo formar várias unidades de repetição (PINTO, 2004). Os arranjos tridimensionais são representados pela razão entre os átomos de silício e alumínio, sendo eles classificados em três denominações: Poli (sialato) com razão Si/Al=1, Poli (sialato-siloxo) com razão Si/Al=2 e Poli (sialato-dissiloxo) com razão Si/Al=3 (Figura 1a). Havendo a necessidade de compensação do déficit de carga elétrica presente no alumínio e no silício, cátions do tipo Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ e outros são introduzidos na matriz a fim de se obter uma estrutura eletricamente neutra. O alumínio, cada vez menos abundante, passa a funcionar como cross-link, ligando cadeias longas (Figura 1b) (PINTO, 2006; TORRAL, 2009).

Figura 1 – Modelo teórico de estrutura geopolimérica. a) polissialato, polissialato-siloxo e polissialato-dissiloxo; b) Sialato cross link.



Fonte: TORRAL (2009).

Os geopolímeros são materiais sintetizados a partir da mistura de duas partes. A primeira parte é constituída por uma solução fortemente alcalina contendo, por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio ou de potássio. A segunda parte é composta por aluminossilicatos em pó, que são materiais sólidos constituídos por SiO₂ e Al₂O₃ como, por exemplo, cinzas, argilas ativas, pozolanas e escórias (BUCHWALD; ZELLMANN; KAPS, 2011 *apud* BORGES *et al.*, 2014). A escolha dos materiais para a fabricação de geopolímeros depende de fatores como a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e a demanda específica do usuário final (WALLAH e RANGAN, 2006).

A geopolimerização envolve uma reação química exotérmica e ocorre à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada (até 80 °C), sendo constituída de duas etapas. Primeiramente haverá a dissolução da sílica e da alumina por um meio alcalino, formando um gel. Posteriormente ocorrerá a nucleação e a condensação deste gel para formar um sólido aglutinante (VASSALO, 2013).

O processo de geopolimerização é rápido, após ser processada a mistura entre o sólido, que é a fonte de aluminossilicato, e o ativador alcalino escolhido, em poucos segundos inicia-se a dissolução das partículas, reorganização e gelificação. O tempo de pega normalmente demora cerca de 90 minutos e, em aproximadamente 4 horas, a matriz sofre endurecimento (o tempo é variável dependendo da matéria-prima inicial e condições de processamento), não permitindo a formação de estrutura cristalina (BOCA SANTA, 2012).

Como resultado final tem-se uma rocha sintética que se encontra num estado amorfo de átomos de silício e alumínio, e que possui excelentes propriedades em termos de resistência mecânica, resistência ao fogo, resistência ao gelo-degelo, inércia química e durabilidade. Estas propriedades são bastante influenciadas pela proporção Si/Al na microestrutura (PINTO, 2004; CUNHA, 2013; BORGES *et al.*, 2014).

3.1.3 Vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland

Dentre as principais vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland, citadas por Cunha (2013), destacam-se:

- Matéria prima abundante, sendo possível produzi-lo a partir de uma simples pozolana ou a partir de materiais e resíduos cuja composição química contenha quantidades significativas de sílica e alumina;
- A obtenção de fontes de aluminossilicatos não requer grandes quantidades de energia, sendo que se resume à energia necessária para se obter temperaturas de cerca de 600 °C;
- As emissões de CO₂ para a atmosfera são consideradas insignificantes, se comparadas com cimento Portland;
- Possuem um coeficiente de retração 4/5 inferior ao do cimento Portland;
- Podem adquirir cerca de 70% da resistência à compressão em 4 horas. De acordo com Davidovits (1994), o cimento geopolimérico endurece rapidamente a temperatura ambiente e pode adquirir resistência à compressão de 20 MPa em 4 horas a 20 °C, sendo que aos 28 dias esta resistência aumenta para 70 MPa a 100 MPa;
- Possuem excelente durabilidade, sendo a resistência ao ataque por ácidos considerada uma das maiores vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland;
- Conseguem resistir a temperaturas de 1000 °C a 1200 °C;
- Possuem baixa condutividade térmica;
- Não dão origem à formação de reações do tipo álcali-agregado fortemente expansivas, que são comuns em argamassas de cimento Portland confeccionadas com agregados miúdos potencialmente reativos (DAVIDOVITS, 1994);
- Por não possuírem hidróxidos de cálcio livres, não dão origem ao fenômeno de carbonatação, que leva à diminuição do pH, comprometendo a proteção das armaduras no concreto armado;
- Possuem excelente resistência a ataques de sulfatos, que provocam reações expansivas;
- Apresentam valores baixos de permeabilidade quando comparados com outros materiais, o que favorece sua aplicação na imobilização de resíduos perigosos.

3.1.4 Desvantagens

Apesar das inúmeras vantagens e do notável potencial dos geopolímeros como material alternativo em substituição ao cimento Portland, Nematollahi *et al.* (2015) apontam algumas desvantagens que dificultam a inserção efetiva deste material:

- O manuseio de grandes quantidades de soluções alcalinas altamente corrosivas e muitas vezes viscosas dificulta sua produção comercial em massa;
- A reologia, ou seja, o comportamento da fluidez dos geopolímeros, pode ser difícil e complexa de ser controlada, resultando na formação de uma pasta pegajosa e grossa, principalmente em misturas onde o sódio é utilizado como fonte alcalina;
- O sistema é sensível às proporções de álcalis e silicatos presentes na mistura, tornando-se um desafio quando as fontes de sílica são resíduos;
- A quantidade de água na mistura deve ser cuidadosamente controlada de modo a evitar o surgimento de eflorescência, que é definida como depósitos cristalinos de cor branca que surgem na superfície (KLETTENBERG, 2018), como resultado do movimento de álcalis e água durante a cura ou em serviço.

Como desvantagens também, podem ser apontadas:

- O custo por m³ deste material é substancialmente superior quando comparado ao cimento Portland. Esta diferença se dá devido ao valor dos ativadores alcalinos (TORGAL *et al.*, 2005).
- O silicato de sódio utilizado na solução alcalina gera significativo impacto ambiental devido ao seu processo de produção, demandando 63,4% da energia necessária para a produção de geopolímeros e sendo responsável por 67,2% da emissão de CO₂ (APOLONIO, 2017).

3.1.5 Aplicações

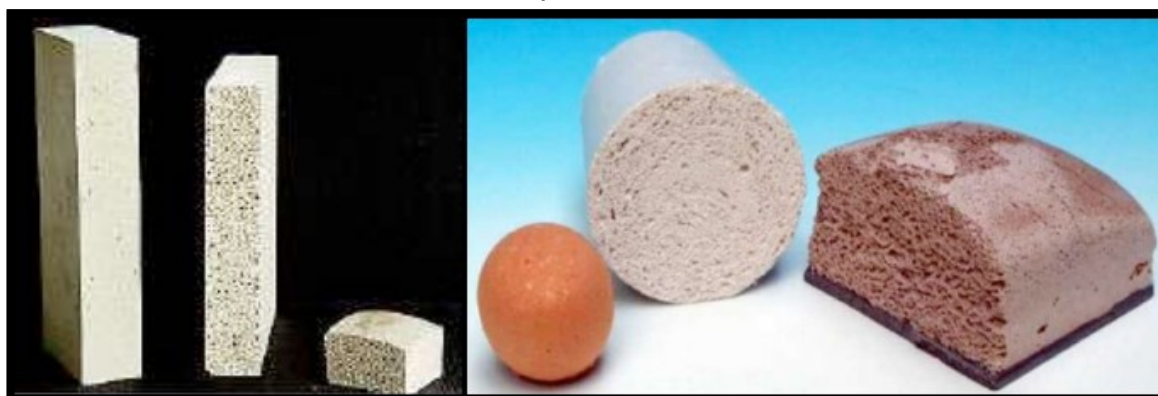
Os geopolímeros têm um campo de aplicação bastante vasto que vai desde reforço estrutural, geotecnia, cerâmicas refratárias, artefatos decorativos de pedra (Figura 2), isolamento térmico para a produção de painéis (Figura 3), painéis de madeira resistentes ao fogo, utilização em estruturas sujeitas a ataques de ácidos, etc. (DAVIDOVITS, 2002; CUNHA, 2013).

Figura 2 – Artefatos produzidos por geopolímeros.



Fonte: Davidovits (2002).

Figura 3 – Geopolímero expandido para isolamento térmico para a produção de painéis.



Fonte: Davidovits (2002).

Sua utilização merece destaque em aplicações que demandam ganho rápido de resistência mecânica, como, por exemplo, na indústria de pré-fabricados, pavimentação e tecnologia de reparo e reforço de estruturas (ROCHA, 2017).

Além disso, os geopolímeros apresentam-se como alternativa preferencial para ambientes de média e elevada agressividade, podendo ser utilizados em

concretos para fundação, estacas, sapatas e obras enterradas sujeitas a ataque químico contínuo e ações de molhagem-secagem decorrentes das variações do nível do lençol freático, bem como para o encapsulamento de resíduos tóxicos do tipo metais pesados e radioativos. São indicados também para estruturas em contato com ambientes marinhos onde os concretos tradicionais, fabricados com cimento Portland, apresentam resistência limitada às ações físico-químicas da água do mar (rebetamento das ondas e ataque químico) (PINTO, 2004; 2006). De acordo com Sá Ribeiro *et al.* (2021), geopolímeros são uma alternativa promissora para a fabricação de tubos de esgoto devido sua elevada resistência à ácidos.

Na Austrália, Canadá e Europa, o concreto geopolimérico é utilizado como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010 *apud* VASSALO, 2013).

A empresa Zeobond, localizada na Austrália, é considerada uma das pioneiras na utilização de geopolímeros e atua na área de pavimentação de ruas e calçadas. Já a empresa Polyrap, localizada no Canadá, produz uma série de produtos pré-fabricados (Figura 4), além de ter desenvolvido um spray geopolimérico para reparo de estruturas (ROCHA, 2017).

Figura 4 – Produtos pré-fabricados produzidos pela Polyrap.



Fonte: Rocha (2017).

O instituto The Global Change (Figura 5), localizado na Universidade de Queensland, na Austrália, representa o primeiro empreendimento do mundo a utilizar o concreto geopolimérico estruturalmente. Este instituto é conhecido por atender aos níveis mais avançados de sustentabilidade (HASSELL, 2020).

Figura 5 – Instituto The Global Change, na universidade de Queensland, na Austrália.



Fonte: HASSELL (2020).

O aeroporto Brisbane West Wellcamp (Figura 6), localizado na Austrália, é considerado um dos maiores exemplos de aplicação dos geopolímeros. Nesse projeto foram utilizados 40.000 m³ (100.000 toneladas) de concreto geopolimérico, tornando-se assim a maior aplicação no mundo. Com essa construção, mais de 6.600 toneladas de emissões de carbono foram evitadas (GEOPOLYMER, 2014; 2015).

Figura 6 – Aeroporto Brisbane West Wellcamp (Austrália).



Fonte: GEOPOLYMER (2014).

O concreto geopolimérico também pode ser utilizado em aplicações de infraestrutura e reparação de rodovias. O cimento Pyrament® é o material ideal para reparar pistas de concreto, pavimentos industriais e rodovias, pois devido ao seu rápido endurecimento e ganho de resistência é possível liberar o pavimento para uso

em 4 a 6 horas, sendo que a resistência atingida é suficiente para permitir o pouso de um Airbus ou Boeing (Figura 7) (DAVIDOVITS, 2002).

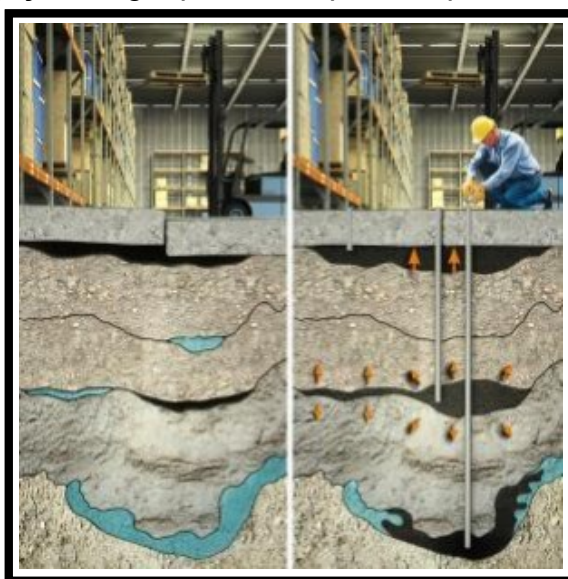
Figura 7 – Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias.



Fonte: Davidovits (2002).

No Brasil, a empresa URETEK trabalha com aprimoramento de solos, buscando alcançar melhores capacidades de carga de fundação com a injeção de geopolímeros expansivos (Figura 8). Este procedimento permite aumentar a densificação e compactação do solo logo abaixo da edificação, sem necessidade de escavações, vibrações ou forças mecânicas (ROCHA, 2017).

Figura 8 – Injeção de geopolímeros para o aprimoramento de solos.



Fonte: Rocha (2017).

Outro exemplo de utilização de geopolímeros é o avião da companhia aeronáutica francesa *Dassault Aviation*, denominado *Rafale*, desenvolvido através da utilização de moldes e ferramentas geopoliméricas (Figura 9) (DAVIDOVITS 2002).

Figura 9 – Avião francês *Rafale*.



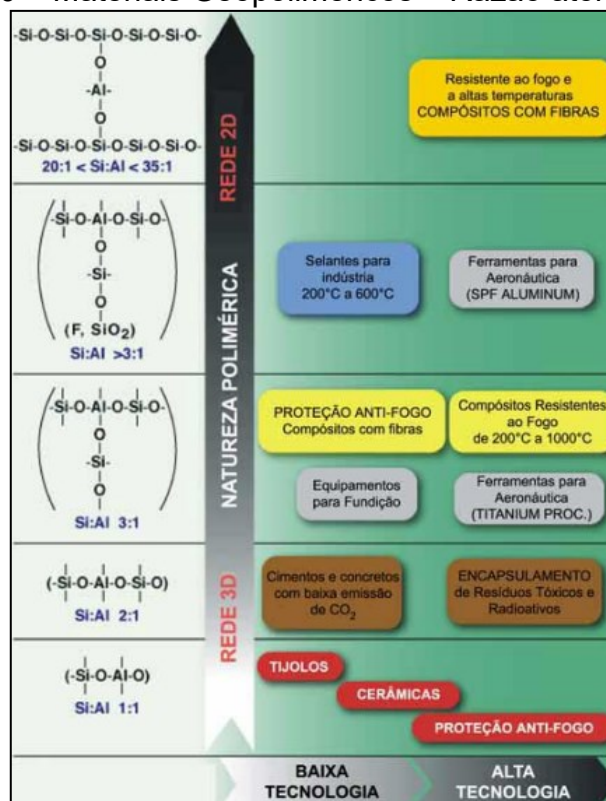
Fonte: Davidovits, (2002).

As aplicações dos geopolímeros, devido às suas propriedades diferenciadas, são bastante influenciadas pela proporção Si/Al na microestrutura. De uma forma resumida, Pinto (2004) aponta para duas linhas de aplicação dos geopolímeros:

- A primeira linha, dirigida à obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades em que a razão atômica varia de 1 a 3. Nestes tipos de materiais, as matérias-primas de base podem ser, além dos metacaulins, as escórias granuladas, as cinzas volantes e alguns tipos de resíduos que contenham aluminossilicatos (escombros de pedreiras, de demolição, cinzas de queima ou de incineração, restos de concretos de cimento Portland, etc.);
- Uma segunda linha é dirigida à obtenção de materiais mais sofisticados, em que a razão atômica chegue a valores até 35, podendo-se admitir a incorporação de fibras de vários tipos (carbono, vidro, etc.). Nestes tipos de materiais, a matéria-prima de base é o metacaulim que sofrerá a correção do teor de sílica de acordo com a finalidade do produto final.

Davidovits (2002) resume num quadro bastante ilustrativo (Figura 10) as aplicações bem sucedidas realizadas até então com geopolímeros de diferentes tipos em função das razões Si/Al, envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica:

Figura 10 – Materiais Geopoliméricos – Razão atômica Si/Al.



Fonte: Davidovits (2011) *apud* Nicolini (2021).

Embora a cultura de utilização dos geopolímeros esteja mais consolidada nos países de primeiro mundo, existem muitas pesquisas sendo desenvolvidas a fim de tornar este material cada vez mais atrativo ao consumo mundial devido a sua ampla gama de aplicações nas diversas áreas da engenharia (VASSALO, 2013).

3.2 METACAULIM

Nas seções abaixo são apresentados o conceito e obtenção do metacaulim, bem como sua classificação.

3.2.1 Conceito e obtenção

A palavra metacaulim precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta”, que se refere a uma colina de Jauchau Fu, localizada ao norte da China, onde o material foi obtido. É um

material produzido através de uma argila denominada caulim, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro (SILVA, 2001).

Devido às suas características, o caulim é amplamente utilizado na indústria, tendo sua principal aplicação na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria-prima para produção de outros produtos como: tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes (ARAÚJO *et al.*, 2006).

A composição química teórica dos caulins aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde à cerca de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidade (MONTE *et al.*, 2003).

As reservas de caulim são bastante abundantes, contudo, 95% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas estão distribuídos entre quatro países do globo: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%) (SILVA, 2001).

Metacaulim é um material aluminossilicato, termicamente ativado, com alta atividade pozolânica, obtido pela calcinação das argilas caulínicas em temperaturas entre 650 °C e 800 °C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas (LI *et al.*, 2010).

Segundo ROCHA (2005), de um modo geral a produção do metacaulim, envolve as seguintes etapas:

- Prospecção da argila caulínica;
- Beneficiamento e eliminação de impurezas;
- Secagem;
- Calcinação;
- Moagem e micronização.

Na primeira etapa, após avaliação das reservas e dos depósitos de argilas caulínicas, inicia-se a lavragem do material, que é coletado por gravidade e bombeado para as usinas de beneficiamento (NETTO, 2006). A etapa de beneficiamento deve garantir que a composição química do material fique o mais próxima possível das porcentagens de cada composto mencionados no item 3.2.1 (ROCHA, 2005). Após a secagem do material, parte-se para a etapa de calcinação, caracterizada por maior consumo energético devido ao emprego de temperaturas elevadas (NETTO, 2006; BORGES *et al.*, 2014). A etapa final serve para reduzir o

tamanho das partículas garantindo a reatividade do material com o cimento Portland (ROCHA, 2005).

Outra fonte de obtenção do metacaulim é por meio do tratamento de resíduos da indústria de papel (LI *et al.*, 2010), constituído basicamente de um caulim beneficiado de extrema finura, brancura e pureza (DAL MOLIN, 2005 *apud* VASSALO, 2013).

O metacaulim tem se destacado no estudo dos geopolímeros devido à sua maior reatividade, maior pureza (CATAURO *et al.*, 2017 *apud* ANDRADE, 2019) e simples composição química, se comparado a outros materiais ricos em aluminossilicatos (ZHENG *et al.*, 2009).

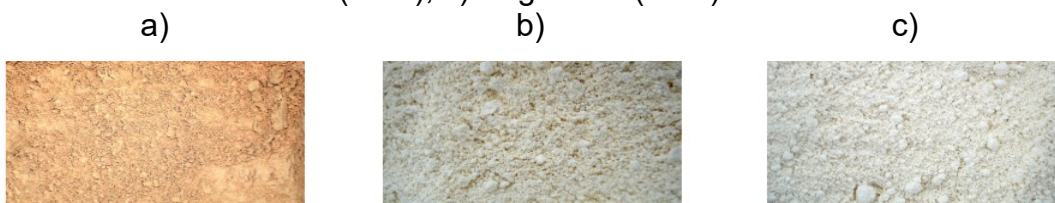
Na sua composição química, o metacaulim possui alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), perfazendo teores aproximados de 40% e 52%, respectivamente, num total de 92% em massa. Os outros 8% são considerados impurezas, podendo ser citados o quartzo, outros argilominerais, a mica, o feldspato, a gipsita, componentes do ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

A transformação do caulim em metacaulim torna o material muito mais reativo, com propriedades pozolânicas (PINTO, 2004). Contudo, sua reatividade é variável devido ao fato de que cada caulim possui uma composição química diferente, além de conter impurezas que refletem nas propriedades mecânicas do produto final (CATAURO *et al.*, 2017 *apud* ANDRADE, 2019).

Além disso, dependendo da composição química e mineralógica do caulim de base, o produto obtido pode ter maior ou menor grau de finura e superfície específica, bem como apresentar cor branca, creme ou levemente rosada (PINTO, 2004).

Rocha (2005) apresenta três tipos de amostras de metacaulins (Figura 11) produzidos por três empresas diferentes: Metacaulim do Brasil (Brasil) (a), Grace (EUA) (b) e Engelhard (EUA) (c), sucessivamente.

Figura 11 – Amostras de metacaulins. a) Metacaulim do Brasil (Brasil); b) Grace (EUA); c) Engelhard (EUA).



Fonte: Rocha (2005).

3.2.2 Classificação

De acordo com Rocha (2005), o metacaulim pode ser classificado pelo seu nível de reatividade com o cimento Portland, como baixa, média ou alta reatividade. Esta classificação se dá em função do nível de vitrificação e quantidade de impurezas, sendo que quanto maior for o nível de vitrificação (ou amorfismo) e quanto menor for o teor de impurezas e materiais inertes, mais reativo o metacaulim será. Não existe uma norma ou especificação rígida com relação a esta classificação, porém em geral o metacaulim de alta reatividade se enquadra nas especificações exigidas pelas normas de materiais pozolânicos, tais como as normas internacionais AASHTO M295 (“American Association of State Highway and Transportation Officials”) e ASTM C618 (“American Society for Testing and Materials”) e a norma Brasileira NBR 12653.

A NBR 12653 (2015) classifica os materiais pozolânicos em três classes: N, C e E, sendo que, de um modo geral, na classe N se enquadram tanto pozolanas naturais quanto artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas, argilas calcinadas e o próprio metacaulim. Já na classe C se enquadram as cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral nas usinas termoelétricas. Os materiais pozolânicos cujos requisitos não se enquadram nas classes N e C são considerados de classe E (VASSALO, 2013).

3.3 ATIVADORES ALCALINOS

A ativação alcalina, ou geopolimerização, é uma reação de hidratação que ocorre entre aluminossilicatos e substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso (PINTO, 2004).

O processo de ativação alcalina consiste na liberação dos elementos Al e Si no caso dos precursores caulíníticos e de Ca e Si nos precursores provenientes da escória de alto forno. Para formação e estabilização de uma nova estrutura é necessário um meio fortemente alcalino para que seja possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina (SiO_2 e Al_2O_3), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas, necessitando também da presença de um cátion na solução através dos chamados ativadores para o balanceamento de carga (SEVERO *et al.*, 2013).

Em teoria, qualquer cátion de origem alcalina, tanto de metais alcalinos como alcalinos terrosos, pode ser utilizado como ativador alcalino nas reações de geopolimerização, sendo, no entanto, os cátions de Na^+ e K^+ os mais empregados (KOMNITSAS *et al.*, 2007; SEVERO *et al.*, 2013).

O tipo, a dosagem e a concentração do ativador devem ser escolhidos em função do material precursor, pois sua composição química e o seu grau de finura interferem na reação de ativação (PINTO, 2004). Para Komnitsas *et al.* (2007), o ativador ideal é aquele cuja concentração é suficiente para promover o balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros, sendo que o excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar.

Davidovits (1982) *apud* Pinto (2004) sugere certos limites e razões molares a serem utilizados como parâmetros para formar produtos geopoliméricos, otimizando as condições de durabilidade e resistência mecânica. A Tabela 1 apresenta estes limites, sendo que onde tem-se “Na” pode-se ter também “K” ou “Li”:

Tabela 1 – Limites e razões molares para formulações de geopolímeros.

Relações Indicadas	
No ativador	$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1,85$
	$0,20 < \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0,48$
No metacaulim	$3,30 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$
	$0,80 < \text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$
Entre o ativador e o metacaulim	$10 < \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 25$

Fonte: Davidovits (1982) *apud* Pinto (2004).

Os ativadores alcalinos mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), os silicatos de sódio ou de potássio, e sobretudo misturas estruturadas destes compostos (PINTO, 2004). Na maioria dos trabalhos, a escolha pelo hidróxido de sódio (NaOH) como parte da solução ativadora tem sido mais comum devido ao seu custo de produção, que é significativamente inferior em relação ao hidróxido de potássio (KOH) (BORGES *et al.*, 2014).

Os ativadores alcalinos podem ser classificados em simples e compostos, sendo que os simples são constituídos por uma base alcalina (geralmente por hidróxidos de sódio ou de potássio), enquanto que os compostos são formados pela associação de hidróxidos alcalinos com silicatos de sódio ou de potássio (PINTO, 2004; SEVERO *et al.*, 2013). A diferença entre estes dois ativadores é que o

primeiro não adiciona sílica ao sistema (SEVERO *et al.*, 2013). De acordo com Pinto (2004), o papel específico de cada componente em um ativador composto não está absolutamente esclarecido, contudo, os ativadores compostos promovem um processo reativo mais rápido e aparentemente mais completo se comparado aos ativadores simples. Entretanto, para Ming *et al.* (2016), o papel do hidróxido alcalino está relacionado ao processo de dissolução dos aluminossilicatos, enquanto que o silicato alcalino atua como aglutinante, reagente e dispersante ou plastificante.

O tipo de ativador alcalino e sua combinação interferem significativamente nas características e resistência mecânica do produto final (PALOMO *et al.*, 1999). Pesquisas mostram que a combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) produz um material sólido, pouco poroso e com uma forte ligação entre a matriz geopolimérica e os agregados (FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005 *apud* RAMOS, 2017). Palomo *et al.* (1999) utilizaram combinações de hidróxido de sódio com silicato de sódio e hidróxido de potássio com silicato de potássio como líquidos alcalinos e verificaram que a primeira combinação apresentou maior resistência à compressão.

3.3.1 Hidróxido de sódio

Conhecido também como soda cáustica, tem seu uso como base química na fabricação de papel, tecidos, detergentes, alimentos, biodiesel e, por sua alta reatividade, é amplamente utilizado em reações químicas atuando como reagente e/ou catalisador (KLETTENBERG, 2018). As classes comerciais de hidróxido de sódio (NaOH) são produzidas por eletrólise de salmoura (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). Encontra-se disponível em flocos ou em grãos, bastando dissolvê-lo em água de acordo com a concentração desejada (PINTO, 2004).

O ativador alcalino contendo apenas hidróxido de sódio não proporciona grandes ganhos de propriedades mecânicas no material devido à falta de ânions silicato na solução ativadora (TASHIMA *et al.*, 2012).

O hidróxido de sódio é responsável pela dissolução dos aluminossilicatos na geopolimerização, sendo que quanto maior a concentração molar, maior o seu poder de dissolução (KAMSEU *et al.*, 2017 *apud* APOLONIO, 2017).

Com relação à concentração molar, Boca Santa (2012) relaciona valores (Tabela 2) já utilizados ou citados na literatura por alguns pesquisadores que estudaram diferentes fontes de aluminossilicatos, ativados com solução alcalina:

Tabela 2 – Concentrações de NaOH utilizadas por alguns autores.

NaOH (M)	Referências
12	(PALOMO <i>et al.</i> , 1999)
5 à 15	(SATHONSAOWAPHAK <i>et al.</i> , 2009)
14	(RICKARD <i>et al.</i> , 2008)
8	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ <i>et al.</i> , 2004)
5, 10, 15	(CHINDAPRASIRT <i>et al.</i> , 2009)
5, 10, 15	(RATTANASAK <i>et al.</i> , 2009)
8 à 16	(HARDJITO <i>et al.</i> , 2004)

Fonte: Boca Santa (2012).

De acordo com Apolonio (2017), a resistência dos geopolímeros está diretamente relacionada com o grau de dissolução e o excesso de hidróxidos na produção do geopolímero pode provocar redução na resistência mecânica.

3.3.2 Silicato de sódio

Silicato de sódio é o nome genérico para uma série de compostos com a fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, onde n é a razão molar e pode variar entre 1,60 e 3,85 (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

A família dos silicatos de sódio apresenta vários compostos que contêm óxido de sódio (Na_2O) e sílica (SiO_2), ou uma mistura de silicatos de sódio, variando suas relações de Na_2O e SiO_2 , teor de sólidos, densidade e viscosidade. A razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, denominada de “módulo de sílica”, determina as propriedades físicas e químicas do silicato de sódio e sua atividade funcional. À medida que seu módulo de sílica aumenta, seu pH diminui e sua viscosidade vai aumentando até tornar-se um sólido (LIMA FILHO, 2009).

Também conhecido como “waterglass” ou vidro solúvel, tem seu uso em cimentos, proteção passiva ao fogo, refratários, produção de têxteis e madeira e é considerado um importante agente redutor de viscosidade e eflorescência (KLETTENBERG, 2018). Além disso, pode ser utilizado como matéria-prima para outros fins, tais como a produção de sílica gel, tintas, preparação de catalisadores

químicos, carga para medicamentos, acelerador de pega para concretos e argamassas, detergentes e sabões (FOLETTTO *et al.*, 2006).

Os silicatos de sódio podem ser classificados como ortossilicato (Na_4SiO_4), metassilicato (Na_2SiO_3), dissilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e tetrassilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$). Tratam-se de compostos incolores e transparentes, disponíveis comercialmente tanto em solução aquosa, como na forma sólida parcialmente hidratada. Algumas formas são facilmente solúveis em água, enquanto que outras nem tanto, porém sendo possível dissolvê-las por aquecimento com água sob pressão (LIMA FILHO, 2009).

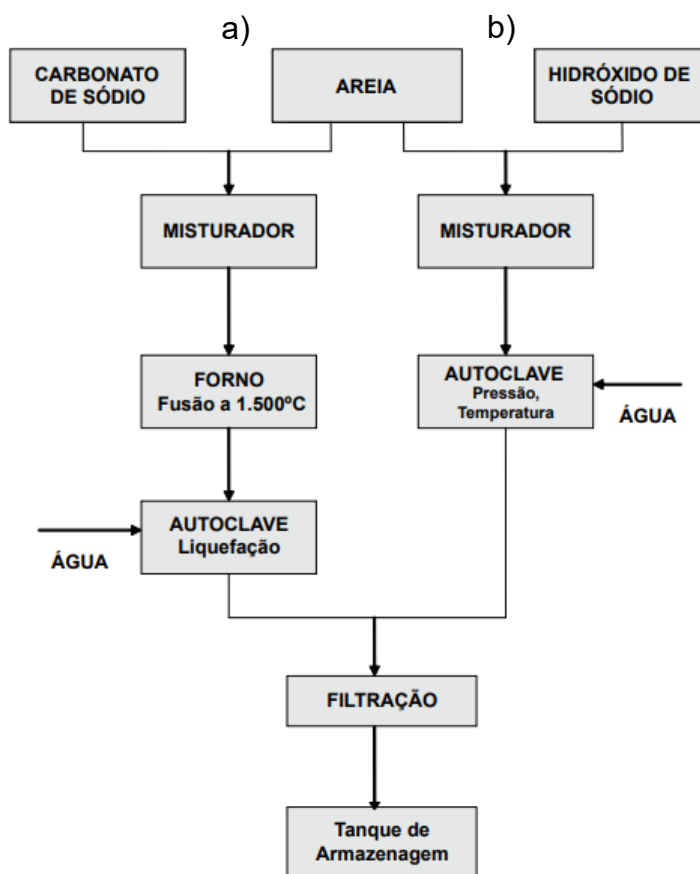
Podem ser obtidos através do processo de calcinação do carbonato de sódio com uma fonte de sílica em temperaturas de 1400 °C a 1500 °C. Este processo é considerado caro devido ao elevado consumo de energia demandada para atingir altas temperaturas, além de gerar considerável poluição do ar por emissões de gases como dióxido de carbono, nitrogênio e enxofre. Além disso, o processo de calcinação (processo de fusão) apresenta a desvantagem de necessidade de manutenção dos fornos devido à possibilidade de ataque, aos materiais refratários, por carbonato de sódio (FOLETTTO *et al.*, 2006). Outra forma de obtenção, comumente utilizada no Brasil, se faz através da dissolução de sílica em hidróxido de sódio em autoclave, sob alta pressão e temperatura (processo hidrotérmico) (LIMA FILHO, 2009). A Figura 12 apresenta o fluxograma da produção do silicato de sódio pelo processo de fusão e processo hidrotérmico.

O silicato de sódio, na produção do geopolímero, é considerado o componente mais caro e responsável por gerar maior impacto ambiental devido ao seu processo de fabricação (APOLONIO, 2017). Em estudo realizado por Torgal *et al.* (2005), o custo por metro cúbico do concreto geopolimérico à base de metacaulim ficou três vezes mais caro em relação ao concreto à base de cimento Portland do tipo II. Esta diferença se deu devido ao custo do silicato de sódio, que chegou a 63% do valor global. O processo de fabricação do silicato de sódio demanda 63,4% da energia necessária para a produção de geopolímeros e é responsável por 67,2% da emissão de CO_2 (APOLONIO, 2017). Segundo Heath *et al.* (2014) *apud* Apolonio (2017), a produção do silicato de sódio convencional pode gerar cerca de 300 g de CO_2 por kg de silicato produzido, o que corresponde à 1/3 da emissão de CO_2 pela fabricação de Cimento Portland (cerca de 950 g por kg de clínquer produzido).

A solução alcalina contendo apenas silicatos solúveis promove uma taxa de reação mais rápida do que as soluções com hidróxidos (PALOMO *et al.*, 1999). O

silicato de sódio na solução ativadora torna-se interessante para permitir a presença de SiO_2 solúvel responsável por acelerar a reação geopolimérica e contribuir para maior resistência mecânica (SEVERO *et al.*, 2013; BORGES *et al.*, 2014).

Figura 12 – Fluxograma da produção do silicato de sódio. a) processo de fusão; b) processo hidrotérmico.



Fonte: Adaptado de Lima Filho (2009).

3.4 AGREGADOS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL

Agregados são materiais granulares, sem forma e volume definidos, de dimensões e propriedades adequadas para o uso em obras de engenharia civil, em especial para a fabricação de concretos e argamassas (LA SERNA; REZENDE, 2017).

O termo “agregados para a construção civil” é utilizado no Brasil para caracterizar um segmento do setor mineral responsável por produzir matéria-prima mineral bruta ou beneficiada para emprego na indústria da construção civil (VALVERDE, 2015).

Os agregados devem ser compostos por grãos de minerais duros, compactos, estáveis, duráveis e limpos, e não devem conter substâncias de natureza e em quantidade que possam afetar a hidratação e o endurecimento do cimento, a proteção da armadura contra a corrosão, a durabilidade ou, quando for requerido, o aspecto visual externo do concreto (NBR 7211, 2009).

Com relação à origem, os agregados podem ser classificados em naturais ou artificiais. Os agregados naturais são aqueles encontrados diretamente na natureza (areia, cascalho ou pedregulho) e os agregados artificiais são aqueles obtidos por processo industrial (pedras britadas, areias artificiais, escórias de alto-forno, argilas expandidas, entre outros) (LA SERNA; REZENDE, 2017).

Com relação ao tamanho das partículas, os agregados são classificados em agregados miúdos e graúdos. De acordo com a norma NBR 7211 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), agregados miúdos são areias de origem natural ou resultante do britamento de rochas estáveis, ou a mistura de ambas, cujos grãos passam pela peneira ABNT 4,75 mm, ressalvados os limites estabelecidos em norma. Já os agregados graúdos são pedregulhos ou britas provenientes de rochas estáveis, ou a mistura de ambos, que passam pela peneira ABNT 75 mm e ficam retidos na peneira ABNT 4,75 mm, ressalvados os limites estabelecidos em norma.

O estudo da distribuição dos diversos tamanhos de grãos em uma massa de materiais granulares é chamado de análise granulométrica, sendo que existem três tipos de granulometrias, a contínua, a descontínua e a uniforme. A granulometria contínua apresenta partículas de todos os diâmetros, variando entre valores mínimos e valores máximos, e a descontínua apresenta a falta de alguma fração granulométrica intermediária (KLETTENBERG, 2018). Já a granulometria uniforme é caracterizada por possuir predominância de partículas com um mesmo diâmetro (FARIAS e PALMEIRA, 2007 *apud* GIORDANI, 2014).

As aplicações dos agregados estão relacionadas ao seu tamanho e granulometria. São utilizados misturados ao cimento, na confecção de argamassas e concretos, ou sem nenhuma mistura aglomerante, em drenos, filtros, ferrovias (na forma de lastro), base e sub-base de pisos e estradas, na fabricação de gabiões, muros de contenção, entre outras aplicações (LA SERNA; REZENDE, 2017).

3.5 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Nas seções abaixo são apresentadas informações relevantes a este trabalho de pesquisa a respeito da CCA: casca de arroz (CA), conceito e obtenção da CCA, características físicas e químicas da CCA, dados de produção e impacto ambiental e aplicação na construção civil.

3.5.1 Casca de arroz (CA)

A casca de arroz (CA) é um material fibroso de baixa densidade e elevado volume, constituído principalmente por 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos inorgânicos, os quais contém em média 95% a 98% de sílica na forma amorfa hidratada (HOUSTON, 1972 *apud* POUHEY, 2006).

A CA é um resíduo agroindustrial bastante abundante na natureza. Sem valor comercial, sua deposição ocupa grandes áreas e, devido à sua lenta biodegradação, permanece inalterada por longos períodos, o que representa um impacto ambiental bastante significativo (SANTOS, 2006). Além disso, quando acumulada de forma inadequada, pode desencadear uma decomposição anaeróbica produzindo gases poluentes prejudiciais à camada de ozônio, tais como o metano e o óxido nitroso (LIMA, 2010).

Por possuir poder calorífico considerável (aproximadamente 3000 kcal/kg), a CA é amplamente utilizada como combustível, sendo aproveitada pelas próprias indústrias de beneficiamento do arroz, em substituição à lenha, para a secagem ou parboilização dos grãos. Tal poder calorífico varia em função da umidade e das condições de plantio (POUEY, 2006).

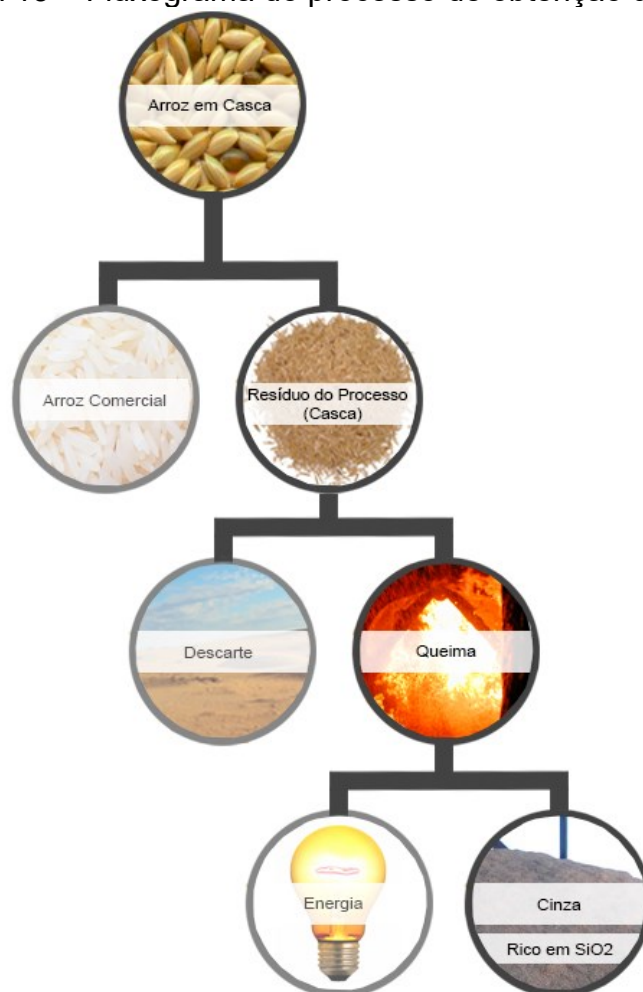
3.5.2 Conceito e obtenção da CCA

A cinza de casca de arroz (CCA) é o subproduto obtido pela queima da CA utilizada para a geração de energia (FOLETTTO *et al.*, 2005). Na queima incompleta da CA para a produção de energia calorífica empregada no processo de beneficiamento dos grãos, cerca de 20% da massa da casca é convertida em cinza (SANTOS, 2006).

A obtenção da CCA através do processo de combustão depende de três variáveis: da temperatura de queima, do tempo de exposição ao processo e do tipo de equipamento utilizado para a combustão, podendo ser a céu aberto, fornalhas do tipo grelha ou leito fluidizado (POUEY, 2006). A combustão controlada pode ser um método eficiente para garantir que a CCA tenha potencial de reatividade pozolânica, sendo que a temperatura ideal de queima deve estar na faixa de 500 °C a 700 °C (METHA, 1992 *apud* APOLONIO, 2017).

A obtenção do arroz é feita através do processo de moagem, onde ocorre a separação entre o grão e a casca, correspondendo respectivamente a 78% e 22% do peso (RAO *et al.*, 2011). A CCA é considerada um resíduo na cadeia produtiva do arroz e a Figura 13 apresenta o fluxograma de seu processo de obtenção através do processo de combustão.

Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção da CCA.



Fonte: Siltroz (2021).

A CCA pode ser obtida também através do processo de geração de outras formas de energia, como energia elétrica, em usinas termelétricas, ou ainda, através de processos de calcinação para obtenção de sílica com alto teor de pureza (SANTOS, 2006).

3.5.3 Características físicas e químicas da CCA

As características físicas e químicas da CCA estão diretamente ligadas ao processo de queima ao qual a CA é submetida (POUEY, 2006).

A CCA é constituída essencialmente de sílica (90% a 95%), na forma amorfa e/ou cristalina (HOUSTON, 1972 *apud* SANTOS, 2006). As proporções relativas de sílica amorfa e cristalina interferem na reatividade do material, sendo que quanto maior o nível de amorfismo, mais quimicamente reativa é a cinza (SANTOS, 2006).

A combustão da CA em condições controladas pode elevar o nível de sílica amorfa, sendo obtida através da queima rápida a temperaturas inferiores à 700 °C (POUEY, 2006). De acordo com Bartha (1995) *apud* Pouey (2006), a queima em torno de 500 °C resulta em uma cinza constituída basicamente de sílica amorfa, porém com coloração mais escura devido ao alto teor de carbono. Já para temperaturas superiores à 750 °C, a CCA torna-se mais clara, porém menos reativa, pela presença de sílica cristalina (POUEY, 2006). A Tabela 3 apresenta o efeito das condições de queima nas propriedades da CCA.

Tabela 3 – Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA.

Condições de queima (°C/tempo)	Ambiente de combustão	Propriedades da CCA	
		Estrutura da sílica	Área superficial (m ² /g)
500 – 600 / 1 min.	Moderada oxidação	Amorfa	122,0
500 – 600 / 30 min.	Moderada oxidação	Amorfa	97,0
500 – 600 / 2 horas	Moderada oxidação	Amorfa	75,0
700 – 800 / 15 min.	Moderada oxidação	Amorfa	42,0
700 – 800 / 15 min.	Alta oxidação	Cristalina parcial	10,0 – 6,0
> 800 / > 1 hora	Alta oxidação	Cristalina	< 5,0

Fonte: Metha (1977) *apud* Pouey (2006).

A coloração da CCA pode variar de acordo com o teor de carbono presente em sua composição, sendo que quanto maior o teor de carbono, mais escura (preta)

é a cinza, indicando a presença de matéria orgânica não queimada (SANTOS, 2006). Dependendo das impurezas presentes e das condições de queima, pode apresentar também cor cinza, púrpura ou branca (HOUSTON, 1972 *apud* POUHEY, 2006).

As características físicas geralmente determinadas para a CCA são área superficial, tamanho das partículas, massa específica, umidade, perda ao fogo e distribuição granulométrica (HOPPE, 2005 *apud* LONDERO, 2017). A CCA é um material leve que apresenta, em seu estado natural, massa específica em torno de 2000 kg/m³ (POUEY, 2006). Suas partículas são geralmente inferiores que 45 µm e possuem área específica por absorção de nitrogênio menores que 60 m²/g (LIMA *et al.*, 2007 *apud* LIMA, 2010).

Características como alto teor de sílica amorfa, superfície específica elevada e diâmetro médio das partículas reduzido fazem com que a CCA seja considerada uma superpozolana, conferindo-lhe atributos significativos para uso como adição na produção de concretos e argamassas (SANTOS, 2006).

3.5.4 Dados de produção e impacto ambiental

Segundo dados do United States Department of Agriculture (USDA), a produção mundial de arroz na safra de 2019/2020 foi de 494,22 milhões de toneladas, sendo a China o maior produtor mundial, seguida pela Índia e Indonésia. O Brasil, com uma produção de 7,14 milhões de toneladas ocupou o 11º lugar na lista dos produtores mundiais (IRGA, 2021). Sendo assim, para esta safra, aproximadamente 21,7 milhões de toneladas de CCA foram geradas no mundo e no Brasil este valor chegou a 314,2 mil toneladas. Com estes dados é possível ter uma ideia da dimensão do problema ambiental quando se leva em consideração o volume de material a ser descartado.

Assim como a CA, a CCA é considerada um resíduo agroindustrial e seu descarte é feito de forma irregular, sendo simplesmente lançada em aterros, terrenos baldios ou em cursos d'água, gerando problemas ambientais como a poluição de mananciais de água, do ar e do solo (POUEY, 2006).

Para minimizar este problema, órgãos ambientais buscam regulamentar o descarte deste resíduo, exigindo a instalação de silos de separação e decantação para reter a cinza junto às beneficiadoras. Contudo, como não há destino ou uso

para a cinza recolhida, o material estocado acaba sendo lançado de maneira clandestina no meio ambiente (SANTOS, 2006). A Figura 14 mostra um aterro localizado próximo a um conjunto habitacional de um populoso bairro no município de Pelotas-RS.

A CCA é considerada uma grande ameaça ambiental, causando danos ao solo e ao entorno onde é despejado (RAO *et al.*, 2011). Segundo Foletto *et al.* (2005), por apresentar carbono residual em sua composição, a CCA torna-se altamente poluente para o solo e a sua utilização, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, resulta em benefício ao meio ambiente. Além disso, a reutilização destes materiais, que inicialmente representam um problema, passa a ser uma fonte de renda ou, no mínimo, de redução de despesas (SANTOS, 2006).

Figura 14 – Vista de um depósito clandestino de CCA.



Fonte: Pouey (2006).

3.5.5 Aplicação na construção civil

Em muitos países produtores de arroz, o volume de cinza gerado é tão grande que apenas a indústria da construção civil poderia consumir tal volume de resíduo. A presença de sílica amorfa torna este material bastante atrativo para a construção civil, apresentando propriedades pozolânicas que contribuem para a melhoria das características dos concretos e argamassas em termos de resistência mecânica e durabilidade (SANTOS, 2006).

A CCA pode ser aplicada também na fabricação de tijolos prensados e estabilização de solos, bem como na indústria cerâmica para a obtenção de

refratários, porcelanas e isolantes térmicos, como também na fabricação de vidros (POUEY, 2006).

Contudo, mesmo sendo produzida em grandes quantidades em alguns países como China, Índia e Brasil, sua utilização continua sendo predominantemente experimental, não havendo relatos de seu uso em escala industrial (SANTOS, 2006).

No Brasil, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos afim de viabilizar o aproveitamento da CCA tanto na construção civil, quanto na indústria de materiais cerâmicos, principalmente nas regiões produtoras de arroz como Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Goiás (POUEY, 2006). Embora nas últimas décadas este material tenha sido amplamente testado e seus benefícios tenham sido comprovados, o seu uso ainda não se tornou comercial no Brasil (SANTOS, 2006). O seu efetivo uso tem encontrado restrições devido à sua cor escura, por questões estéticas e de aceitação de mercado, bem como devido à falta de uniformidade de suas características mineralógicas, o que implica na incerteza do grau de reatividade deste material (POUEY, 2006).

Foletto *et al.* (2005) afirmam que seria um grande desperdício de matéria-prima nobre descartar este material, já que pode ser utilizado também em outros setores industriais, tais como eletrônica, fabricação de células fotovoltaicas, indústria química, entre outros.

3.6 ESTADO DA ARTE

Os estudos envolvendo o uso de CCA em substituição aos materiais convencionais na confecção de geopolímeros têm aumentado nos últimos tempos.

Detphan e Chindapasirt (2009) prepararam argamassas geopoliméricas utilizando cinzas volantes (CV) e CCA como precursores. As proporções CCA/CV utilizadas foram 0/100, 20/80, 40/60 e 60/40. Como ativadores alcalinos foram utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio. Neste trabalho foram estudadas as influências da temperatura de queima da CA, da finura da CCA, da razão silicato de sódio/NaOH e da proporção CCA/CV nas propriedades de densidade aparente e de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas. Foi constatado que a temperatura ótima de queima para produzir CCA reativa é de 690 °C, apresentando as mais altas resistências que foram de 22,5 e 37,0 MPa para a razão silicato de sódio/NaOH de 2,5 e 4,0, respectivamente. O aumento da finura

da CCA aumenta a sua reatividade e a resistência à compressão das argamassas, sendo que o material moído com 1% a 5% retido na peneira n° 325 é o mais adequado para a fabricação de geopolímero. A densidade aparente e a resistência à compressão das argamassas geopoliméricas foram determinadas aos 7 dias de cura. Foi observado que tanto a densidade aparente quanto a resistência à compressão sofreram redução com o aumento da proporção de CCA.

He *et al.* (2013) sintetizaram um novo tipo de material geopolimérico a partir de dois tipos de resíduos industriais, a lama vermelha (LV) e a CCA em diferentes proporções, juntamente com o NaOH. Com o objetivo de eliminar o silicato de sódio comumente utilizado como ativador alcalino na reação de geopolimerização, a CCA foi dissolvida em NaOH como uma alternativa econômica. Parâmetros como duração do tempo de cura, razão CCA/LV, tamanho de partícula da CCA e alcalinidade foram analisados a fim de verificar suas influências com relação às propriedades mecânicas dos produtos finais. Foi observado que a resistência à compressão aumentou com o aumento do tempo de cura, estabilizando em um valor quase constante de 11,7 MPa após 35 dias de cura. Com relação às proporções de CCA/LV, foram analisadas as razões 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6. A maior resistência à compressão foi obtida pela razão CCA/LV de 0,5, que atingiu 20,5 MPa. Na análise do tamanho de partícula, foi constatado que a CCA com partícula mais fina, a qual foi moída para passar na peneira de malha #100, apresentou melhor resistência à compressão, atingindo o valor de 16,1 MPa. Com relação à alcalinidade, foram testadas as concentrações de 2, 4 e 6 M de NaOH. Foi observado que a resistência à compressão diminuiu com o aumento da concentração de NaOH, sendo que a concentração 2 M atingiu a melhor resistência no valor de 15,2 MPa.

Silva (2015) sintetizou geopolímeros utilizando escória granulada de alto forno como precursor geopolimérico, juntamente com CCA como fonte complementar de sílica e hidróxido de sódio, atuando como ativadores alcalinos. Neste estudo, os geopolímeros passaram por um tratamento térmico em estufa por 24 e 48 h a 60 °C, e posteriormente foram colocados em temperatura ambiente para a cura. Após o período de cura de 28 dias, os corpos de prova foram submetidos a quatro ciclos de ataques químicos por ácidos clorídrico e sulfúrico com concentração de 5% a fim de avaliar a perda de massa dos materiais geopoliméricos sintetizados. Os ciclos correspondiam a 7 dias de imersão em ácido e 7 dias de secagem em

temperatura ambiente. Após cada período de imersão os corpos de prova foram lavados com jato d'água a fim de simular a ação mecânica do desgaste e remover as partes atacadas da superfície. Como resultado verificou-se que os geopolímeros expostos ao ácido sulfúrico apresentaram maior perda de massa ao final dos quatro ciclos chegando a 36,1% de perda. Já para o ácido clorídrico, a perda de massa foi de 32,6%.

Sore *et al.* (2016) estudaram a influência da adição de CCA e da temperatura de cura nas propriedades dos geopolímeros a base de metacaulim. Neste estudo foram sintetizados três tipos de ligantes geopoliméricos, sendo um deles à base de MK puro e os outros dois com 5% e 10% de substituição de MK por CCA. Com relação às propriedades físicas (densidade aparente e porosidade aberta), com o aumento da porcentagem de CCA, a densidade aparente aumentou e a porosidade diminuiu, tanto para a temperatura de 30 °C, quanto para a temperatura de 60 °C. Os resultados mostraram uma melhoria na resistência mecânica com a adição de CCA e com o aumento da temperatura de cura, com um valor ótimo para a formulação com 5% de CCA e temperatura de cura de 60 °C, que atingiu uma resistência 77,91% superior à formulação de referência.

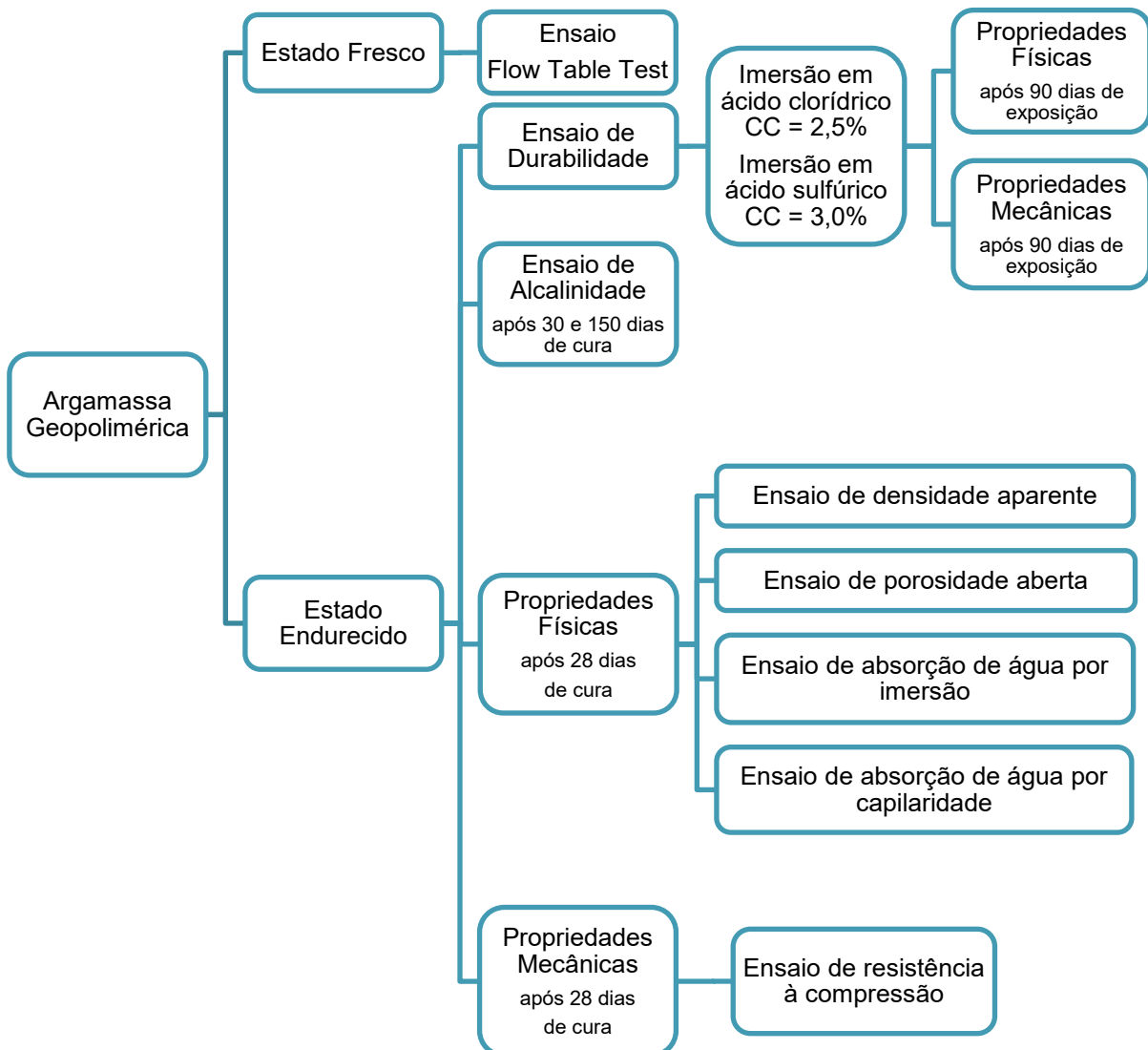
Nimwinya *et al.* (2016) desenvolveram um aglomerante geopolimérico utilizando lodo de estação de tratamento de água calcinado à 600 °C por 2 horas juntamente com CCA como precursores geopoliméricos. Como ativadores alcalinos foram utilizados o hidróxido de sódio (10 M) e o silicato de sódio. Neste trabalho foram analisados os efeitos da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da temperatura de cura (à temperatura ambiente e à 60 °C) na densidade, tempo de pega e resistência à compressão dos geopolímeros. Foi observado que as densidades do lodo e da CCA para várias razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e para ambas as temperaturas são basicamente as mesmas, sendo aproximadamente três vezes inferiores à do Cimento Portland. Foi observado também que uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais alta resultou em tempos de pega inicial e final mais longos. As relações ótimas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fornecem a maior resistência à compressão foram de 4,9 e 5,9 para as temperaturas ambiente e 60 °C respectivamente. Para estas relações ótimas, os valores de resistência à compressão dos geopolímeros atenderam ao requisito mínimo para o Cimento Portland que é de 19,0 MPa.

Lobo (2017) utilizou a CCA em substituição parcial ao MK variando as porcentagens de substituição em 6,25% a 25%. Neste trabalho foi observado que à medida que a porcentagem de CCA aumentou, as formulações apresentaram maior trabalhabilidade em relação à formulação de referência. Com relação às propriedades físicas (densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água por imersão) não foram observadas alterações significativas. Já com relação à resistência mecânica à compressão, de um modo geral, as formulações com a incorporação de CCA obtiveram valores inferiores se comparados à formulação de referência. Nas formulações com 18,75% e 25% de CCA, além de uma redução mais acentuada na resistência (10% e 31% respectivamente), foi observado o surgimento de eflorescência. Para as formulações com 6,25% e 12,5% de CCA os valores de resistência à compressão ficaram próximos à formulação REF que atingiu 43,0 MPa.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os materiais, métodos, equipamentos e utensílios utilizados para a obtenção das amostras de argamassas geopoliméricas, bem como os ensaios no estado fresco e endurecido aos quais estas amostras foram submetidas (Figura 15). As caracterizações das amostras foram realizadas no estado fresco no dia da moldagem e no estado endurecido após 28, 30, 120 e 150 dias de cura.

Figura 15 – Fluxograma de ensaios para a caracterização das argamassas.



Fonte: Autora (2022).

Foram produzidas diferentes formulações, utilizando teores variados de cinza de casca de arroz (CCA) em substituição parcial ao silicato de sódio (SS) e ao

metacaulim (MK), com formulações distintas e com efeito combinado. Com a substituição parcial do SS por CCA, o MK se manteve constante. De forma análoga, com a substituição parcial do MK por CCA, o SS se manteve constante. Já com o efeito combinado, tanto o SS quanto o MK sofreram variação. Todas as formulações foram desenvolvidas utilizando o mesmo procedimento, o qual está descrito na sequência.

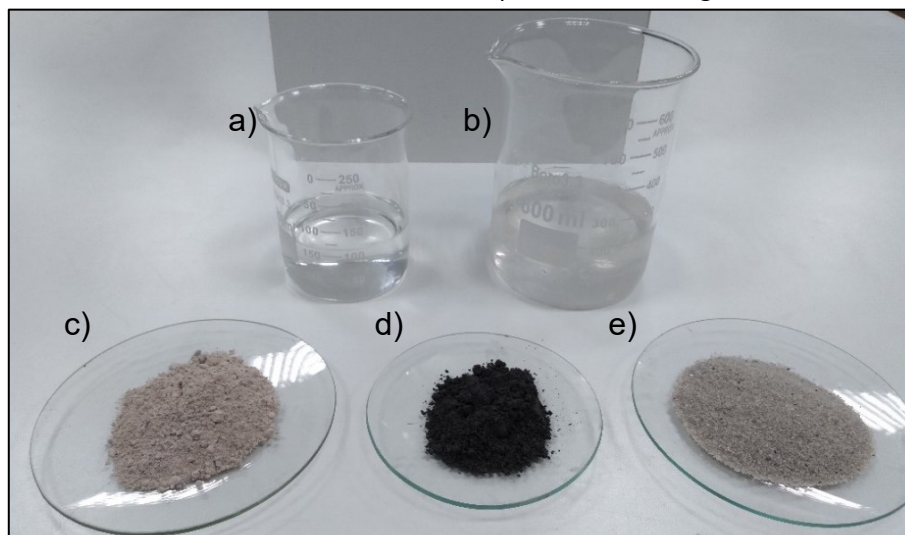
No total, foram produzidos 260 corpos de prova, sendo que destes, 80 tiveram suas propriedades físicas (densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) e de resistência à compressão, avaliadas aos 28 dias de cura. Após 90 dias de exposição a agentes agressivos, 160 corpos de prova tiveram suas propriedades físicas (perda de massa, densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) e de resistência à compressão avaliadas. Os 20 corpos de prova restantes foram seccionados ao meio e utilizados para o ensaio de alcalinidade aos 30 e 150 dias de cura.

A produção das amostras, os ensaios no estado fresco, de propriedades físicas, de durabilidade e de alcalinidade foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Construção Sustentável (LablConS) e no Laboratório Multidisciplinar de Física e Química, pertencentes à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville. Os ensaios no estado endurecido de resistência mecânica à compressão foram realizados no Laboratório de Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Campus de Joinville.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a produção dos geopolímeros foram o metacaulim como precursor geopolimérico, o hidróxido de sódio para a dissolução do metacaulim e o silicato de sódio como fonte complementar de sílica. Como o objetivo foi estudar a influência da CCA quando da substituição parcial do silicato de sódio e do metacaulim, esta foi utilizada em proporções variadas, atuando tanto como fonte complementar de sílica, quanto como precursor geopolimérico. Para a produção das argamassas foi utilizada areia média-grossa. A Figura 16 apresenta os materiais utilizados para a produção das argamassas geopoliméricas.

Figura 16 – Materiais a serem utilizados para a produção das argamassas geopoliméricas: a) hidróxido de sódio (10 M); b) silicato de sódio; c) metacaulim; d) cinza de casca de arroz; e) areia média-grossa.



Fonte: Autora (2022).

4.1.1 Metacaulim

O metacaulim empregado para produção do geopolímero foi fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda, o qual é comercializado com o nome de Metacaulim HP Ultra. A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas do metacaulim utilizado neste trabalho:

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do metacaulim.

Propriedades Físico-Químicas	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
SiO ₂	57%	44% a 65%
Al ₂ O ₃	34%	32% a 46%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO ₃	< 0,1%	< 1%
Na ₂ O	< 0,1%	<0,5%
Eq. Alcalino Na ₂ O	< 1,5%	< 1,5%
Fe ₂ O ₃	2%	-
TiO ₂	1,5%	-
Umidade	0,5%	< 2%
Perda ao Fogo	3%	< 4%
Resíduo #325	6%	< 10%
Desempenho com Cimento (7 dias)	115%	> 105%
Atividade Pozolânica Chapelle	880 mg Ca(OH) ₂ /g	> 750 mg Ca(OH) ₂ /g
Área Específica BET	230.000 cm ² /g	150.000 cm ² /g
Massa Específica	2,56 kg/dm ³	-
Coloração: Creme claro		

Fonte: Metacaulim do Brasil (2021).

4.1.2 Hidróxido de sódio (NaOH)

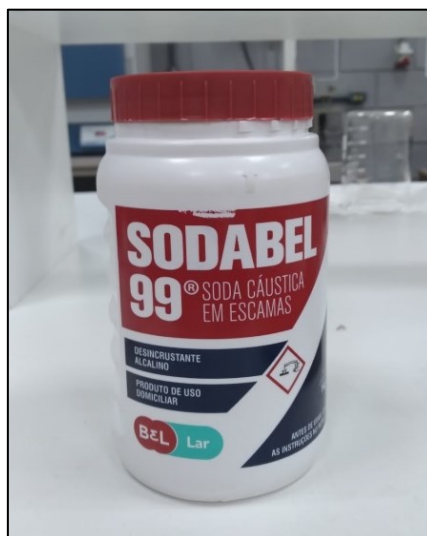
O hidróxido de sódio apresentando concentração de 97% de NaOH foi adquirido da empresa Buschle & Lepper S.A. (soda cáustica em escamas) (Figura 17) e suas especificações técnicas encontram-se na Tabela 5. A solução de hidróxido de sódio foi preparada com água destilada para uma concentração de 10 mol/L.

Tabela 5 – Composição química do hidróxido de sódio.

Determinação	Especificação
Concentração (NaOH) (%)	97,0 - 100,0
Carbonatos (Na ₂ CO ₃) (%)	máx. 0,60
Cloreto (NaCl) (%)	máx. 0,03
Ferro (Fe) (ppm)	máx. 6,0
Densidade (g/cm ³)	2,13 - 2,20
Aspecto visual	escamas

Fonte: Buschlee & Lepper S.A. (2021).

Figura 17 – Soda cáustica em escamas.



Fonte: Autora (2022).

4.1.3 Silicato de sódio (Na_2SiO_3)

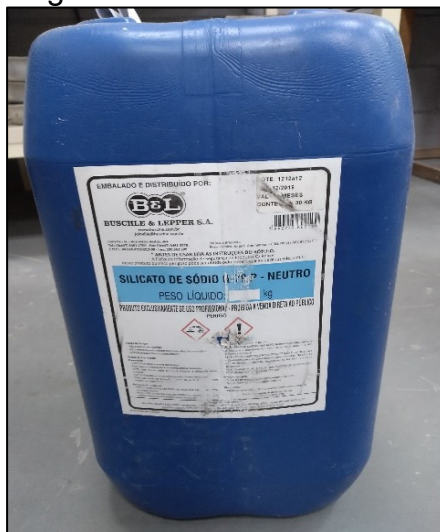
O silicato de sódio utilizado neste experimento foi fornecido pela empresa Buschle & Lepper S.A. (Figura 18) e suas especificações encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química do silicato de sódio.

Determinação	Especificação
Densidade a 25 °C (g/cm^3)	1,390 - 1,420
Viscosidade (cP)	250 - 500
Óxido de sódio (%)	8,50 - 9,20
Óxido de silício (%)	27,80 - 30,50
Sólidos totais (%)	37,00 - 39,00
Relação (SiO_2)/(Na_2O)	3,02 - 3,59
Água (%)	61,00 - 63,00

Fonte: Buschlee & Lepper S.A. (2021).

Figura 18 – Silicato de sódio.



Fonte: Autora (2022).

4.1.4 Areia

Para a produção das argamassas foi utilizada a Areia Normal Brasileira, adquirida do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. Esta areia é fornecida em embalagens de 25 kg e é considerada um material de referência, padronizado conforme a NBR 7214 (ABNT, 2015).

Para este experimento foi utilizada a Areia Normal Brasileira nº 30, classificada como areia média-grossa (Figura 19). A Tabela 7 apresenta a granulometria da areia utilizada neste trabalho.

Figura 19 – Areia Normal Brasileira média-grossa.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 7 – Granulometria da areia.

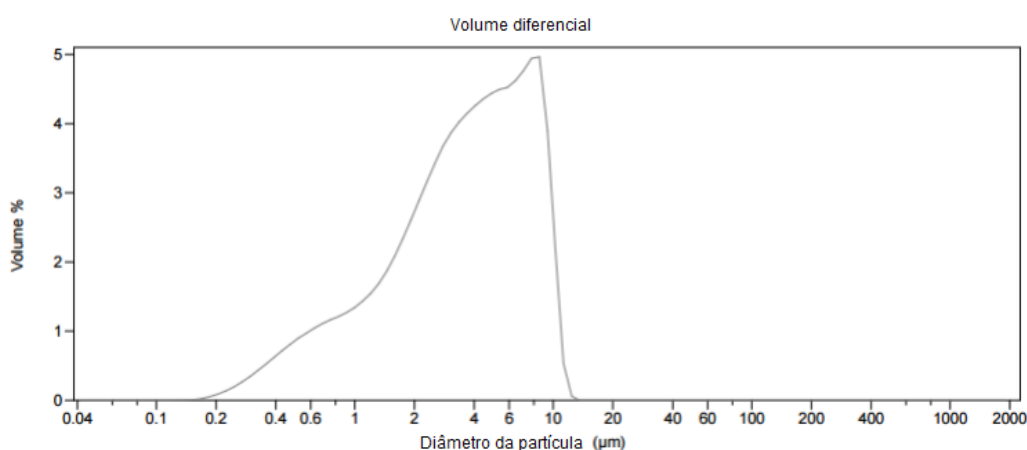
Fração	Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Porcentagem em massa %	
		Resultados	Requisito
16	2,4 mm e 2,0 mm	5	≤ 10
	2,0 mm e 1,2 mm	92	≥ 90
30	1,2 mm e 0,6 mm	98	≥ 95
50	0,6 mm e 0,3 mm	98	≥ 95
100	0,3 mm e 0,15 mm	97	≥ 95

Fonte: IPT (2019).

4.1.5 Cinza de casca de arroz

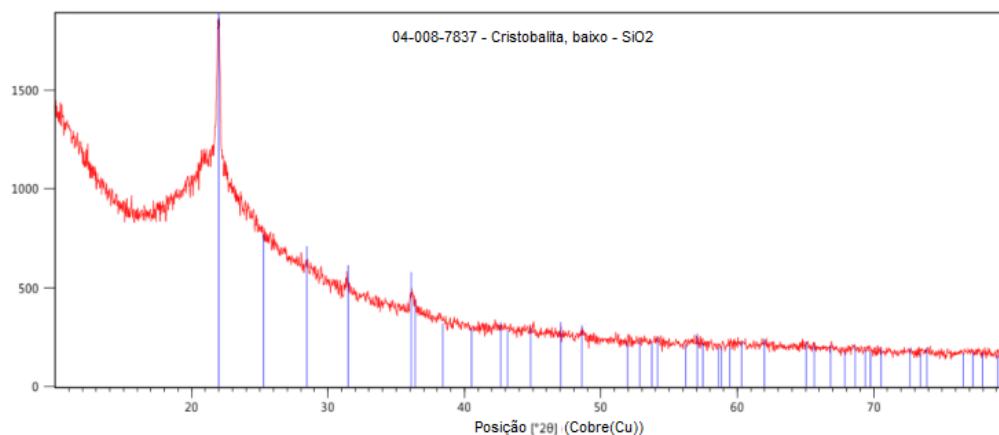
A CCA utilizada neste experimento é comercializada pela empresa Silcca Nobre. De acordo com Lobo (2017), sua caracterização foi realizada em Portugal, no Centro de Investigação de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), através da análise granulométrica das partículas (Figura 20) e da difração de raios-x (Figura 21). O tamanho médio das partículas é de 4,208 μm e, apesar da CCA possuir uma estrutura altamente amorfa, apresenta também picos que indicam a presença de uma fase cristalina, o que significa que nem todo o material é reativo (LOBO, 2017). A Tabela 8 apresenta a composição química da cinza de casca de arroz.

Figura 20 – Distribuição granulométrica das partículas de CCA.



Fonte: CICECO (2017) *apud* LOBO (2017).

Figura 21 – Difratoograma de sílica da cinza de casca de arroz.



Fonte: CICECO (2017) *apud* LOBO (2017).

Tabela 8 – Composição química da CCA, em % de óxidos normalizados em 100%.

Descrição	Resultados
SiO ₂	90,65
CaO	0,59
MgO	0,42
Fe ₂ O ₃	0,06
Al ₂ O ₃	0,18
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	2,51
MnO	0,32
SO ₃	0,34
P ₂ O ₅	0,56
Cl	0,3
Perda ao fogo	4,01
Ba	0,01

Fonte: CICECO (2017) *apud* LOBO (2017).

4.2 MÉTODOS

A metodologia deste experimento consistiu em produzir as misturas, moldar os corpos de prova e realizar os ensaios no estado fresco e endurecido.

4.2.1 Definição das Formulações

As formulações deste experimento foram obtidas através de estudos que foram realizados por Buruberry (2021) no Núcleo de Pesquisa em Materiais da

Universidade de Aveiro, em Portugal, com a participação do orientador deste trabalho de mestrado. Primeiramente foi proposta uma formulação de referência (REF) (Tabela 9), levando-se em conta os limites e razões molares sugeridos por Davidovits na Tabela 1 e atentando-se ao fenômeno da eflorescência de forma a evitá-lo (BURUBERRI, 2021).

Tabela 9 – Relações da pasta de referência.

Formulação de referência (REF) – F1			
MK	SS	NaOH (10 M)	Relação Sólido/Líquido (S/L)
52%	35%	13%	1,08

Fonte: Buruberri (2021).

Em seguida, de forma empírica, buscou-se determinar um traço de argamassa geopolimérica que atendesse aos requisitos de trabalhabilidade. Depois de realizadas tentativas utilizando-se os traços 1:1 e 1:0,5, chegou-se ao traço ideal de 1:0,3 (relação pasta:areia). A partir deste ponto, as demais formulações foram estabelecidas, de forma empírica (Tabela 10), atentando-se aos requisitos de trabalhabilidade e resistência mecânica. Nas formulações F2 à F4 tem-se a substituição do SS por CCA nas proporções 5%, 10% e 15% mantendo-se o MK e o NaOH constantes. Já nas formulações F5 à F7 tem-se a substituição do MK por CCA nas proporções 5%, 10% e 15%, mantendo-se o SS e o NaOH constantes. As formulações F8 à F10 apresentam o efeito combinado em 5%, 10% e 15% sendo que somente o NaOH permanece constante.

Tabela 10 – Formulações propostas (%).

Formulações	Código	MK	SS	CCA	NaOH (10 M)
F1	REF	52	35	0	13
F2	5 SS	52	30	5	13
F3	10 SS	52	25	10	13
F4	15 SS	52	20	15	13
F5	5 MK	47	35	5	13
F6	10 MK	42	35	10	13
F7	15 MK	37	35	15	13
F8	5 SS+MK	49,5	32,5	5	13
F9	10 SS+MK	47	30	10	13
F10	15 SS+MK	44,5	27,5	15	13

Fonte: Autora (2022).

4.2.2 Preparação das amostras

As amostras foram produzidas com o auxílio de um misturador mecânico (Figura 22) e cada componente utilizado na mistura foi pesado em uma balança de precisão $\pm 0,01\text{g}$ (Figura 23).

Os procedimentos para a produção das amostras seguiram a sequência apresentada na Figura 24.

A Tabela 11 apresenta as proporções dos componentes utilizados para a produção de 100 gramas de argamassa geopolimérica para o traço 1:0,3 (relação pasta:areia). Salienta-se que as proporções dos líquidos alcalinos já estão convertidas para gramas (BURUBERRI, 2021). Para os casos de aumento ou redução desta quantidade, os valores das massas dos componentes sofreram modificação de forma proporcional.

Figura 22 – Misturador mecânico.



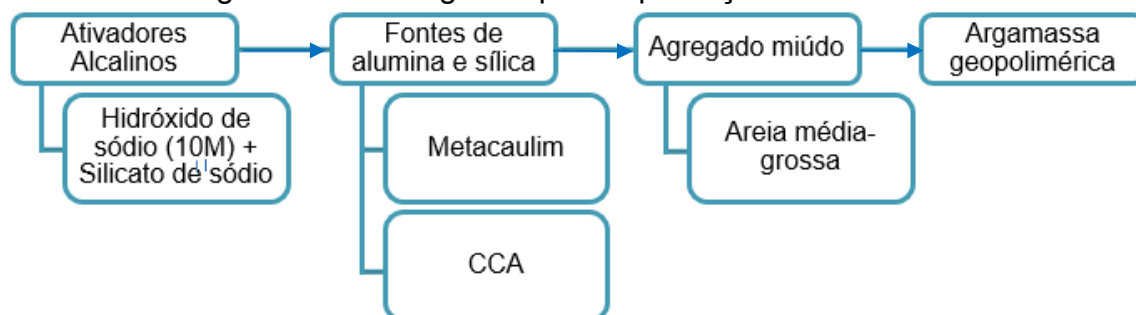
Fonte: Autora (2022).

Figura 23 – Balança de precisão.



Fonte: Autora (2022).

Figura 24 – Fluxograma para a produção das amostras.



Fonte – Autora (2022).

Tabela 11 – Formulações para 100 gramas de argamassas geopoliméricas (g).

Código	MK (g)	SS (g)	CCA (g)	NaOH (10 M) (g)	Areia (g)
REF	52	35		13	30
5 SS	52	33,25	1,75	13	30
10 SS	52	31,50	3,5	13	30
15 SS	52	29,75	5,25	13	30
5 MK	49,4	35	2,6	13	30
10 MK	46,8	35	5,2	13	30
15 MK	44,2	35	7,8	13	30
5 SS+MK	50,7	34,13	2,18	13	30
10 SS+MK	49,4	33,25	4,35	13	30
15 SS+MK	48,1	32,38	6,53	13	30

Fonte: Autora (2022).

Foram realizados os seguintes procedimentos:

- (i) mistura mecânica dos ativadores alcalinos (silicato de sódio e hidróxido de sódio) por 5 minutos em velocidade 1;
- (ii) mistura mecânica do metacaulim com os ativadores alcalinos por 1 minuto em velocidade 1;
- (iii) raspagem manual realizada com o auxílio de uma espátula de silicone para misturar o material aderido às paredes da cuba do misturador, o qual a pá mecânica não alcança;
- (iv) mistura mecânica do metacaulim com os ativadores alcalinos por mais 9 minutos em velocidade 2, totalizando 10 minutos de mistura;
- (v) adição da areia e mistura mecânica por 1 minuto em velocidade 4.

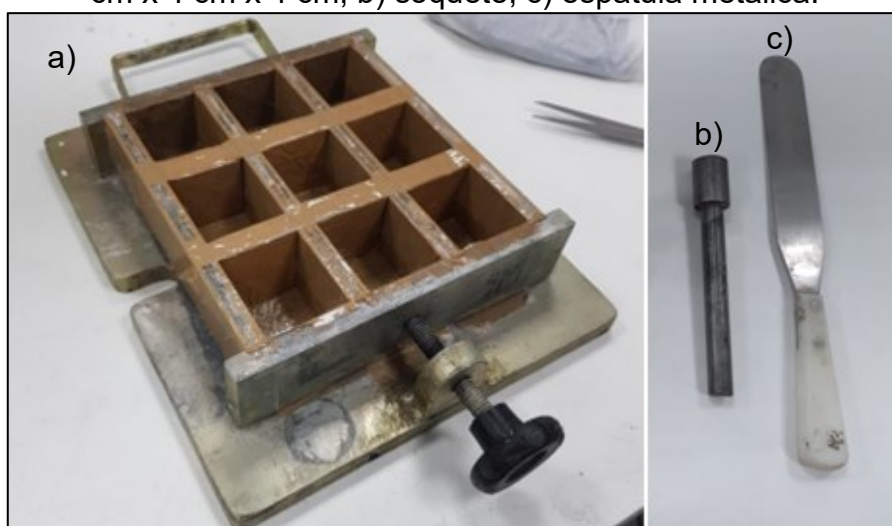
Tais procedimentos são baseados em trabalhos anteriores realizados junto ao Laboratório Interdisciplinar de Construção Sustentável (LabIConS), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville (LOBO; ROSSETTO; SCHWITZKY JUNIOR, 2017; KLETTENBERG, 2018; NICOLINI, 2021).

4.2.3 Moldagem dos Corpos de Prova

Para a moldagem dos corpos de prova foram utilizados moldes prismáticos metálicos com dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm com paredes removíveis, lubrificados com óleo. Cada cavidade do molde foi subdividida em 3 partes de modo a se obter amostras prismáticas com medidas aproximadas de 4 cm x 4 cm x 4 cm (considerando a espessura da placa divisória de aproximadamente 1,0 cm) (Figura 25a).

Os corpos de prova prismáticos foram produzidos de acordo com a norma NBR 13279 (ABNT, 2005). Os moldes foram preenchidos em duas camadas, sendo que cada camada recebeu 15 golpes manuais de soquete (Figura 25b) a fim de preencher bem os espaços e eliminar possíveis bolhas. Em seguida, os corpos de prova foram rasados com o auxílio de uma espátula metálica (Figura 25c), e então deixados curar em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Depois deste período, os corpos de prova foram desmoldados e deixados em condições de laboratório até completar 28, 30 e 150 dias de cura.

Figura 25 – Utensílios para a moldagem dos corpos de prova. a) molde metálico 4 cm x 4 cm x 4 cm; b) soquete; c) espátula metálica.



Fonte: Adaptado de Nicolini (2021).

4.2.4 Ensaio no Estado Fresco

Também conhecido como *flow table test*, o ensaio no estado fresco é utilizado para verificar a trabalhabilidade da amostra, que está diretamente relacionada com a consistência e a plasticidade da mistura. Este ensaio foi realizado de acordo com o especificado na NBR13276 (ABNT, 2002) por meio da mesa para índice de consistência (Figura 26).

Figura 26 – Ensaio no estado fresco: mesa para índice de consistência.



Fonte: Autora (2022).

4.2.5 Ensaio no Estado Endurecido

Os ensaios propostos para o estado endurecido têm como objetivo verificar as propriedades físicas e mecânicas das amostras expostas ou não a condições agressivas, bem como avaliar a durabilidade e alcalinidade das argamassas geopoliméricas.

4.2.5.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas das amostras foram avaliadas a partir de inspeções visuais, pela medição da perda de massa das amostras expostas a agentes agressivos e por meio dos ensaios de densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade das amostras expostas ou não a condições de agressividade. Estes ensaios foram realizados no LabIConS da UFSC, em Joinville e seguiram as recomendações das normas NBR 9778 (ABNT, 2005) e NBR 9779 (ABNT, 2012).

4.2.5.1.1 Inspeção visual

Foram realizadas inspeções visuais nas amostras expostas ou não a situações agressivas, antes e depois dos ensaios, com o intuito de identificar o surgimento de fissuras, mudanças de coloração, eflorescências e outros fenômenos visíveis.

4.2.5.1.2 Perda de massa (Δm)

Para a determinação da perda de massa das amostras expostas a condições de agressividade, primeiramente, ao término do período de cura de 28 dias, foram obtidas suas massas secas ($ms1$) após secagem em estufa (Figura 27) à temperatura aproximada de 100 °C por 24 horas. Decorridos 90 dias de exposição aos ácidos clorídrico e sulfúrico, estas amostras foram secas em estufa e pesadas obtendo-se suas massas secas ($ms2$). As pesagens foram realizadas, após resfriamento por aproximadamente 30 minutos até atingir a temperatura ambiente, em uma balança de precisão $\pm 0,01$ g. A perda de massa das amostras expostas a agentes agressivos é determinada a partir da seguinte equação:

$$\Delta m = 100 - \frac{ms2}{ms1} \times 100 \quad (1)$$

Figura 27 – Estufa.



Fonte: Autora (2022).

4.2.5.1.3 Densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água por imersão

Os ensaios para a determinação da densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água por imersão seguiram as recomendações da NBR 9778 (ABNT, 2005) e foram realizados após os 28 dias de cura, com exceção das amostras sujeitas às condições de agressividade, que tiveram suas propriedades físicas

avaliadas após 90 dias de exposição. Estes ensaios foram realizados através do método de Arquimedes, que consiste em:

a) Determinação da massa seca (m_s) através de secagem em estufa à temperatura aproximada de 100 °C por 24 horas e pesagem após resfriamento por aproximadamente 30 minutos até atingir a temperatura ambiente;

b) Determinação da massa imersa (m_i) através da imersão dos corpos de prova em água por 72 horas, seguido de pesagem imersa, com o auxílio de uma cesta, a partir de uma balança hidrostática (Figura 28);

c) Determinação da massa saturada com superfície seca (m_{sat}) através da pesagem da amostra após secagem de sua superfície com pano úmido.

As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão $\pm 0,01$ g. Após a obtenção de todos os dados, foi possível determinar a densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água por imersão através das seguintes equações:

$$\text{Densidade aparente ou massa específica} = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

$$\text{Porosidade aberta ou índice de vazios} = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Absorção de água por imersão} = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

Figura 28 – Balança hidrostática.



Fonte: Schwitzky Junior (2017).

4.2.5.1.4 Absorção de água por capilaridade

Os ensaios de absorção de água por capilaridade seguiram as recomendações da NBR 9779 (ABNT, 2012) e foram realizados depois de decorridos 28 dias de cura, com exceção das amostras sujeitas às condições de agressividade, as quais foram analisadas após 90 dias de exposição.

Inicialmente foi determinada a massa seca (m_s) dos corpos de prova prismáticos através de secagem em estufa à temperatura aproximada de 100 °C por 24 horas e pesagem após resfriamento por aproximadamente 30 minutos até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente as amostras foram dispostas em um recipiente contendo água até a altura de 1,0 cm por um período de 30 minutos. Após a secagem com pano úmido, a massa saturada por capilaridade (m_{cap}) das amostras foi obtida através de uma balança de precisão $\pm 0,01g$.

Sendo S a área da seção transversal da amostra em contato com a água, a absorção de água por capilaridade foi determinada a partir da seguinte equação:

$$\text{Absorção de água por capilaridade} = \frac{m_{cap} - m_s}{S} \quad (g/cm^2) \quad (5)$$

4.2.5.2 Propriedades mecânicas: Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão das amostras prismáticas seguiram as recomendações da norma NBR 13279 (ABNT, 2005). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Campus de Joinville, por uma prensa hidráulica EMIC, DL-30000, com capacidade de carga máxima de 300 kN e velocidade estabelecida em norma de 500 N/s (Figura 29). Os corpos de prova foram rompidos aos 28 dias de cura, com exceção das amostras sujeitas às condições de agressividade, as quais foram rompidas após 90 dias de exposição. Os valores de resistência à compressão, em megapascal (MPa), foram obtidos a partir da relação entre a carga de ruptura em newtons (N) e a área nominal da seção transversal dos corpos de prova em centímetros quadrados (cm²).

Figura 29 – Ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autora (2022).

4.2.5.3 Durabilidade: Imersão em ácido clorídrico e ácido sulfúrico

Sabe-se que os geopolímeros possuem excelente resistência ao ataque por ácidos conforme descrito na seção 3.1.3, sendo esta considerada uma das maiores vantagens deste material em relação ao cimento Portland. Davidovits *et al.* (1990) *apud* Cunha (2013) afirmam que ligantes ativados alcalinamente imersos durante 4 semanas em soluções de ácido clorídrico e sulfúrico com concentrações de 5% apresentaram perdas de massa de 6% a 7%, enquanto que em concretos à base de cimento Portland estas perdas chegaram a valores na ordem de 78% a 95%. De acordo com Albitar *et al.* (2017), o desempenho de durabilidade dos geopolímeros em ambientes ácidos é superior ao cimento Portland. O autor observou em seus estudos que, devido à sua melhor estabilidade química, os concretos à base de geopolímeros apresentaram menor degradação e perda de massa quando expostos a ácidos se comparados aos concretos de cimento Portland.

O ácido clorídrico é bastante utilizado em atividades de limpeza das edificações, estações de tratamento, indústrias e agricultura, enquanto que o ácido sulfúrico é frequentemente encontrado em estações de tratamento de efluentes (NICOLINI, 2021). De acordo com Sá Ribeiro *et al.* (2021), a corrosão de tubulações de esgoto pelo ácido sulfúrico é um problema bastante comum e até o momento não foi resolvido.

Os ensaios de durabilidade foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Física e Química, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville e seguiram as instruções apresentadas pelo trabalho realizado por Nicolini (2021).

Depois de decorridos 28 dias de cura em temperatura ambiente, os corpos de prova prismáticos 4 cm x 4 cm x 4 cm foram imersos em ácido clorídrico e ácido sulfúrico por um período de 90 dias, com o intuito de simular e analisar o comportamento destas amostras mediante à exposição a estes agentes agressivos. A solução de ácido clorídrico para este ensaio foi obtida a partir da diluição de 68,5 ml de ácido clorídrico (HCl – concentração de 36,5%) em 1 litro de água destilada, chegando a uma concentração aproximada de 2,5%. Já a solução de ácido sulfúrico foi obtida a partir da diluição de 31,6 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄ – concentração de 95%) em 1 litro de água destilada, chegando a uma concentração aproximada de 3% (NICOLINI, 2021). As soluções foram substituídas mês a mês a fim de manter os ensaios com suas concentrações iniciais.

Após o período de exposição, as propriedades físicas foram caracterizadas a partir de inspeções visuais, medição de perda de massa e por meio dos ensaios de densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade, de modo a verificar a integridade e desempenho das amostras mediante as condições de agressividade as quais foram submetidas. Além das propriedades físicas, foi avaliado também o comportamento mecânico a partir do ensaio de resistência à compressão destas amostras.

4.2.5.4 Alcalinidade: Carbonatação

Os ensaios de alcalinidade foram realizados no LablConS, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville e seguiram as instruções apresentadas pelo trabalho realizado por Nicolini (2021).

Para cada formulação foram produzidos dois corpos de prova prismáticos com dimensões 4 cm x 4 cm x 6 cm que, após decorridos 30 e 150 dias de cura em temperatura ambiente, foram aspergidos por uma solução de fenolftaleína. Este procedimento tem o intuito de avaliar a redução do pH com o passar do tempo e o comportamento das argamassas geopoliméricas com relação ao fenômeno da

carbonatação. Este fenômeno é definido como uma reação química que ocorre entre os produtos de uma matriz cimentícia e o CO₂ presente na atmosfera, formando carbonatos (BADAR *et al.*, 2014). A carbonatação é prejudicial às estruturas de concreto armado, pois reduz a alcalinidade da solução porosa, destruindo a camada protetora da barra de aço e levando à ruptura das estruturas devido às tensões de expansões internas (CHEN *et al.*, 2021). A avaliação da carbonatação do concreto mediante aspensão de indicadores (fenolftaleína) se torna suficientemente satisfatória para uma análise consistente deste fenômeno. Além disso, a praticidade relacionada à sua aplicação faz desta avaliação um procedimento bastante comum nas inspeções das estruturas de concreto (SIQUEIRA; PEREIRA, 2019).

O pH das amostras foi avaliado qualitativamente pelo método colorimétrico (CORDEIRO, 2018), a partir da aspensão de solução alcoólica de fenolftaleína (concentração CC = 1,0%) na superfície das amostras seccionadas transversalmente, provocando uma mudança de coloração da região aplicada em função do pH existente (NICOLINI, 2021). Nesta etapa, torna-se fundamental que, ao ser aspergida sobre a superfície das amostras, a solução de fenolftaleína cubra toda a área a ser analisada, tomando-se o devido cuidado para não ser aplicada solução em excesso, pois se ela escorrer, o resultado poderá ficar distorcido (CORDEIRO, 2018). Após poucos segundos da aspensão da solução de fenolftaleína, a região com pH abaixo do pH de viragem (que para a fenolftaleína fica próximo a 9,5) fica incolor, enquanto que a região com pH acima do pH de viragem fica rosa/carmim (SIQUEIRA; PEREIRA, 2019). Sendo assim, as regiões com perda de alcalinidade (incolors) sofrem carbonatação e são incapazes de proteger as armaduras do concreto contra ataques de agentes corrosivos (NICOLINI, 2021), já que no processo de carbonatação, ocorre a expansão e, em seguida, o desprendimento do concreto.

4.2.6 Metodologia Estatística

Para a validação dos resultados obtidos, foi utilizado o Método da Mínima Diferença Significativa (Least Significant Difference – LSD) de Fisher através do software Statistica. O software Statistica é um programa utilizado para gerenciar a análise estatística e a base de dados e é caracterizado por uma ampla seleção do processo analítico. Pode ser utilizado nas mais diversas áreas, tais como ciências

biomédicas, biológicas, engenharias, ciências sociais e agrárias, permitindo a realização de mineração de dados (OGLIARI e PACHECO, 2004).

O método LSD de Fisher é utilizado para criar intervalos para todas as diferenças de pares de médias, permitindo mostrar quais resultados diferem, ou não, estatisticamente (SOUZA *et al.*, 2012). O software Statistica agrupa em uma mesma coluna os resultados cuja diferença não é significativa, podendo estes resultados ser considerados estatisticamente iguais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Primeiramente será apresentada a caracterização no estado fresco das argamassas geopoliméricas a partir do ensaio na mesa de consistência e em seguida serão apresentados os resultados da caracterização no estado endurecido, a partir dos ensaios de propriedades físicas e de resistência à compressão dos corpos de prova expostos ou não a condições de agressividade. Além disso, será apresentado o resultado do ensaio de alcalinidade das argamassas geopoliméricas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO – ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

Foram realizados ensaios na mesa de consistência a fim de constatar a trabalhabilidade e as diferenças das formulações propostas. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 12.

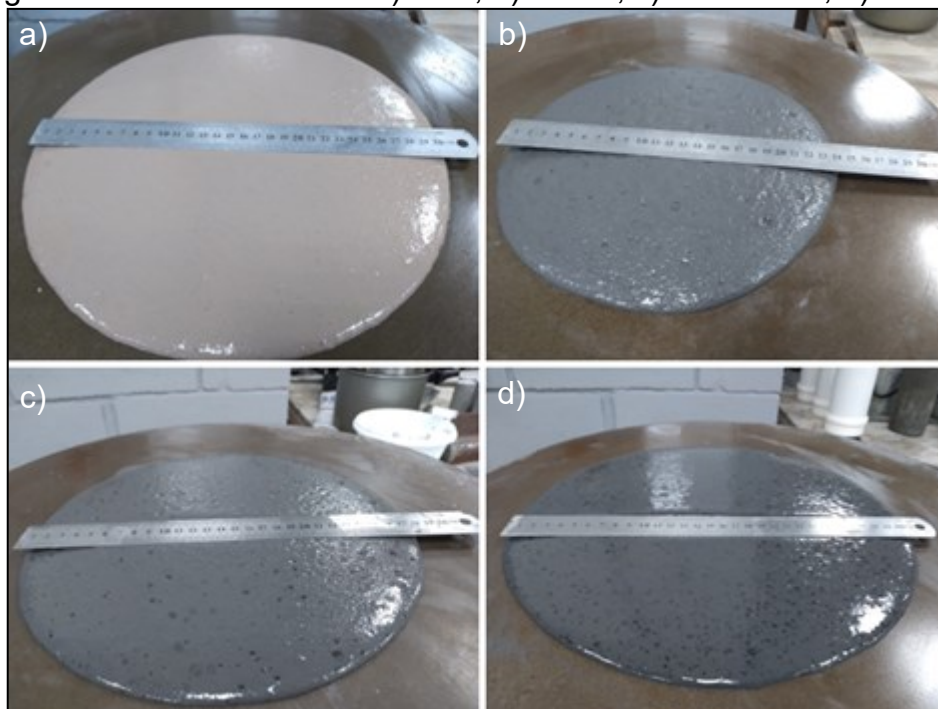
Tabela 12 – Índices de consistência das argamassas estudadas.

Código	Índice de consistência (mm)
REF	300
5 SS	305
10 SS	280
15 SS	240
5 MK	338
10 MK	335
15 MK	304
5 SS+MK	330
10 SS+MK	300
15 SS+MK	265

Fonte: Autora (2022).

A Figura 30 apresenta o ensaio de consistência da formulação de referência (REF) e das formulações com maiores porcentagens de substituição por CCA.

Figura 30 – Flow table test: a) REF, b) 15 SS; c) 15 SS+MK; d) 15 MK.



Fonte: Autora (2022).

Observou-se que a substituição parcial de SS por CCA em 15% resultou em uma diminuição significativa na trabalhabilidade da argamassa. De fato, a formulação REF (Figura 30a) atingiu uma abertura de 300 mm de diâmetro, enquanto que a formulação mais crítica (mais viscosa), com 15% de substituição de SS por CCA (Figura 30b) chegou a uma abertura de 240 mm de diâmetro. Isto se justifica pelo fato de que o MK e a areia permanecem constantes e a adição de CCA em maior porcentagem acarreta em maior quantidade de sólidos para uma menor quantidade de líquido, resultando em maior atrito superficial devido à aproximação entre os sólidos (ROSSETTO, 2017). As formulações com 15% de efeito combinado e com 15% de substituição de MK (Figuras 30c e 30d) chegaram a aproximadamente 265 mm e 304 mm respectivamente, sendo que esta última obteve abertura maior do que a REF pelo fato da área superficial da CCA ser menor do que a área superficial do MK, absorvendo menos água da mistura (LOBO, 2017), ficando menos consistente e espalhando mais em termos de diâmetro. Além disso, de acordo com Sore *et al.* (2016) como a CCA possui uma densidade absoluta mais baixa do que o MK, para uma substituição de peso, haverá mais partículas de CCA do que partículas de MK substituídas no mesmo volume.

5.2 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios realizados nas argamassas geopoliméricas no estado endurecido. Primeiramente são apresentados os resultados dos ensaios de propriedades físicas (densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade) e de resistência à compressão dos corpos de prova depois de decorridos 28 dias de cura. Em seguida são apresentados os resultados dos ensaios de propriedades físicas e de resistência à compressão, bem como inspeção visual e perda de massa dos corpos de prova expostos por 90 dias aos ácidos clorídrico e sulfúrico. Na sequência são apresentados os resultados dos ensaios de alcalinidade dos corpos de prova após 30 e 150 dias de cura.

5.2.1 Propriedades físicas

5.2.1.1 *Inspeção visual*

Não foram identificadas fissuras, mudanças de coloração e eflorescências aparentes nas argamassas geopoliméricas ao término do período de cura de 28 dias. Uma análise complementar foi realizada com o intuito de verificar o surgimento de eflorescências simulando um período de serviço. Nesta análise as amostras estiveram em contato com uma lâmina de água de aproximadamente 1,0 cm por 180 dias. Como resultado não foram identificadas eflorescências visíveis sobre a superfície dos corpos de prova durante este período (Figura 31). Isto é um indicativo de que as formulações desenvolvidas apresentaram um bom equilíbrio em termos composicionais entre os precursores e os ativadores.

Figura 31 – Aspecto visual dos corpos de prova geopoliméricos após 180 dias de imersão em 1,0 cm de água.

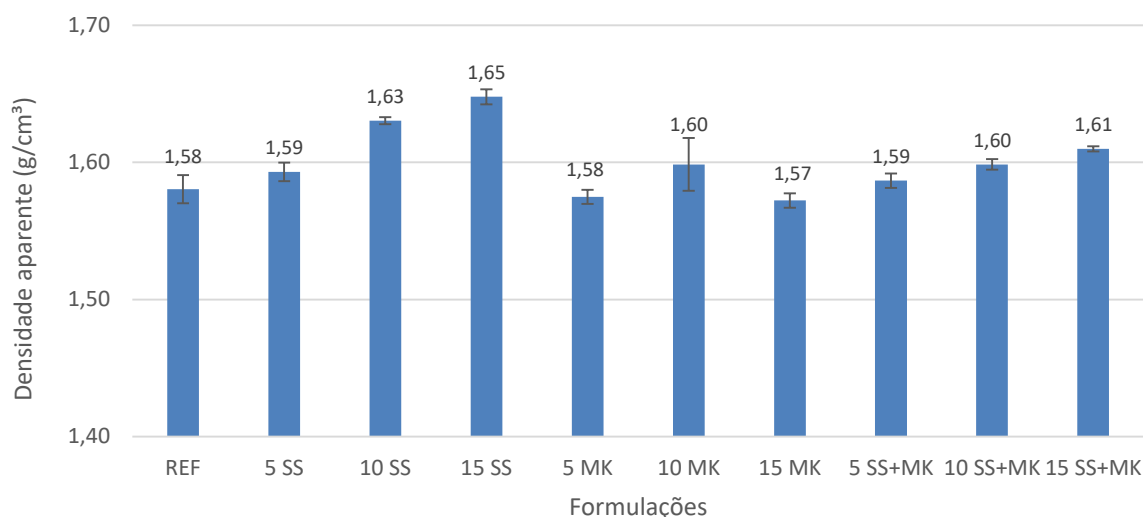


Fonte: Autora (2022).

5.2.1.2 Densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade

A Figura 32 demonstra que, de um modo geral, as densidades aparentes das formulações com CCA aumentaram em relação à formulação REF. Destaca-se que, para a formulação 15 SS, ocorreu um aumento de 4,30%. Por outro lado, as formulações 5 MK e 15 MK apresentaram uma redução nas densidades aparentes em 0,32% e 0,51%, respectivamente. Para a formulação 10 MK este aumento foi de 1,14%. Observa-se também que à medida que aumenta o teor de CCA nas formulações, os valores das densidades aparentes aumentam, com exceção da formulação 15 MK.

Figura 32 – Densidade aparente das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

No estudo realizado por Sore *et al.* (2016), este comportamento também ocorreu para as amostras geopoliméricas curadas à 30 °C, sendo que a densidade aparente aumentou com o aumento da porcentagem de CCA para todas as amostras. Neste estudo, para a formulação com adição de 5% de CCA em substituição ao MK houve um aumento de 1,63% da densidade em relação à formulação REF. Já para a formulação com 10% de CCA em substituição ao MK este aumento foi de 4,88%. Isto pode ser justificado pelo preenchimento dos vazios da matriz, mais conhecido por efeito filler. Segundo Malhotra e Metha (1996) *apud* Bezerra *et al.* (2011), o efeito filler está associado ao aumento do empacotamento das partículas atribuído pela incorporação de resíduos, resultando na diminuição dos vazios na matriz.

De acordo com Novais *et al.* (2019), à medida que a presença de sólidos aumenta em relação ao líquido, a mistura torna-se mais compacta, reduzindo os poros e dificultando a entrada de água no sistema. Isto justifica porque a formulação 15 SS apresentou o maior valor de densidade aparente entre as formulações estudadas.

A análise estatística confirma que a diferença dos resultados não foi significativa para algumas amostras. Para exemplificar, apesar da redução das densidades aparentes das formulações 5 MK e 15 MK em relação à formulação REF, esta análise sugere que tais valores podem ser considerados iguais, conforme observado na coluna 2 da Tabela 13.

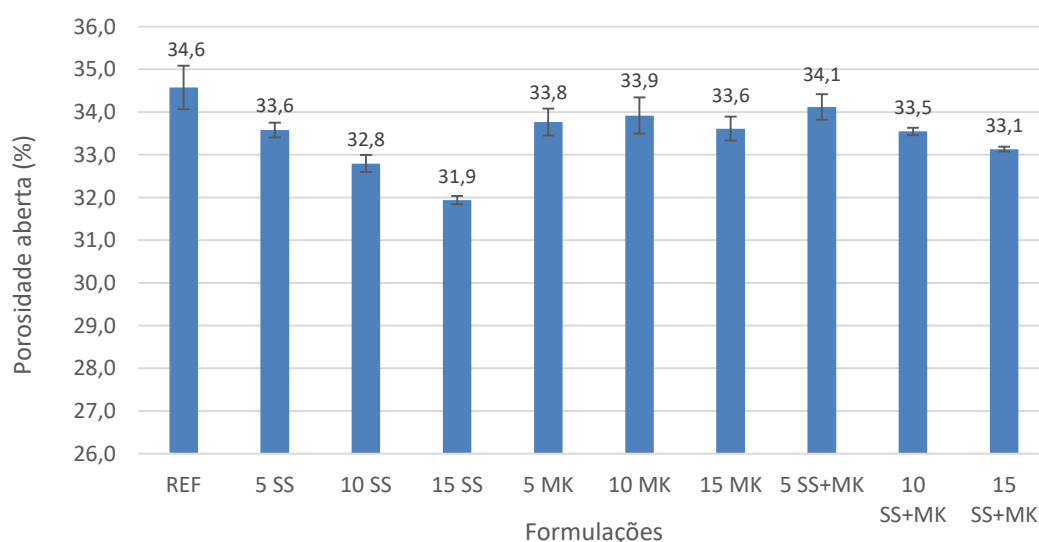
Tabela 13 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da densidade aparente das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.

Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6	7
15 MK	1,57		****					
5 MK	1,57		****	****				
REF	1,58		****	****	****			
5 SS+MK	1,59	****		****	****			
5 SS	1,59	****			****			
10 MK	1,60	****				****		
10 SS+MK	1,60	****				****		
15 SS+MK	1,61					****		
10 SS	1,63							****
15 SS	1,65						****	

Fonte: Autora (2022).

No gráfico de porosidade aberta (Figura 33), observa-se que ocorre o inverso da propriedade anterior, ou seja, as porosidades das formulações com a incorporação de CCA diminuem em relação à formulação REF. Destaca-se a formulação 15 SS com 7,80% de redução. De maneira análoga à densidade aparente, à medida que aumenta o teor de CCA nas formulações, as porosidades diminuem, com exceção da amostra 10 MK que teve um leve aumento em relação à amostra 5 MK. Para a formulação 5 MK a redução da porosidade foi de 2,31% em relação à formulação REF, enquanto que para a formulação 10 MK esta redução foi de 2,02%.

Figura 33 – Porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

Sore *et al.* (2016) observaram em seu estudo que para uma temperatura de cura de 30 °C, as porosidades das amostras geopoliméricas também diminuíram com o aumento do teor de CCA. A formulação com 5% de CCA obteve uma redução de 6,55%, enquanto que para a formulação com 10% de CCA esta redução chegou a 14,85%. Já para uma temperatura de cura de 60 °C, as porosidades diminuíram independentemente da composição, mas com um efeito ainda mais acentuado nas amostras geopoliméricas com incorporação de CCA, chegando a uma redução de até 16,75%. Este comportamento é acompanhado por um aumento da densidade aparente.

A análise estatística (Tabela 14) revelou que a diferença entre os resultados não foi significativa para algumas amostras. Por exemplo, para as amostras 5 MK, 10 MK, 15 MK, 5 SS e 10 SS+MK, de acordo com a coluna 1 os resultados podem ser considerados os mesmos.

Tabela 14 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.

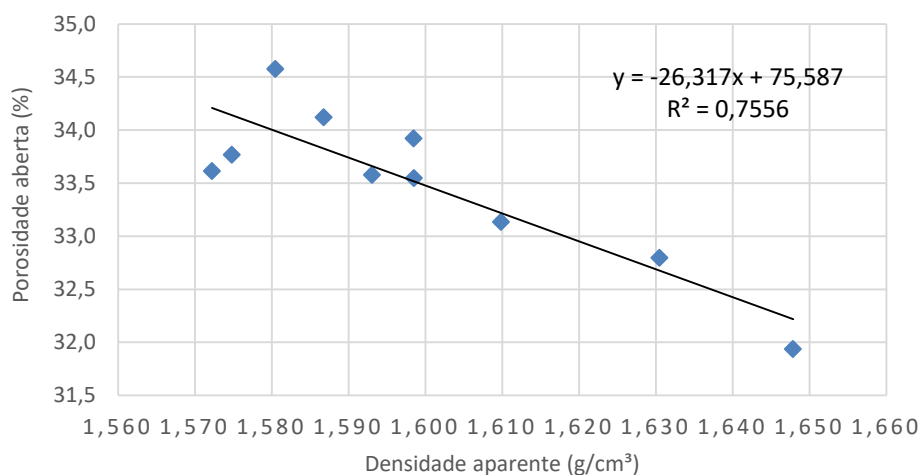
Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6
15 SS	31,9					****	
10 SS	32,8			****			
15 SS+MK	33,1			****	****		
10 SS+MK	33,5	****			****		
5 SS	33,6	****					
15 MK	33,6	****					
5 MK	33,8	****	****				
10 MK	33,9	****	****				
5 SS+MK	34,1		****				
REF	34,6						****

Fonte: Autora (2022).

A formulação 15 SS apresentou o menor valor de porosidade aberta devido à maior quantidade de sólido em relação a uma menor quantidade de líquido e devido ao efeito de empacotamento das partículas.

À medida que a densidade aparente aumentou, a porosidade dos corpos de prova diminuiu, o que significa, em termos práticos, que os materiais estudados apresentam características habituais em relação aos resultados comuns na área de engenharia de materiais. A Figura 34 mostra a correlação entre estas duas propriedades. Observa-se que existe um grau de ajustamento de 0,7556, ou seja, aproximadamente 76% dos pontos são descritos por esta reta, sendo que os 24% restantes não se ajustam ao modelo proposto (modelo linear).

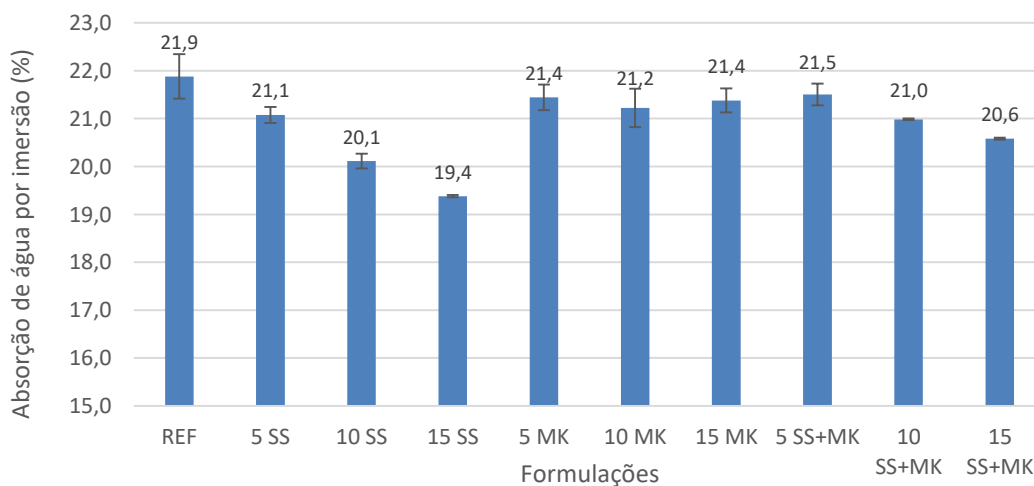
Figura 34 – Correlação entre densidade aparente e porosidade aberta das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

Observou-se no gráfico de absorção de água por imersão (Figura 35), que em todas as formulações a absorção de água decresceu em relação à formulação REF, com destaque para a formulação 15 SS, que apresentou uma redução de 11,42%. Seguindo a mesma tendência das propriedades anteriores, a absorção de água diminuiu com o aumento do teor de CCA. De acordo com Bezerra *et al.* (2011), à medida que se incorpora CCA nas argamassas, ocorre uma acomodação maior das partículas (efeito de empacotamento), o que acarreta em diminuição da porosidade e, conseqüentemente, diminuição na absorção da água.

Figura 35 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

A análise estatística (Tabela 15) sugere que a diferença dos resultados não foi significativa para algumas amostras. Conforme observado nas colunas 1 e 2, os resultados das formulações 5 MK, 10 MK e 15 MK, estatisticamente, podem ser considerados os mesmos. Da mesma forma que estes valores podem ser considerados iguais à formulação 5 SS na coluna 1 e à formulação 5 SS+MK na coluna 2.

Tabela 15 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.

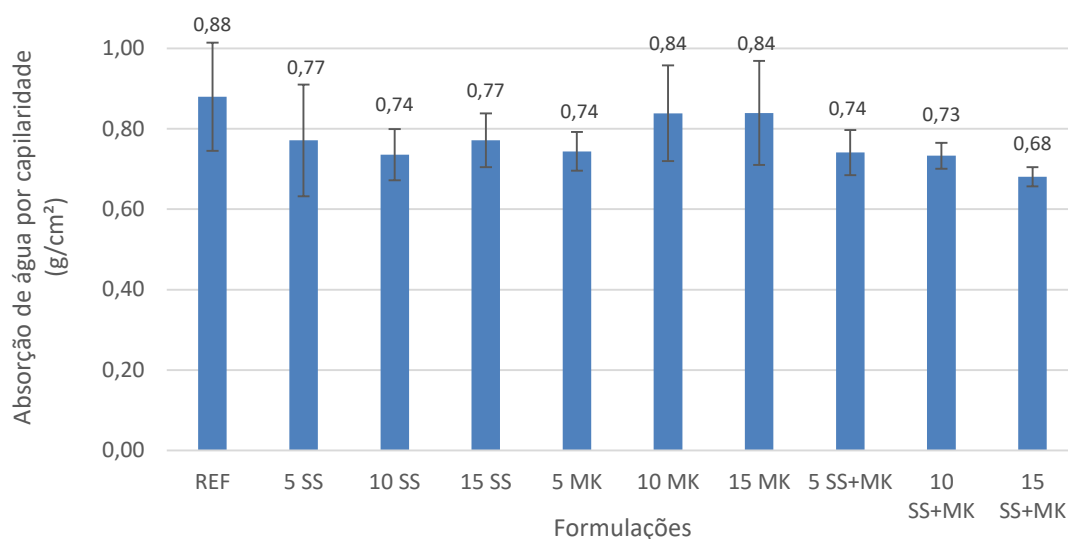
Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6	7
15 SS	19,4					****		
10 SS	20,1						****	
15 SS+MK	20,6							****
10 SS+MK	21,0			****				
5 SS	21,1	****		****				
10 MK	21,2	****	****	****				
15 MK	21,4	****	****					
5 MK	21,4	****	****					
5 SS+MK	21,5		****		****			
REF	21,9				****			

Fonte: Autora (2022).

No gráfico de absorção de água por capilaridade (Figura 36), é possível observar que todos os valores decrescem em relação à formulação REF. Destaca-se a formulação 15 SS+MK com uma redução de 22,53% em relação à formulação REF. Isto se justifica pelo fato de que com o aumento da densidade aparente, como consequência tem-se a redução dos poros e a redução da absorção de água.

A análise estatística (Tabela 16) revelou que a diferença entre os resultados não foi significativa para um grande número de amostras. Isto está relacionado com a amplitude dos desvios padrões (ver Figura 36). Como exemplo tem-se as amostras 5 SS, 10 SS, 15 SS e 5 MK, juntamente com as amostras 5 SS+MK, 10 SS+MK e 15 SS+MK que se encontram agrupadas numa mesma coluna (coluna 1), indicando que estes valores não diferem estatisticamente.

Figura 36 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 16 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.

Formulações	Médias	1	2	3
15 SS+MK	0,68	****		
10 SS+MK	0,73	****	****	
10 SS	0,74	****	****	
5 SS+MK	0,74	****	****	****
5 MK	0,74	****	****	****
5 SS	0,77	****	****	****
15 SS	0,77	****	****	****
10 MK	0,84		****	****
15 MK	0,84		****	****
REF	0,88			****

Fonte: Autora (2022).

5.2.2 Propriedades mecânicas: Resistência à compressão

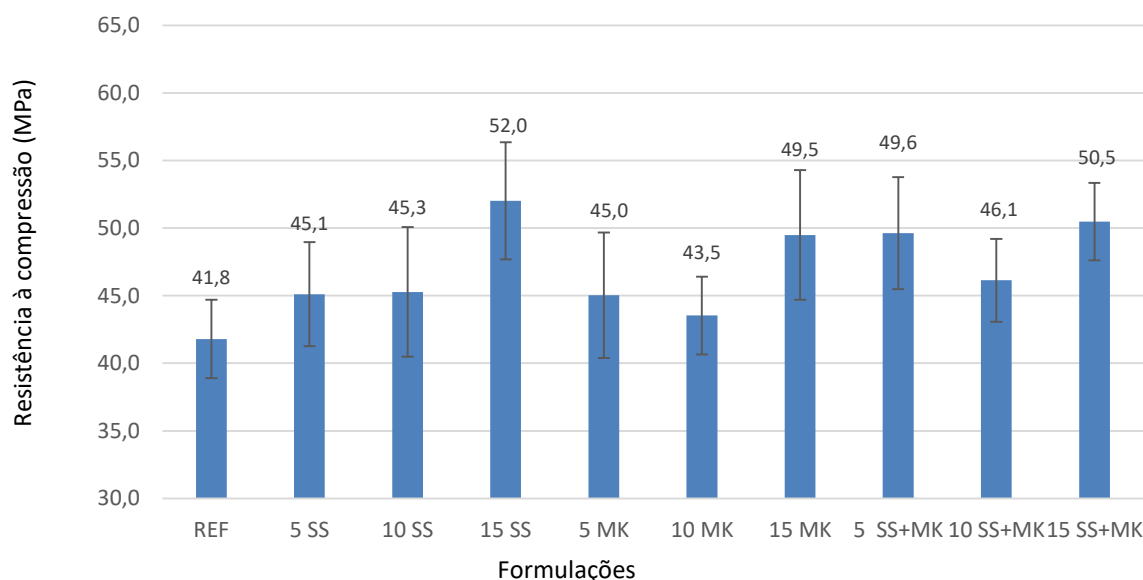
Os ensaios de resistência à compressão das argamassas foram realizados aos 28 dias de cura e seus resultados encontram-se expressos na Tabela 17 e Figura 37. Estes resultados representam os valores médios do rompimento de quatro réplicas por formulação.

Tabela 17 – Resultados médios dos ensaios de resistência à compressão aos 28 dias.

Código	Resistência à compressão (MPa)
REF	41,8 ± 2,9
5 SS	45,1 ± 3,9
10 SS	45,3 ± 4,8
15 SS	52,0 ± 4,3
5 MK	45,0 ± 4,6
10 MK	43,5 ± 2,9
15 MK	49,5 ± 4,8
5 SS+MK	49,6 ± 4,1
10 SS+MK	46,1 ± 3,1
15 SS+MK	50,5 ± 2,9

Fonte: Autora (2022).

Figura 37 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022).

Pode-se observar que os valores de resistência à compressão das formulações com incorporação de CCA tendem a ser superiores à formulação REF. De acordo com Bezerra *et al.* (2011), a incorporação de CCA torna a matriz da pasta mais densa e com isso menos porosa, o que contribui para a elevação da resistência mecânica devido ao preenchimento dos vazios (refinamento dos poros). A formulação 15 SS, que representa a situação mais crítica e mais viscosa (flow table 240 mm), apresentou o maior valor de resistência à compressão, chegando a um resultado 24,40% superior em relação à formulação REF. Sore *et al.* (2016) verificaram em seu estudo que para a temperatura de cura de 30 °C, a formulação

com 5% de CCA apresentou um aumento de 56,70% no valor da resistência mecânica em relação à formulação REF. Já para a formulação com 10% de CCA este aumento não foi tão significativo chegando a 16,49%. Para a temperatura de cura de 60 °C, o aumento da resistência mecânica chegou a 77,91% para 5% de CCA e 67,61% para 10% de CCA.

A análise estatística revelou que a diferença dos resultados não foi significativa entre as amostras de mesma numeração de coluna (Tabela 18). A amplitude dos desvios padrões (ver Figura 37) contribuiu para que um grande número de amostras apresentasse resultados que podem ser considerados iguais. Como exemplo as formulações 5 SS e 10 SS, juntamente com as formulações 5 MK, 10 MK e 10 SS+MK, conforme observado na coluna 2, estatisticamente não diferem da formulação REF.

Tabela 18 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.

Formulações	Médias	1	2	3	4
REF	41,8		****		
10 MK	43,5		****	****	
5 MK	45,0	****	****	****	
5 SS	45,1	****	****	****	
10 SS	45,3	****	****	****	
10 SS+MK	46,1	****	****	****	****
15 MK	49,5	****		****	****
5 SS+MK	49,6	****			****
15 SS+MK	50,5	****			****
15 SS	52,0				****

Fonte: Autora (2022).

5.2.3 Imersão em ácido clorídrico e ácido sulfúrico

Os resultados dos ensaios realizados nos corpos de prova imersos em ácido clorídrico com concentração de 2,5% e ácido sulfúrico com concentração de 3,0% são apresentados nesta seção.

5.2.3.1 Inspeção visual

Após 90 dias de imersão em ácido clorídrico e ácido sulfúrico, as argamassas geopoliméricas apresentaram pequenas fissuras mapeadas, similares a fissuras de retração conforme pode ser observado nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido clorídrico (continua).

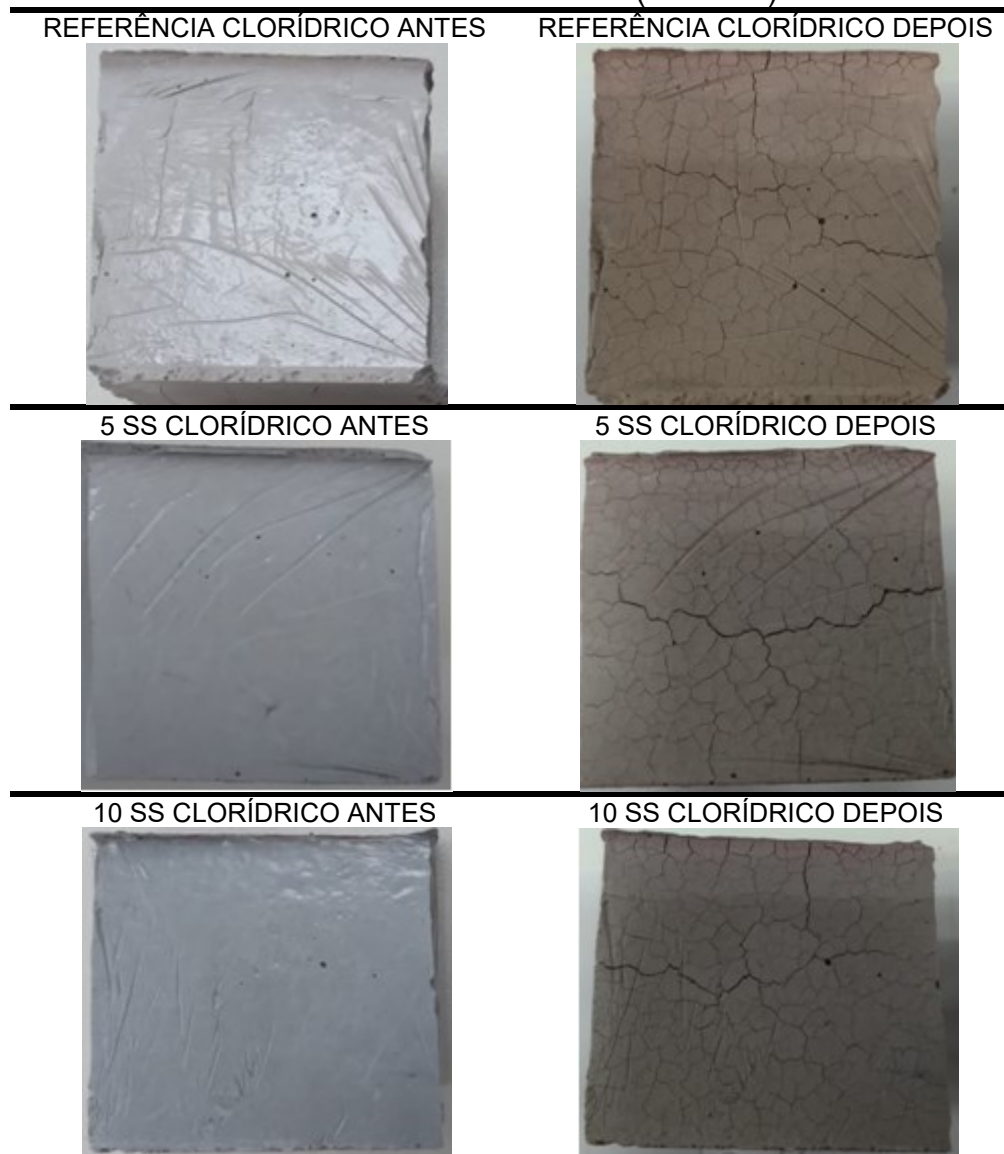


Figura 38 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido clorídrico (continuação).

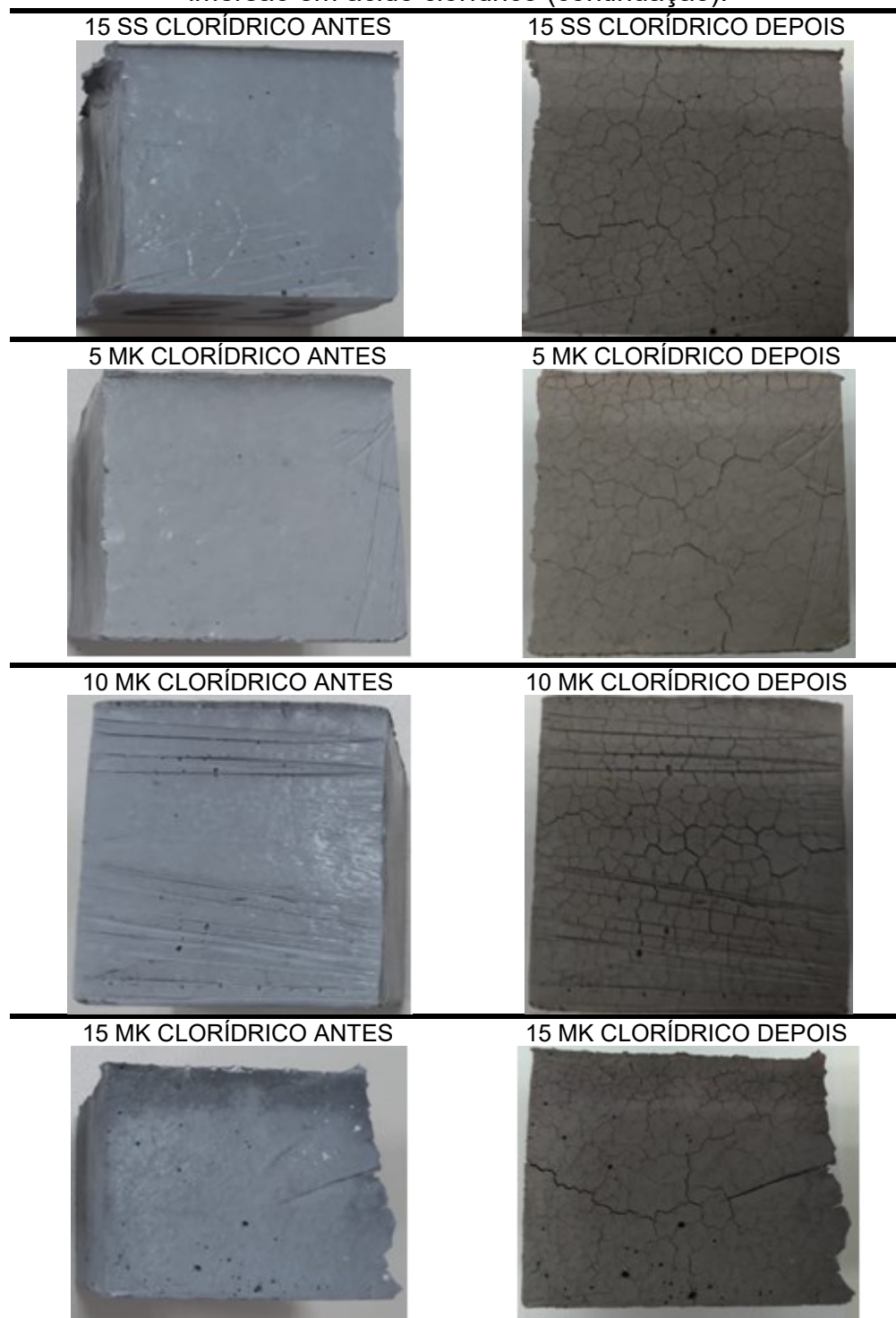
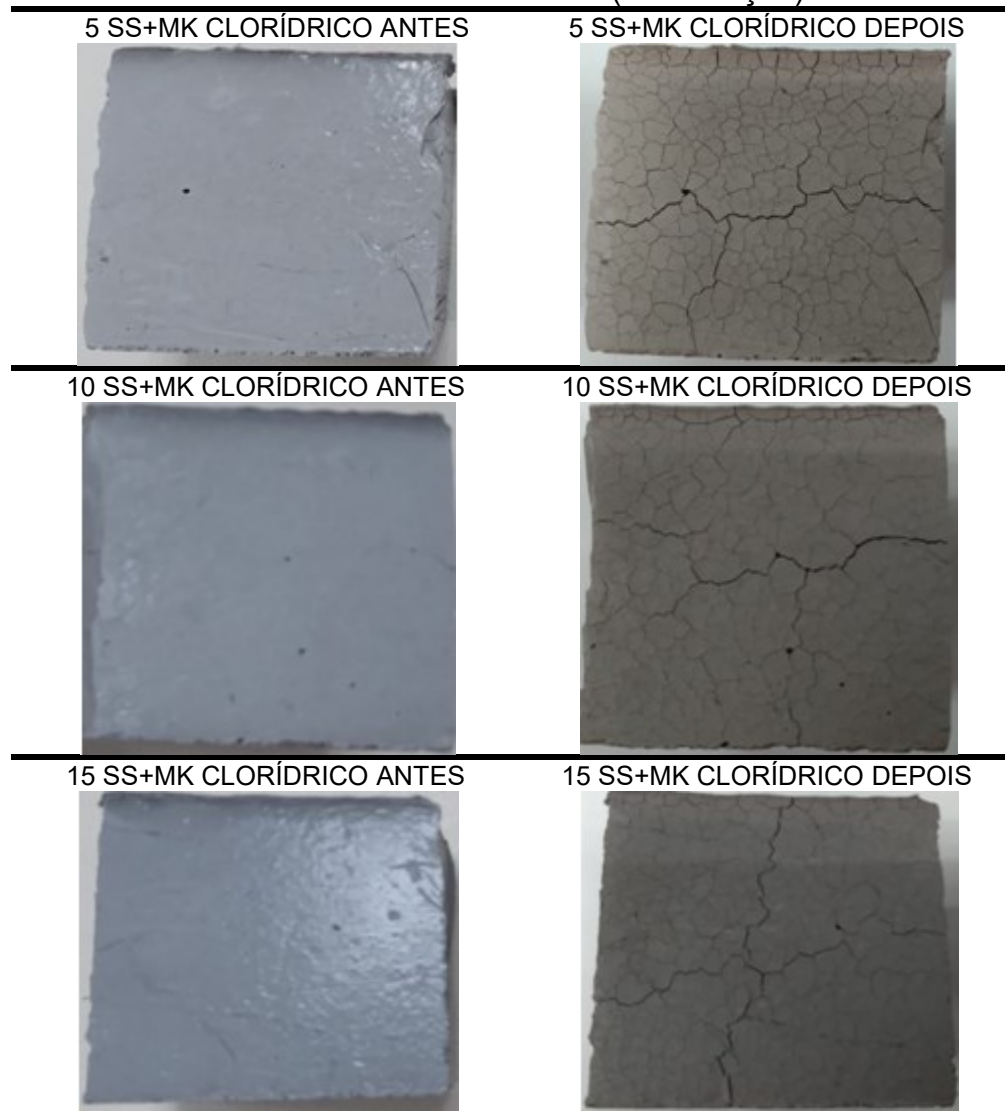


Figura 38 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido clorídrico (continuação).



Fonte: Autora (2022).

Figura 39 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido sulfúrico (continua).

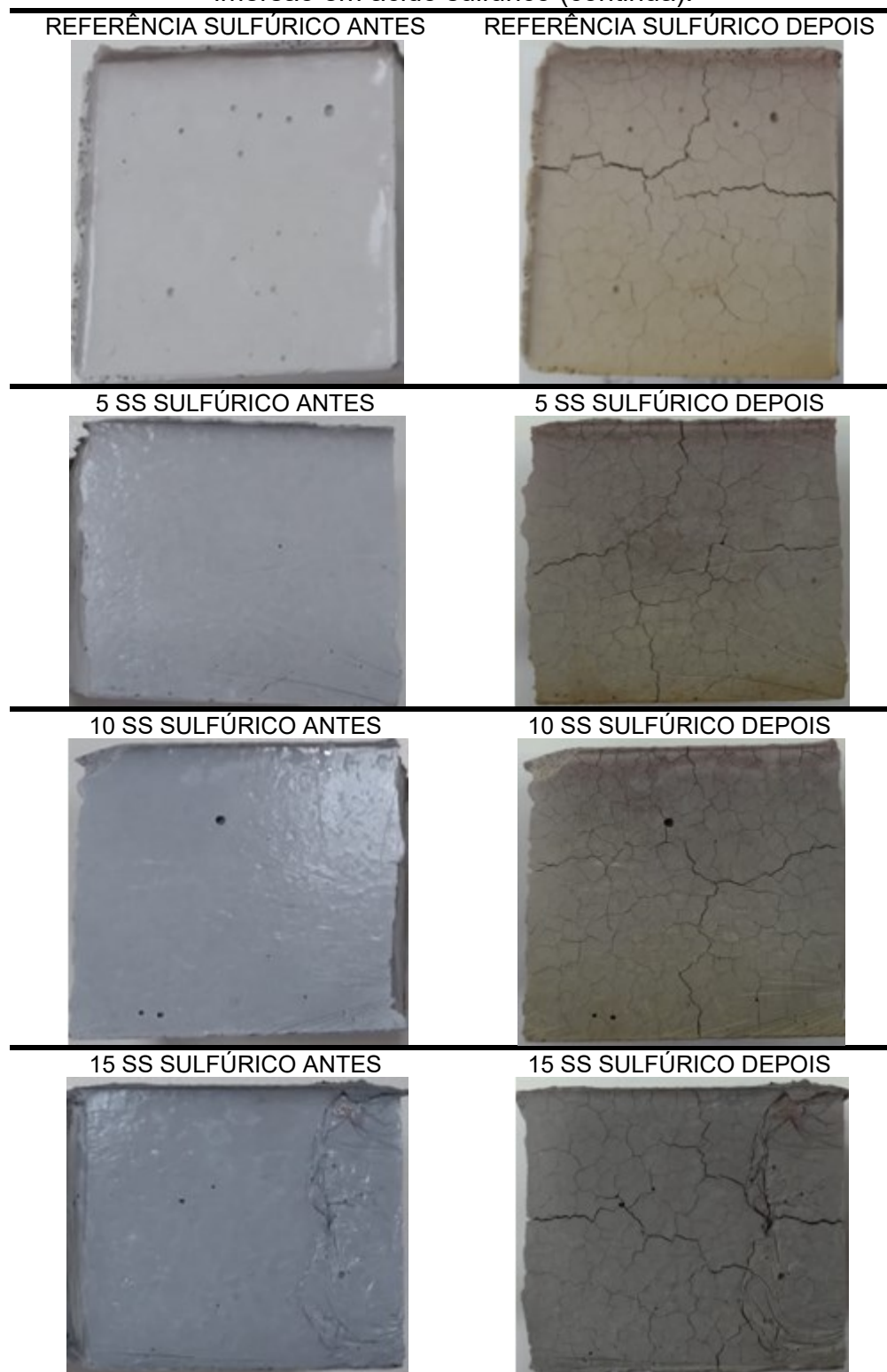


Figura 39 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido sulfúrico (continuação).

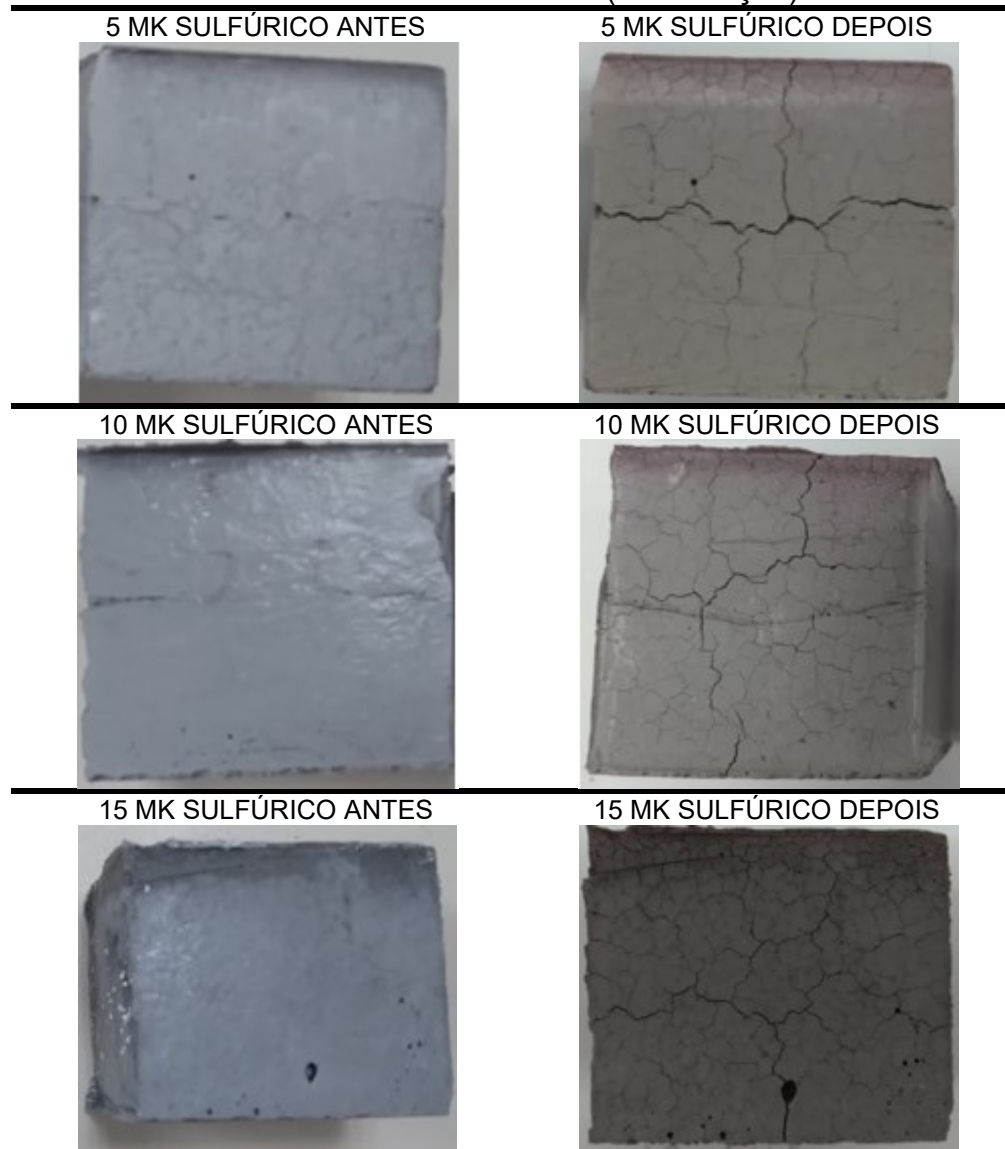
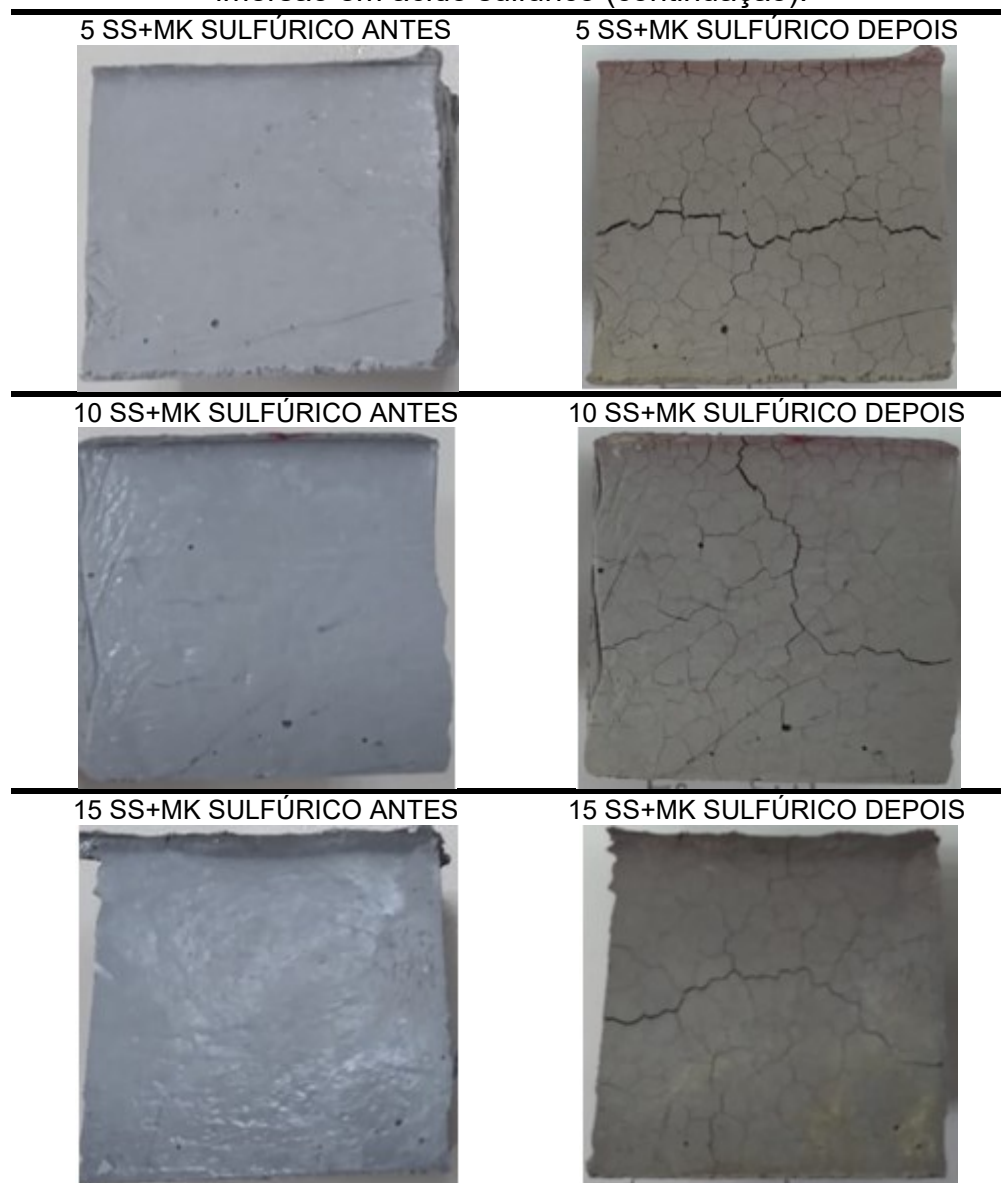


Figura 39 – Condição visual dos corpos de prova geopoliméricos após 90 dias de imersão em ácido sulfúrico (continuação).



Fonte: Autora (2022).

Um trabalho recente realizado por Nicolini (2021) mostra que as argamassas de cimento Portland apresentaram maiores degradações superficiais por exposição aos ácidos clorídrico e sulfúrico quando comparadas às argamassas geopoliméricas. Do mesmo modo, Kwasny *et al.* (2018), em seu estudo, observaram que as argamassas geopoliméricas apresentaram melhor resistência a ataque por ambos os ácidos do que as argamassas à base de cimento Portland. Albitar *et al.* (2017) afirmam que os concretos geopoliméricos são quimicamente mais estáveis no meio ácido do que os concretos a base de cimento Portland. Isto ocorre devido à

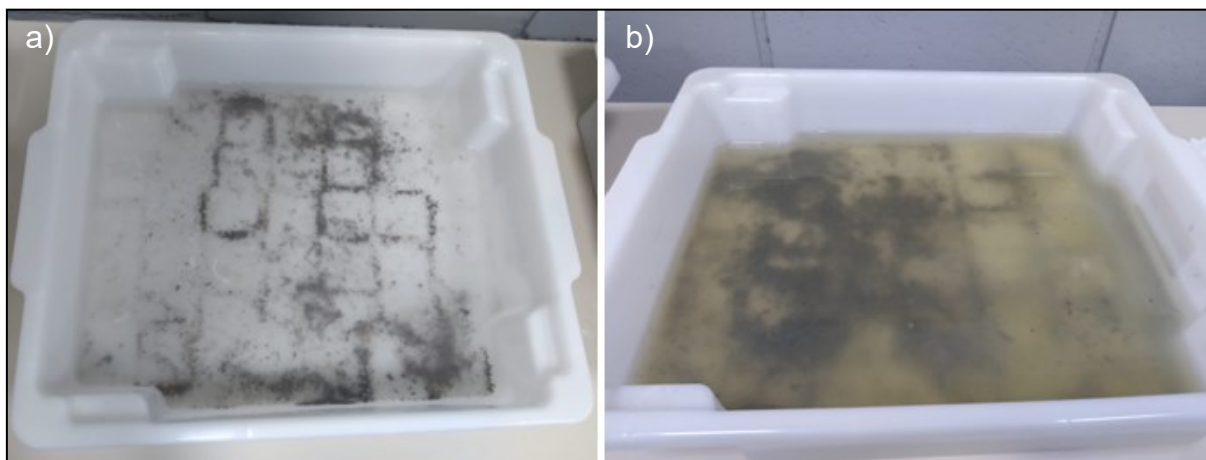
presença de compostos de cálcio na composição do cimento Portland, em destaque o aluminato tricálcico (C_3A) e o hidróxido de cálcio (CH) (NICOLINI, 2021).

Os ácidos desestabilizam as ligações alcalinas presentes no cimento Portland através de reações de descalcificação da pasta, formando sais de cálcio, que podem ser expansivos e lixiviados pela própria solução aquosa do meio (CUNHA, 2013; KWASNY *et al.*, 2018 e NICOLINI, 2021). Na descalcificação em soluções de ácido clorídrico, cloretos e silicatos de cálcio hidratado (CSH) reagem formando cloreto de cálcio ($CaCl_2$), que interagem com o C_3A para formar sulfoaluminato de cálcio (etringita) e cloroaluminato, resultando em uma expansão significativa (MOHAN e MINI, 2018). Em soluções de ácido sulfúrico, a interação dos compostos de cálcio com os sulfatos do meio originam reações expansivas devido a formação de etringita e gipsita, gerando tensões internas e provocando desagregações (BERTOLINI, 2010; CÁNOVAS, 1988; MEHTA e MONTEIRO, 2008 *apud* NICOLINI, 2021). Segundo Kwasny *et al.* (2018), o ataque por ácido sulfúrico é considerado mais prejudicial se comparado ao ataque por ácido clorídrico, devido ao fato da ação do ácido sulfúrico ser somada ao ataque por sulfatos. De um modo geral, os geopolímeros com baixo teor de cálcio não apresentam a formação de etringita e gipsita (WALLAH e RANGAN, 2006), sendo, portanto, menos suscetíveis a reações expansivas provocadas por ataques de sulfatos (NICOLINI, 2021).

5.2.3.2 Perda de massa

Na Figura 40 pode ser observado o volume de partículas despreendidas nos primeiros 30 dias de imersão dos corpos de prova geopoliméricos. Visualmente nota-se uma quantidade maior de partículas em suspensão na solução de ácido sulfúrico, bem como uma coloração amarelada (Figura 40b).

Figura 40 – Perdas de massa das argamassas geopoliméricas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.



Fonte: Autora (2022).

Os valores das perdas de massa das argamassas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 19.

Tabela 19 – Perdas de massas das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).

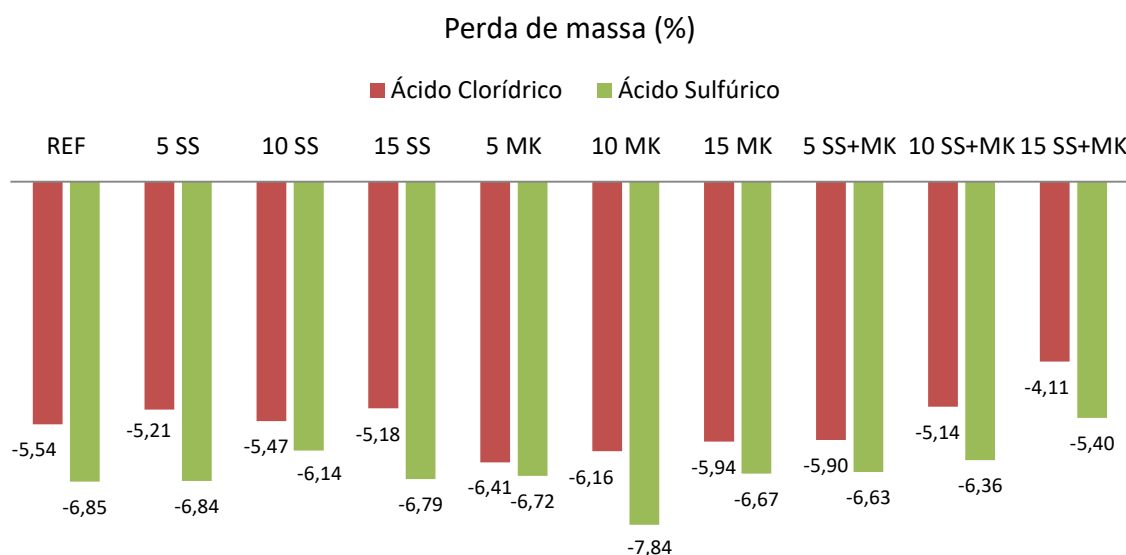
Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	5,54	6,85
5 SS	5,21	6,84
10 SS	5,47	6,14
15 SS	5,18	6,79
5 MK	6,41	6,72
10 MK	6,16	7,84
15 MK	5,94	6,67
5 SS+MK	5,90	6,63
10 SS+MK	5,14	6,36
15 SS+MK	4,11	5,40

Fonte: Autora (2022).

Foram observadas maiores perdas de massa nas argamassas expostas ao ácido sulfúrico, se comparadas às argamassas expostas ao ácido clorídrico (Figura 41). Os valores das perdas de massa variaram de 5,40 à 7,84% para o ácido sulfúrico e 4,11 à 6,41% para o ácido clorídrico. No trabalho recente realizado por Nicolini (2021), este comportamento também ocorre, sendo 10,32% de perda de massa para as amostras sujeitas ao ácido sulfúrico, contra 7,86% para as amostras sujeitas ao ácido clorídrico. Isto pode ser justificado pela maior incidência de reações

expansivas (presença de sulfatos) nas amostras sujeitas à ação do ácido sulfúrico (NICOLINI, 2021). Como mencionado anteriormente, o ataque por ácido sulfúrico costuma ser mais prejudicial devido à presença de sulfatos (KWASNY *et al.*, 2018).

Figura 41 – Perdas de massa das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias.



Fonte: Autora (2022).

Destaca-se a formulação 15 SS+MK por apresentar menor perda de massa para ambos os ácidos.

Sá Ribeiro *et al.* (2021), estudaram o comportamento de geopolímeros imersos em soluções de 5% e 15% de ácidos clorídrico e sulfúrico por 7, 28 e 112 dias e verificaram que estes, no geral, obtiveram maior perda de massa quando expostos ao ácido sulfúrico em todas as idades. Os autores verificaram que para amostras expostas à 5% de ácido sulfúrico, as perdas de massa foram de 0,64%, 2,18% e 2,58% para as idades 7, 28 e 112 dias respectivamente, enquanto que nas amostras expostas à 5% de ácido clorídrico, estas perdas ficaram em 0,34%, 2,05% e 2,36% respectivamente. Já para as amostras expostas à 15% de ácido sulfúrico, as perdas de massa chegaram a 4,35%, 6,51% e 14,41% para as idades 7, 28 e 112 dias respectivamente, enquanto que nas amostras expostas a 15% de ácido clorídrico, estas perdas ficaram em 3,54%, 4,74% e 11,25% respectivamente.

Kwasny *et al.* (2018) observaram em seu estudo que as soluções de ácido sulfúrico causaram maior grau de deterioração da superfície, perda de massa e

mudanças microestruturais nas argamassas geopoliméricas do que as soluções de ácido clorídrico. De acordo com os autores, a desaluminação do aglutinante foi responsável pelos principais mecanismos de deterioração da matriz geopolimérica em ambos os ácidos, com maior grau de alterações detectadas para o ácido sulfúrico.

No trabalho realizado por Silva (2015), o qual utilizou CCA como fonte complementar de sílica, os corpos de prova geopoliméricos foram submetidos a quatro ciclos (14 dias cada ciclo) de ataques químicos por ácidos clorídrico e sulfúrico com concentração de 5%. Os resultados mostraram que a solução de ácido sulfúrico foi a mais agressiva, sendo que a perda de massa ao final dos quatro ciclos chegou à 36,1% para o ácido sulfúrico e 32,6% para o ácido clorídrico.

5.2.3.3 Densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade

Os valores de densidade aparente das argamassas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 20. Na Figura 42 é possível observar que, de um modo geral, os corpos de prova imersos em ácidos, apresentaram maior densidade aparente se comparados aos corpos de prova sem agressividade. Observa-se ainda que, as amostras expostas ao ácido sulfúrico apresentaram maior densidade aparente quando comparadas às amostras expostas ao ácido clorídrico. Assim como nas amostras sem agressividade, de um modo geral, à medida que se aumenta o teor de CCA nas formulações expostas aos ácidos, os valores das densidades aparentes aumentam. Como já mencionado anteriormente, a incorporação de resíduos aumenta o empacotamento das partículas, resultando no aumento da densidade e na redução dos vazios.

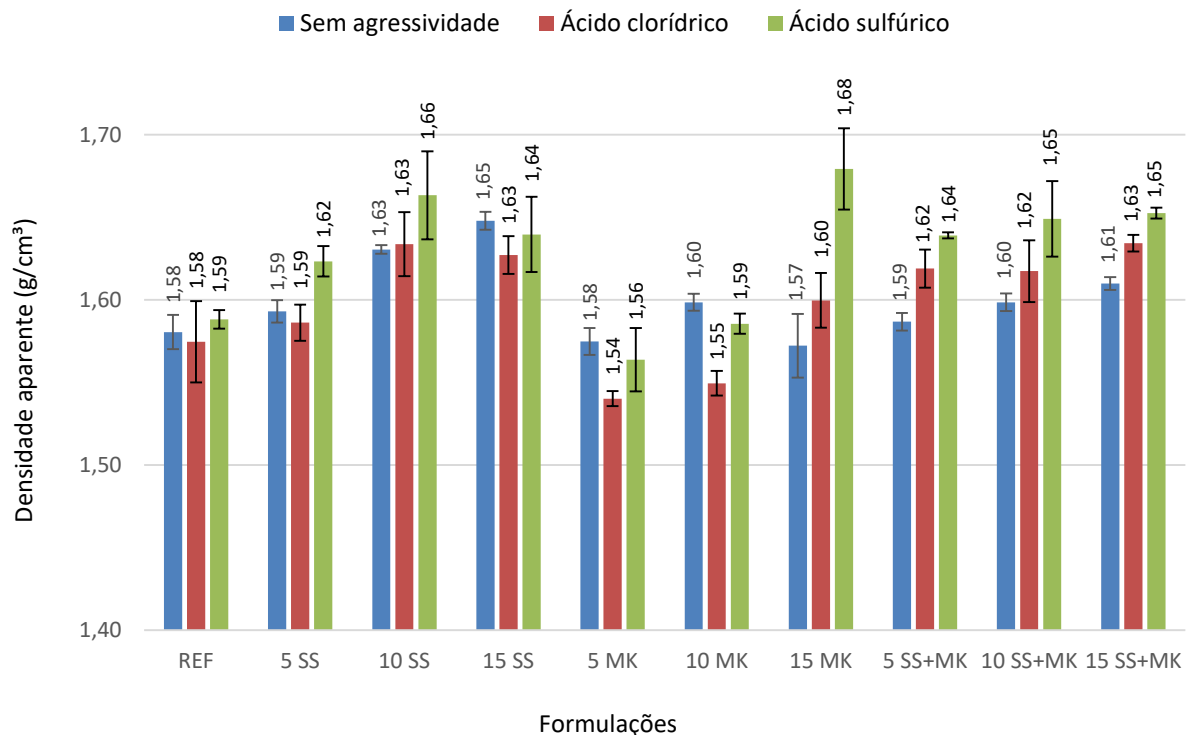
A análise estatística (Tabela 21) mostrou que parte das formulações não apresentou diferença significativa nos resultados. Para as amostras de mesma numeração de coluna, os resultados podem ser considerados estatisticamente os mesmos. Para exemplificar, para ambos os ácidos, têm-se as formulações 10 SS e 15 SS, juntamente com as formulações 5 SS+MK, 10 SS+MK e 15 SS+MK, agrupadas em uma mesma coluna (coluna 1), indicando que os valores não diferem entre si.

Tabela 20 – Densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (g/cm³).

Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	1,58	1,59
5 SS	1,59	1,62
10 SS	1,63	1,66
15 SS	1,63	1,64
5 MK	1,54	1,56
10 MK	1,55	1,59
15 MK	1,60	1,68
5 SS+MK	1,62	1,64
10 SS+MK	1,62	1,65
15 SS+MK	1,63	1,65

Fonte: Autora (2022).

Figura 42 – Densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 21 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados das densidades aparentes das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.

a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.

a)

Formulações	Médias	1	2	3	4	5
5 MK	1,54				****	
10 MK	1,55				****	
REF	1,57					****
5 SS	1,59			****		****
15 MK	1,60		****	****		
10 SS+MK	1,62	****	****			
5 SS+MK	1,62	****	****			
15 SS	1,63	****				
10 SS	1,63	****				
15 SS+MK	1,63	****				

b)

Formulações	Médias	1	2	3	4
5 MK	1,56				****
10 MK	1,59				****
REF	1,59				****
5 SS	1,62		****		
5 SS+MK	1,64	****	****		
15 SS	1,64	****	****		
10 SS+MK	1,65	****	****	****	
15 SS+MK	1,65	****		****	
10 SS	1,66	****		****	
15 MK	1,68			****	

Fonte: Autora (2022).

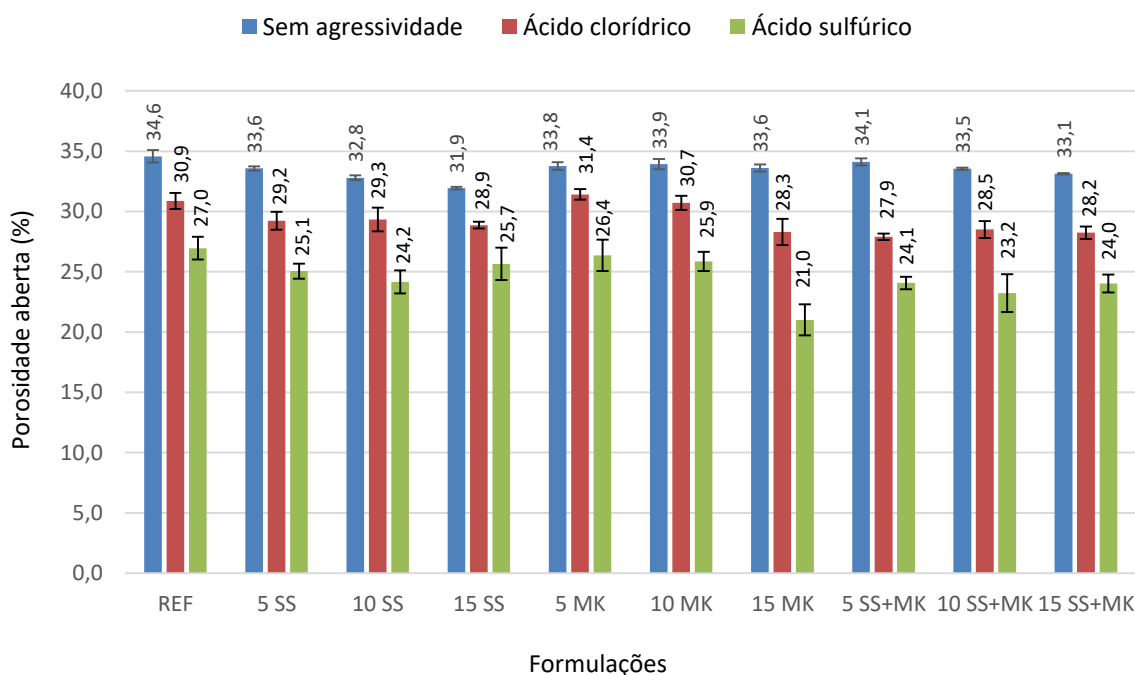
Os valores das porosidades abertas das argamassas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 22. Conforme se observa na Figura 43, as amostras expostas aos ácidos apresentaram valores de porosidade aberta inferiores às amostras sem agressividade. De maneira análoga à propriedade anterior, as amostras sujeitas à ação do ácido sulfúrico apresentaram porosidades mais baixas se comparadas às amostras sujeitas à ação do ácido clorídrico.

Tabela 22 – Porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).

Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	30,9	27,0
5 SS	29,2	25,1
10 SS	29,3	24,2
15 SS	28,9	25,7
5 MK	31,4	26,4
10 MK	30,7	25,9
15 MK	28,3	21,0
5 SS+MK	27,9	24,1
10 SS+MK	28,5	23,2
15 SS+MK	28,2	24,0

Fonte: Autora (2022).

Figura 43 – Porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.



Fonte: Autora (2022).

A análise estatística (Tabela 23) revelou que, para as amostras de mesma numeração de coluna, a diferença dos resultados não foi significativa. Para exemplificar, os valores das formulações 5 SS, 10 SS e 15 SS, para o ácido clorídrico (Tabela 23a), juntamente com os valores das formulações 15 MK, 10 SS+MK e 15 SS+MK podem ser considerados os mesmos, conforme observado na coluna 1. Já na coluna 2 da Tabela 23a, observa-se que o valor da formulação 5

SS+MK pode ser considerado o mesmo das formulações 10 SS+MK, 15 SS+MK, 15 MK e 15 SS.

Tabela 23 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados das porosidades abertas das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.

a)

Formulações	Médias	1	2	3
5 SS+MK	27,9		****	
15 SS+MK	28,2	****	****	
15 MK	28,3	****	****	
10 SS+MK	28,5	****	****	
15 SS	28,9	****	****	
5 SS	29,2	****		
10 SS	29,3	****		
10 MK	30,7			****
REF	30,9			****
5 MK	31,4			****

b)

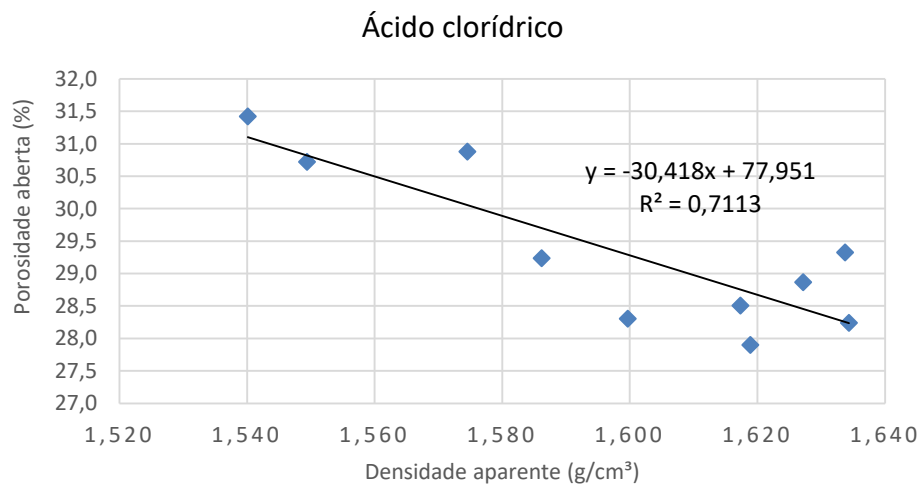
Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6
15 MK	21,0						****
10 SS+MK	23,2	****					
15 SS+MK	24,0	****	****				
5 SS+MK	24,1	****	****	****			
10 SS	24,2	****	****	****			
5 SS	25,1		****	****	****		
15 SS	25,7			****	****	****	
10 MK	25,9				****	****	
5 MK	26,4				****	****	
REF	27,0					****	

Fonte: Autora (2022).

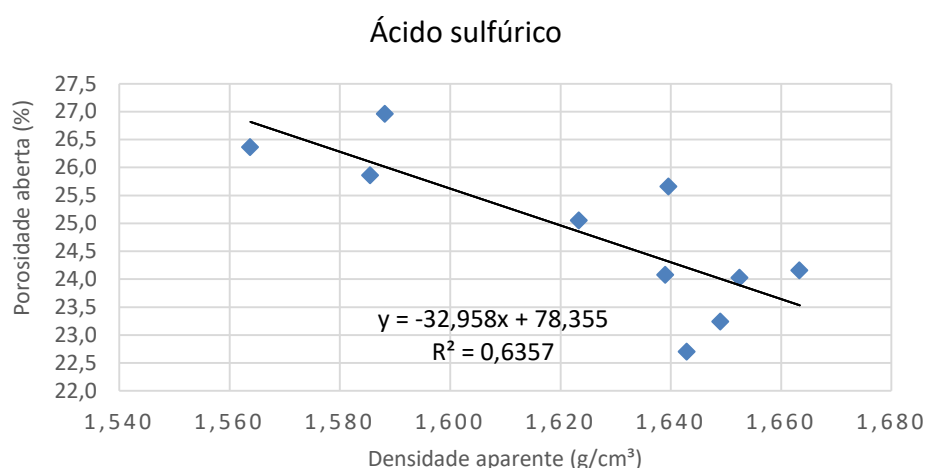
Como era de se esperar, com o aumento da densidade, a porosidade das amostras diminuiu. As correlações entre estas duas propriedades para os ácidos clorídrico e sulfúrico são apresentadas na Figura 44. Observa-se que para o ácido clorídrico (Figura 44a), 71% dos pontos se ajustam ao modelo proposto (modelo linear). Já para o ácido sulfúrico (Figura 44b), o grau de ajustamento chega à aproximadamente 64%.

Figura 44 – Correlação entre a densidade aparente e a porosidade aberta das argamassas geopoliméricas expostas a condições agressivas por 90 dias. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.

a)



b)



Fonte: Autora (2022).

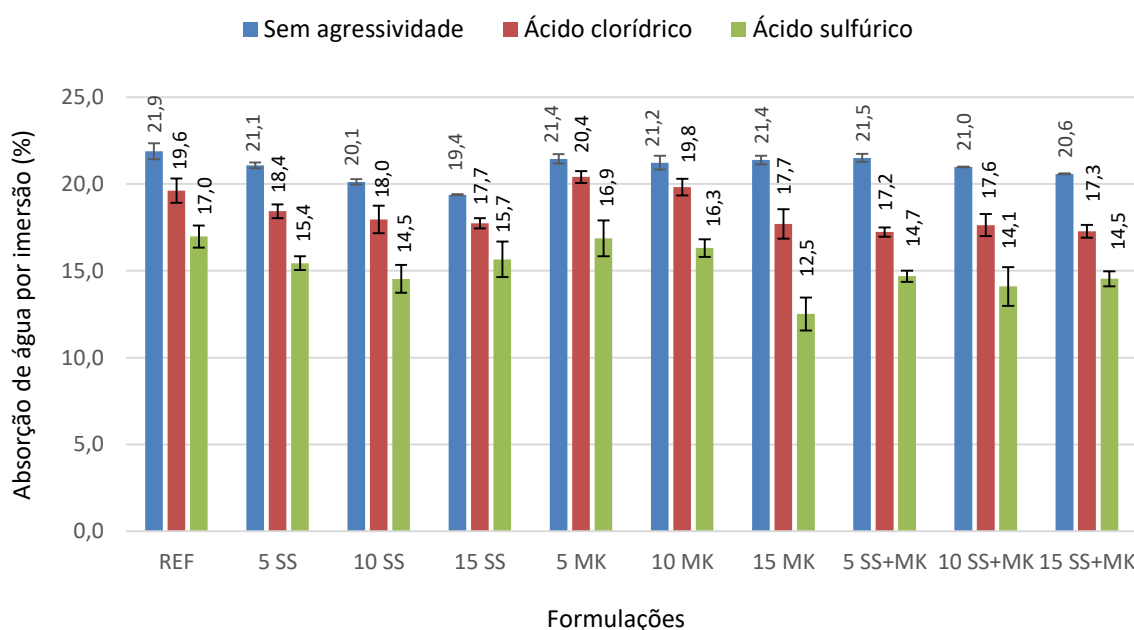
Seguindo a mesma tendência das propriedades anteriores, a absorção de água por imersão também diminuiu com a ação dos ácidos (Figura 45) para todas as formulações. Isto se justifica pelo aumento da densidade aparente e redução dos poros, o que dificulta a entrada de água. Os valores de absorção de água por imersão das argamassas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 24.

Tabela 24 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (%).

Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	19,6	17,0
5 SS	18,4	15,4
10 SS	18,0	14,5
15 SS	17,7	15,7
5 MK	20,4	16,9
10 MK	19,8	16,3
15 MK	17,7	12,5
5 SS+MK	17,2	14,7
10 SS+MK	17,6	14,1
15 SS+MK	17,3	14,5

Fonte: Autora (2022).

Figura 45 – Absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.



Fonte: Autora (2022).

A análise estatística (Tabela 25) revelou que a diferença dos resultados não foi significativa para amostras de mesma coluna. Como exemplo, para o ácido clorídrico, observa-se na coluna 2 (Tabela 25a) que os valores das formulações 5 SS, 10 SS e 15 SS, juntamente com as formulações 15 MK e 10 SS+MK podem ser considerados os mesmos.

Tabela 25 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por imersão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.

a)

Formulações	Médias	1	2	3
5 SS+MK	17,2	****		
15 SS+MK	17,3	****		
10 SS+MK	17,6	****	****	
15 MK	17,7	****	****	
15 SS	17,7	****	****	
10 SS	18,0	****	****	
5 SS	18,4		****	
REF	19,6			****
10 MK	19,8			****
5 MK	20,4			****

b)

Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6
15 MK	12,5						****
10 SS+MK	14,1		****				
10 SS	14,5	****	****				
15 SS+MK	14,5	****	****				
5 SS+MK	14,7	****	****				
5 SS	15,4	****		****			
15 SS	15,7	****		****	****		
10 MK	16,3			****	****	****	
5 MK	16,9				****	****	
REF	17,0					****	

Fonte: Autora (2022).

Entretanto, para a absorção de água por capilaridade, o comportamento das amostras não seguiu a mesma linha da absorção por imersão. Conforme observado na Figura 46, a ação dos ácidos fez com que a absorção por capilaridade aumentasse em relação às amostras sem agressividade. Sugere-se, portanto, que este comportamento seja explicado pelo efeito da interconectividade entre os poros, potencializado pela ação dos ácidos, o que possibilitou a percolação da água com mais facilidade. Apesar da redução da porosidade devido ao aumento da densidade das amostras, a interconectividade entre os poros existentes pode acarretar em danos. Segundo Moretti (2018), poros interconectados formam caminhos por onde os agentes agressivos percolam, afetando as propriedades do material. Os valores

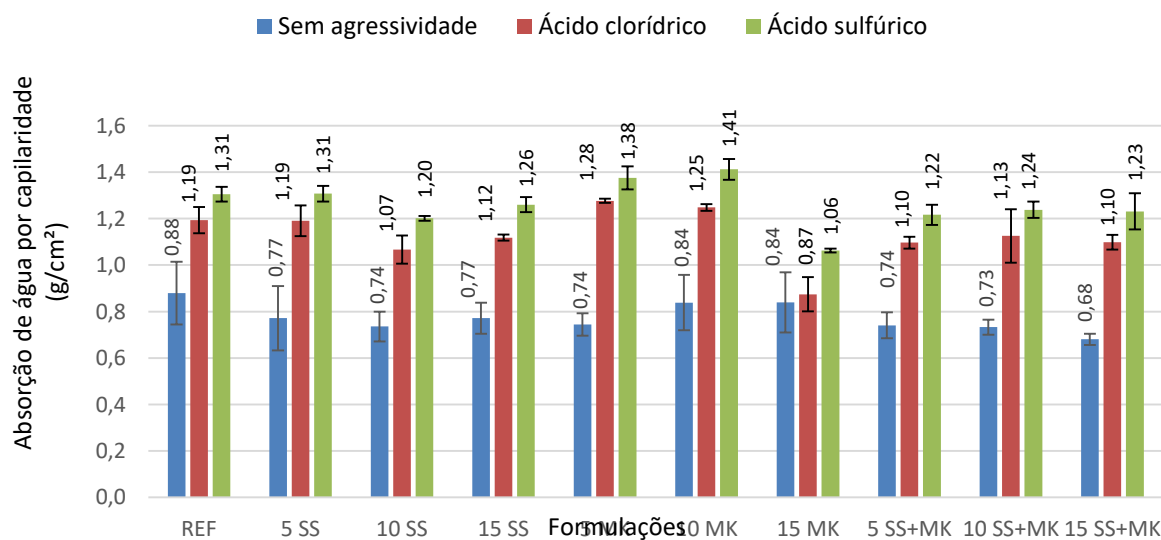
de absorção de água por capilaridade das argamassas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 26.

Tabela 26 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (g/cm^2).

Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	1,19	1,31
5 SS	1,19	1,31
10 SS	1,07	1,20
15 SS	1,12	1,26
5 MK	1,28	1,38
10 MK	1,25	1,41
15 MK	0,87	1,06
5 SS+MK	1,10	1,22
10 SS+MK	1,13	1,24
15 SS+MK	1,10	1,23

Fonte: Autora (2022).

Figura 46 – Absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.



Fonte: Autora (2022).

A análise estatística (Tabela 27) confirmou que a diferença dos resultados não foi significativa entre as amostras de mesma numeração de coluna. Como exemplo, para o ácido sulfúrico (Tabela 27b), tem-se que os valores das formulações REF, 5 SS e 15 SS, juntamente com os valores das formulações 10 SS+MK e 15 SS+MK podem ser considerados os mesmos, conforme observado na coluna 1. Na

coluna 2, observa-se que os valores das formulações 5 SS+MK, 10 SS+MK e 15 SS+MK, juntamente com os valores das formulações 10 SS e 15 SS, podem ser considerados iguais.

Tabela 27 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.

a)

Formulações	Médias	1	2	3	4	5	6
15 MK	0,87						****
10 SS	1,07	****					
5 SS+MK	1,10	****					
15 SS+MK	1,10	****	****				
15 SS	1,12	****	****	****			
10 SS+MK	1,13	****	****	****			
5 SS	1,19		****	****	****	****	
REF	1,19			****	****	****	
10 MK	1,25				****	****	
5 MK	1,28					****	

b)

Formulações	Médias	1	2	3	4	5
15 MK	1,06					****
10 SS	1,20		****			
5 SS+MK	1,22		****			
15 SS+MK	1,23	****	****			
10 SS+MK	1,24	****	****			
15 SS	1,26	****	****			
REF	1,31	****		****		
5 SS	1,31	****		****		
5 MK	1,38			****	****	
10 MK	1,41				****	

Fonte: Autora (2022).

5.2.3.4 Propriedades mecânicas: Resistência à compressão

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas imersas em ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se expressos na Tabela 28. Estes resultados representam os valores médios do rompimento de quatro réplicas por formulação.

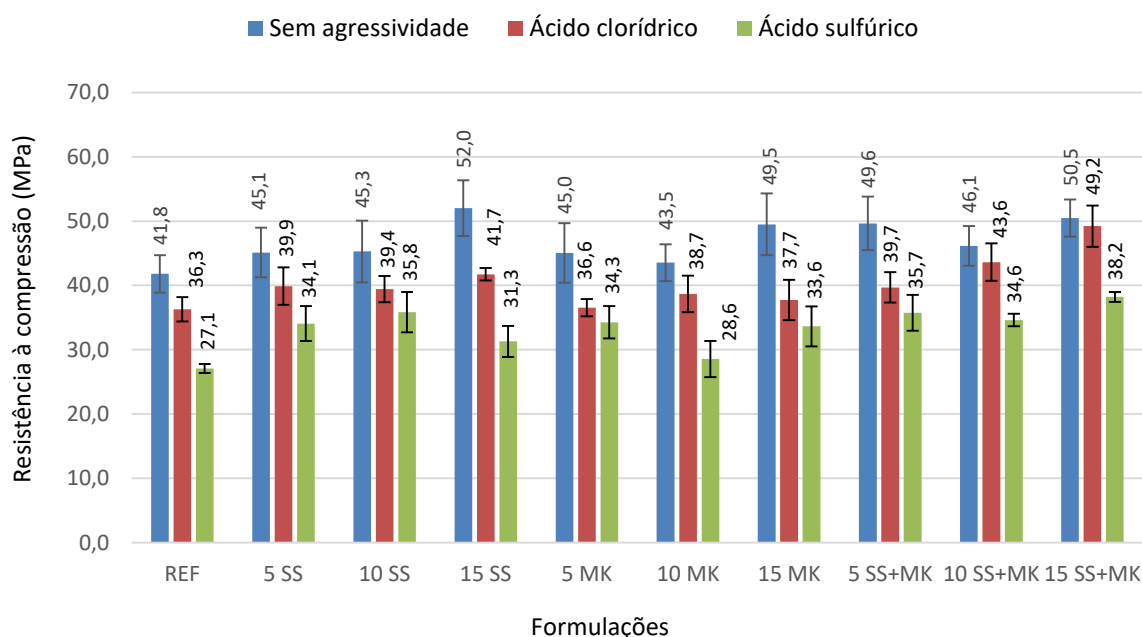
Tabela 28 – Resultados médios de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias (MPa).

Código	Ácido clorídrico	Ácido sulfúrico
REF	36,3 ± 1,9	27,1 ± 0,7
5 SS	39,9 ± 2,9	34,1 ± 2,7
10 SS	39,4 ± 2,0	35,8 ± 3,1
15 SS	41,7 ± 1,0	31,3 ± 2,4
5 MK	36,6 ± 1,4	34,3 ± 2,5
10 MK	38,7 ± 2,8	28,6 ± 2,8
15 MK	37,7 ± 3,1	33,6 ± 3,1
5 SS+MK	39,7 ± 2,4	35,7 ± 2,8
10 SS+MK	43,6 ± 2,9	34,6 ± 1,0
15 SS+MK	49,2 ± 3,2	38,2 ± 0,8

Fonte: Autora (2022).

Observa-se na Figura 47 que, de um modo geral, todos os corpos de prova imersos em ácidos por um período de 90 dias apresentaram valores de resistência à compressão inferiores aos corpos de prova sem agressividade. Observa-se também que as amostras expostas ao ácido clorídrico apresentaram maior resistência à compressão se comparadas às amostras expostas ao ácido sulfúrico.

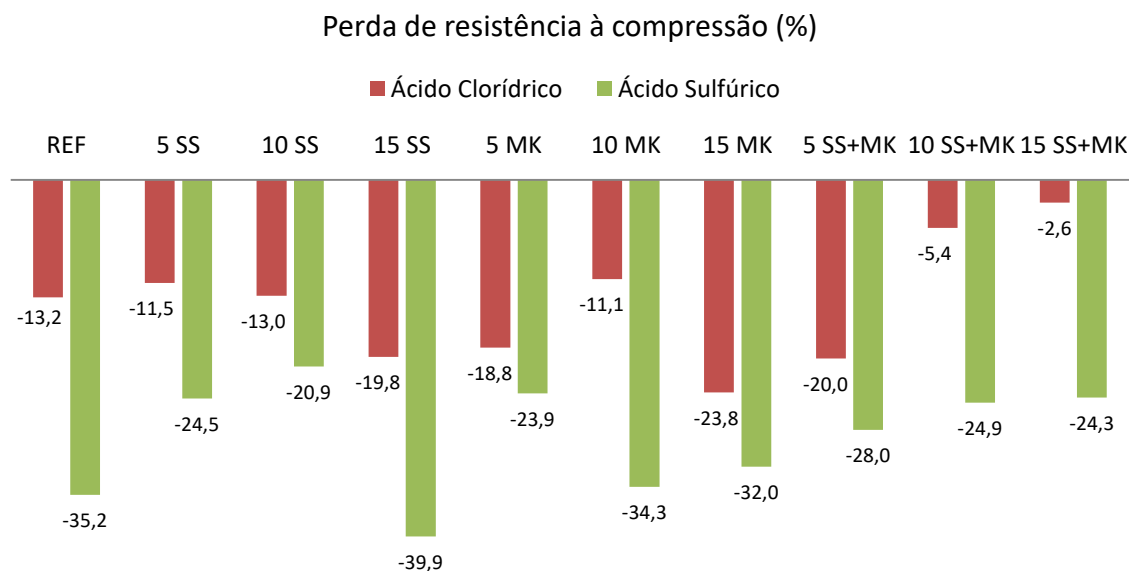
Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 48 é possível verificar as porcentagens de perdas de resistência à compressão com relação aos resultados das argamassas sem agressividade. Observa-se que a maior perda de resistência encontra-se na argamassa 15 SS exposta ao ácido sulfúrico, chegando à 39,9%. Para o ácido clorídrico, a perda de resistência chegou à 23,8% para a argamassa 15 MK. No trabalho realizado por Nicolini (2021), o mesmo comportamento é observado, sendo que, após 91 dias de exposição, as amostras sujeitas ao ácido sulfúrico obtiveram 64,72% de perda de resistência, enquanto que nas amostras sujeitas ao ácido clorídrico, esta porcentagem chegou a 48,40%. Isto pode ser justificado, segundo Nicolini (2021), pela menor incidência de reações expansivas (ausência de sulfatos) nas amostras sujeitas à ação do ácido clorídrico. De acordo com Kwasny *et al.* (2018) e Mohan e Mini (2018), o nível de ataque em soluções de ácido sulfúrico tende a ser mais grave do que em soluções de ácido clorídrico, devido ao fato do ataque da acidez ser somado ao ataque por sulfatos.

Figura 48 – Perda de resistência à compressão após imersão em ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias.



Fonte: Autora (2022).

Sá Ribeiro *et al.* (2021), em seu estudo, observaram que, de um modo geral, os corpos de prova obtiveram menor resistência à compressão quando expostos ao ácido sulfúrico do que ao ácido clorídrico nas idades 7, 28 e 112 dias. Para as

amostras expostas a 5% de ácido sulfúrico e clorídrico, as resistências à compressão variaram de 18,6 à 29,8 MPa e 20,6 à 41,1 MPa respectivamente.

Apesar da ação dos ácidos, as formulações apresentaram valores de resistência à compressão satisfatórios. A formulação 15 SS+MK chegou à 38,2 MPa para o ácido sulfúrico e 49,2 MPa para o ácido clorídrico.

A análise estatística (Tabela 29) mostra que a diferença dos resultados não foi significativa para as amostras de mesma numeração de coluna. Como exemplo, para o ácido clorídrico (Tabela 29a), conforme observado na coluna 1, os resultados das formulações 5 MK, 10 MK e 15 MK podem ser considerados os mesmos, juntamente com os resultados das formulações REF, 5 SS, 10 SS e 5 SS+MK.

Tabela 29 – Análise estatística (Teste LSD de Fisher) dos resultados da resistência à compressão das argamassas geopoliméricas expostas ou não a condições agressivas. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico (continua).

a)

Formulações	Médias	1	2	3	4
REF	36,3	****			
5 MK	36,6	****			
15 MK	37,7	****	****		
10 MK	38,7	****	****		
10 SS	39,4	****	****		
5 SS+MK	39,7	****	****	****	
5 SS	39,9	****	****	****	
15 SS	41,7		****	****	
10 SS+MK	43,6			****	
15 SS+MK	49,2				****

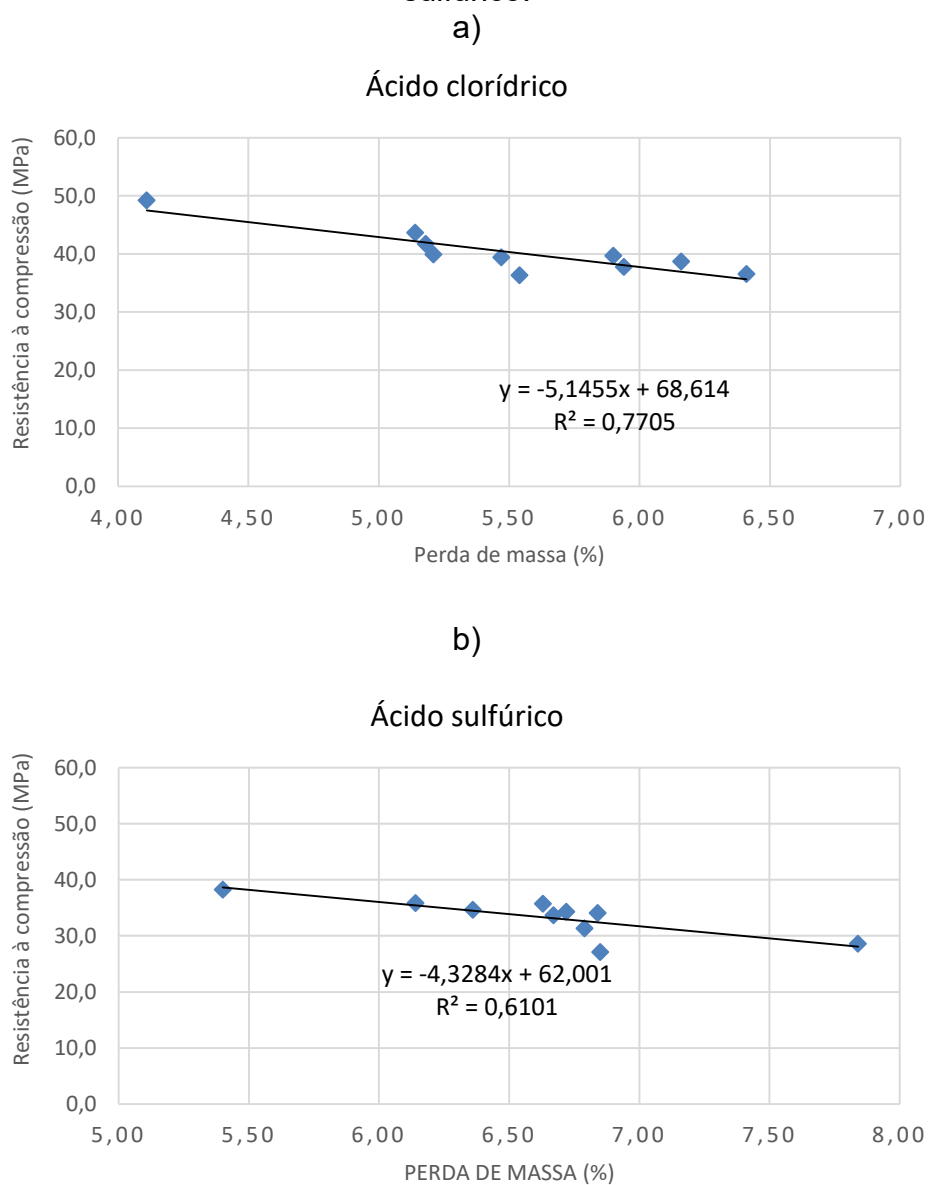
b)

Formulações	Médias	1	2	3	4	5
REF	27,1				****	
10 MK	28,6				****	****
15 SS	31,3			****		****
15 MK	33,6			****		
5 SS	34,1	****		****		
5 MK	34,3	****		****		
10 SS+MK	34,6	****	****	****		
5 SS+MK	35,7	****	****			
10 SS	35,8	****	****			
15 SS+MK	38,2		****			

Fonte: Autora (2022).

Como pode ser observado na Figura 49, de um modo geral, à medida que a perda de massa aumenta, a resistência à compressão diminui. Para o ácido clorídrico (Figura 49a), 77% dos pontos se ajustam ao modelo linear proposto. Já para o ácido sulfúrico (Figura 49b), este grau de ajustamento é de 61%. Da mesma forma, Sá Ribeiro *et al.* (2021) observaram, em seu estudo, que as resistências à compressão dos geopolímeros diminuíram à medida que a perda de massa aumentou para ambas as soluções ácidas.

Figura 49 – Correlação entre a perda de massa e a resistência à compressão após imersão em ácidos clorídrico e sulfúrico por 90 dias. a) ácido clorídrico; b) ácido sulfúrico.



Fonte: Autora (2022).

5.2.4 Ensaio de Alcalinidade: Carbonatação

Os ensaios de alcalinidade realizados nas seções transversais dos corpos de prova de argamassas geopoliméricas por meio da aspersão de fenolftaleína são apresentados na Figura 50.

Figura 50 – Ensaio de alcalinidade das amostras geopoliméricas aos 30 e 150 dias de cura (continua).

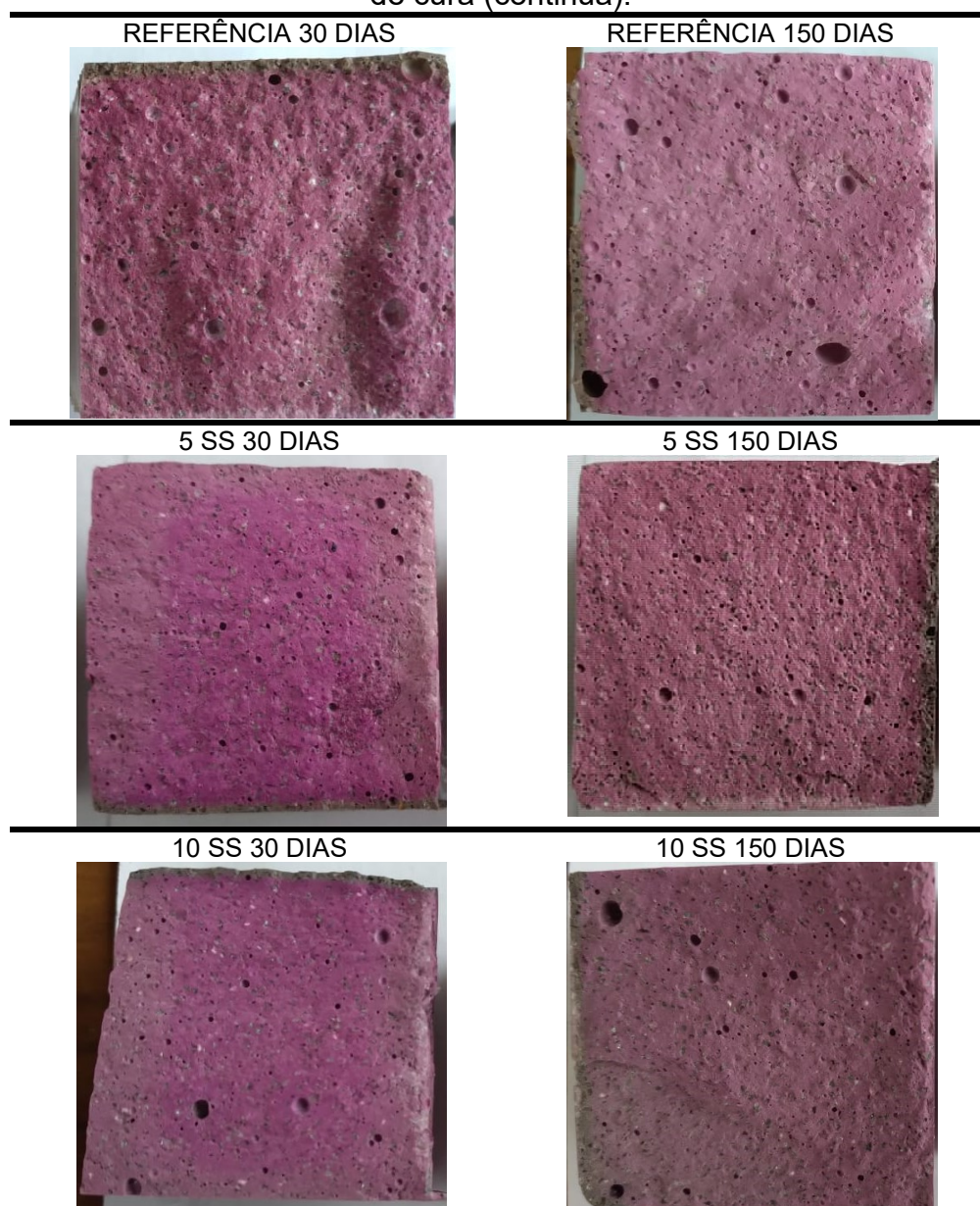


Figura 50 – Ensaio de alcalinidade das amostras geopoliméricas aos 30 e 150 dias de cura (continuação).

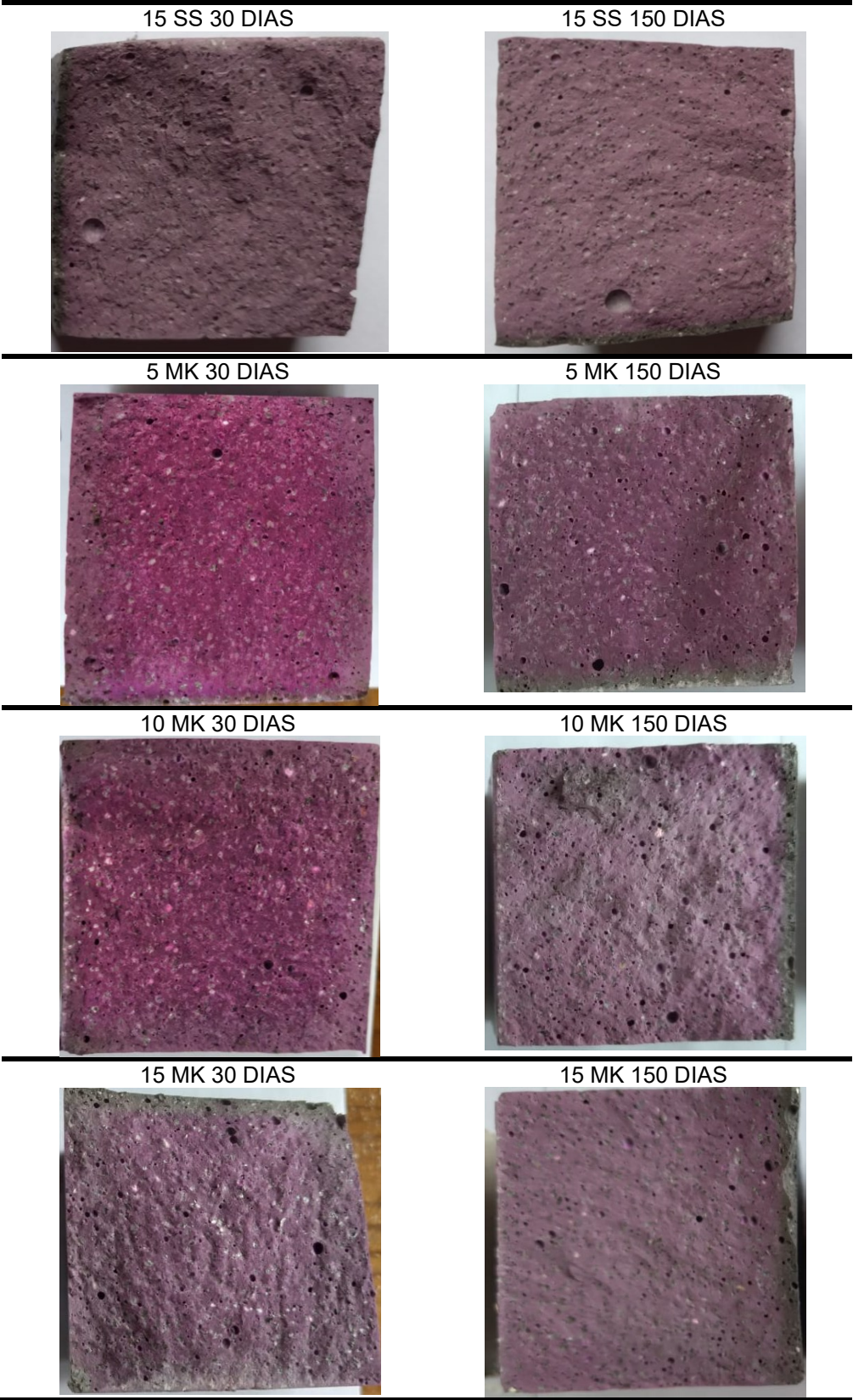
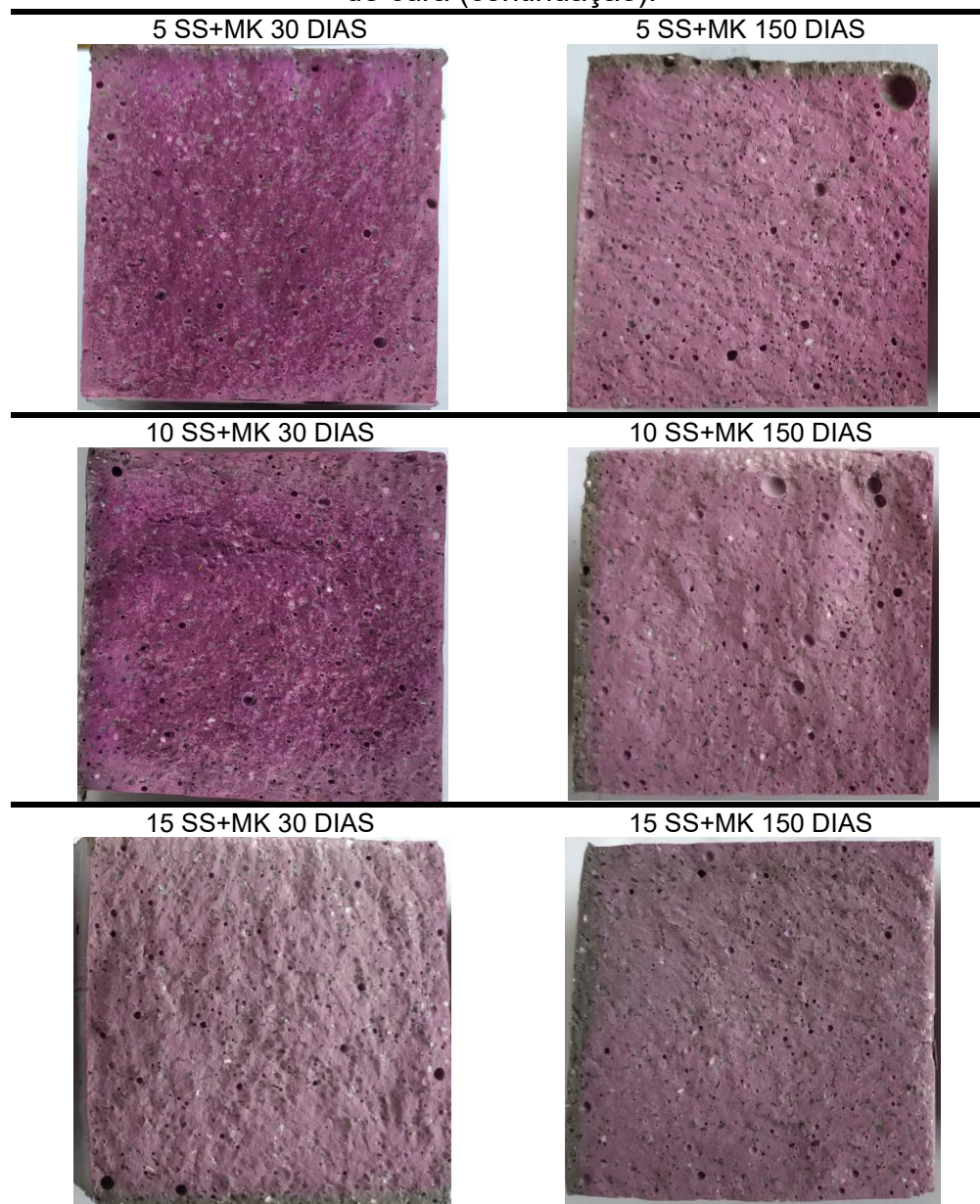


Figura 50 – Ensaio de alcalinidade das amostras geopoliméricas aos 30 e 150 dias de cura (continuação).



Fonte: Autora (2022).

Conforme mencionado no item 3.1.3, uma das vantagens dos geopolímeros em relação ao cimento Portland, citadas por Cunha (2013), é que os geopolímeros não dão origem ao fenômeno de carbonatação. Acontece que, de acordo com algumas bibliografias, esta afirmação não se trata de uma verdade absoluta. Tanto nos concretos à base de cimento Portland, quanto nos concretos geopoliméricos, a queda do pH com o tempo torna-se inevitável (NICOLINI, 2021). Um estudo realizado por Pasupathy *et al.* (2016) apresenta profundidades de carbonatação

variando de 8 a 27,5 mm para amostras de concreto geopolimérico à base de escórias e cinzas volantes após 8 anos de exposição natural.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que tanto os corpos de prova com idade 30 dias, quanto os corpos de prova com idade 150 dias mantiveram a cor vermelho carmim em toda a seção transversal exposta à fenolftaleína, indicando pH elevado. Não foi observada ausência de coloração, o que implicaria em queda do pH, ou seja, carbonatação. No estudo recente realizado por Nicolini (2021), o mesmo comportamento foi observado para as argamassas geopoliméricas, tanto ao término da cura, quanto após 365 dias do período de cura. Já para as argamassas à base de cimento Portland, a carbonatação foi identificada imediatamente após o período de cura (com 2,0 mm de espessura) e, ainda mais evidente, após 365 dias de cura (com 5,0 mm de espessura).

De acordo com Chen *et al.* (2021) e Badar *et al.* (2014), o processo de carbonatação dos concretos geopoliméricos é diferente dos concretos à base de cimento Portland. Nas matrizes de cimento Portland, o dióxido de carbono penetra no concreto reagindo com o produto de hidratação do cimento (hidróxido de cálcio), produzindo carbonato de cálcio. Neste caso, o valor de pH é controlado principalmente pelo hidróxido de cálcio. Já nos geopolímeros com baixo teor de cálcio, a solução de poros altamente alcalina é responsável pelo controle do pH, se transformando em carbonato de sódio. Segundo Babae, Khan e Castel (2018), para os concretos à base de cimento Portland, o hidróxido de cálcio mantém o alto nível do pH da solução dos poros e promove um efeito tampão. Os carbonatos de cálcio formados se depositam nos poros do concreto, diminuindo a porosidade e criando uma barreira que dificulta o avanço da frente de carbonatação (GENTIL, 2003 *apud* NICOLINI, 2021). Babae, Khan e Castel afirmam que os geopolímeros podem ser mais propensos à perda de alcalinidade, devido à ausência de hidróxidos de cálcio na sua composição. De acordo com os autores, durante o processo de carbonatação de geopolímeros à base de cinzas volantes com baixo teor de cálcio, ocorre a carbonatação da solução porosa altamente alcalina, sendo que os álcalis sais de carbonato/bicarbonatos se precipitam da solução de poros. Estudos realizados por Badar *et al.* (2014) mostram que os concretos geopoliméricos produzidos com cinzas volantes com maior teor de cálcio apresentam uma redução significativa do pH, sugerindo que estes são mais propensos à carbonatação do que os concretos geopoliméricos à base de cinzas volantes com baixo teor cálcio.

Enfim, observa-se que existem controvérsias entre as bibliografias no que diz respeito ao fenômeno de carbonatação dos geopolímeros, sendo necessários mais estudos a respeito e por um período maior de tempo.

Neste trabalho de mestrado, notou-se que os geopolímeros à base de metacaulim e CCA apresentaram um bom desempenho frente aos processos de carbonatação durante os 150 dias de realização dos ensaios, sendo capazes de proteger as armaduras contra ataques de agentes agressivos. A ausência de carbonatação nos geopolímeros implica na integridade da camada protetora da barra de aço, impedindo a ruptura das estruturas devido às tensões expansivas.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho de pesquisa estudou a influência da incorporação de cinza de casca de arroz (CCA) nas argamassas geopoliméricas em substituição parcial ao silicato de sódio e ao metacaulim com relação às suas propriedades físicas e mecânicas, no estado fresco e endurecido. Além disso, foi estudada a durabilidade destas argamassas mediante a ataques por ácidos, bem como seu comportamento frente ao fenômeno de carbonatação.

As formulações deste experimento foram obtidas a partir de estudos realizados em Portugal, atentando-se aos requisitos de trabalhabilidade, resistência mecânica e ao fenômeno da eflorescência de forma a evitá-lo. Os ensaios na mesa de consistência (Flow table test) apresentaram aberturas variando de 240 mm a 338 mm. A argamassa com a menor abertura (240 mm), considerada a mais crítica e mais viscosa, foi aquela com a maior porcentagem de substituição de silicato de sódio por CCA (15 SS). A incorporação de CCA nas argamassas geopoliméricas influenciou na trabalhabilidade das misturas, ora com menores aberturas devido a maior quantidade de sólidos para uma menor quantidade de líquido, ora com maiores aberturas devido a área superficial da CCA ser menor do que a área superficial do metacaulim, absorvendo menos líquido da mistura e espalhando mais.

A análise das propriedades físicas e de resistência mecânica à compressão no estado endurecido das argamassas geopoliméricas aos 28 dias de cura demonstrou um comportamento superior para as amostras com incorporação de CCA. A presença de CCA nas formulações acarretou no aumento da densidade aparente e, como consequência, na diminuição da porosidade, fazendo com que a absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade também diminuíssem. Com relação à resistência à compressão, todas as amostras com incorporação de CCA obtiveram valores superiores à formulação de referência devido ao preenchimento dos vazios (refinamento dos poros). O maior valor de resistência à compressão foi obtido pela formulação com 15% de substituição de SS por CCA (15 SS) chegando a 52 MPa, o que corresponde à 24,40% a mais em comparação à formulação REF. A formulação com 15% de efeito combinado (15 SS+MK) atingiu uma resistência à compressão de 50 MPa.

Os ensaios de durabilidade realizados pelo período de 90 dias mostraram que, devido à baixa quantidade de compostos de cálcio presentes nos geopolímeros

e devido a sua maior estabilidade química, não ocorreram degradações significativas nas amostras expostas aos ácidos clorídrico e sulfúrico. Contudo, a solução de ácido sulfúrico foi mais agressiva do que a solução de ácido clorídrico. Foram observadas maiores perdas de massa nas argamassas expostas ao ácido sulfúrico, se comparadas às argamassas expostas ao ácido clorídrico. As perdas de massa observadas para o ácido sulfúrico variaram de 5,40% a 7,84%, enquanto que para o ácido clorídrico esta variação foi de 4,11% a 6,41%. As menores perdas de massa para ambos os ácidos foram obtidas pela formulação com 15% de efeito combinado (15 SS+MK). A análise das propriedades físicas mostrou que as amostras expostas ao ácido sulfúrico apresentaram maior densidade aparente, menor porosidade e menor absorção de água por imersão tanto com relação às amostras expostas ao ácido clorídrico, quanto às amostras sem agressividade. Entretanto, a absorção de água por capilaridade não seguiu a mesma tendência das propriedades anteriores, ou seja, observou-se um aumento dos resultados de absorção, sugerindo-se, portanto que o efeito da interconectividade entre os poros tenha sido potencializado pela ação dos ácidos. As amostras expostas ao ácido sulfúrico obtiveram valores de resistência à compressão inferiores aos das amostras expostas ao ácido clorídrico, que por sua vez foram inferiores às amostras sem agressividade. Observou-se que os maiores resultados foram obtidos pela formulação com 15% de efeito combinado (15 SS+MK) chegando a 38,2 MPa para o ácido sulfúrico e 49,2 MPa para o ácido clorídrico. Com relação às amostras sem agressividade, a perda de resistência à compressão variou entre 20,9% a 39,9% para o ácido sulfúrico e 2,6% a 23,8% para o ácido clorídrico.

Os ensaios de alcalinidade realizados nas argamassas geopoliméricas indicaram um bom desempenho frente aos processos de carbonatação, não apresentando diminuições de pH em toda sua seção transversal nas idades 30 e 150 dias, o que acarretaria em expansão e desprendimento do material em contato com a armadura.

A partir deste trabalho de pesquisa, constatou-se que, de um modo geral, a cinza de casca de arroz, um resíduo agroindustrial rico em sílica amorfa com propriedades pozolânicas, contribuiu para a melhoria das características das argamassas geopoliméricas. Sendo assim, pode-se concluir que a incorporação de cinza de casca de arroz em substituição parcial ao silicato de sódio e ao metacaulim

torna-se uma excelente alternativa para uso na produção de concretos e argamassas, tanto pelo seu desempenho em termos de propriedades físicas e mecânicas, durabilidade e carbonatação, quanto pela redução de custos e pelo desenvolvimento de geopolímeros que gerem menores impactos ambientais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar o planejamento experimental através da técnica Design of Experiments (DOE) para a definição das formulações. Analisar o comportamento das argamassas geopoliméricas com a incorporação de CCA por um período maior de exposição aos ácidos clorídrico e sulfúrico (180 ou 365 dias), bem como analisar o pH destas soluções ácidas em contato com os corpos de prova geopoliméricos. Avaliar a redução do pH e o comportamento das argamassas geopoliméricas com relação ao fenômeno da carbonatação por um período maior de tempo. Analisar a interconectividade entre os poros das amostras expostas aos ácidos através de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e resistividade elétrica. Avaliar a influência da presença de CCA em relação às propriedades no estado fresco, por meio do ensaio de calorimetria e tempo de pega.

REFERÊNCIAS

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO M295**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. 2021. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. 2019. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2002. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: agregados para concreto – especificação. Rio de Janeiro, 2009. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779**: argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: materiais pozolânicos – requisitos. Rio de Janeiro, 2014. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento – especificação. Rio de Janeiro, 2015. 4 p.

ALBITAR, M.; MOHAMED ALI, M. S.; VISINTIN, P.; DRECHSLER, M. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. **Construction And Building Materials**, v. 136, p.374-385, abr. 2017.

ANDRADE, B. D. **Estudo da obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicato sintetizado via sol-gel**. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia na Construção Civil) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

APOLONIO, P. H. **Produção de geopolímeros usando cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2017.

ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x. **Revista Matéria**, v.11, n.3, p. 361-371, ISSN 1517-7076, 2006.

BABAE, M.; KHAN, M. S. H.; CASTEL, A. Passivity of embedded reinforcement in carbonated low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. **Cement And Concrete Composites**, v.85, p. 32-43, jan. 2018.

BADAR, M. S.; KUPWADE-PATIL, K.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; ALLOUCHE, E. N. Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction And Building Materials**, v.61, p. 79-89, jun. 2014.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.6, p. 639-645, mar. 2011.

BOCA SANTA, R. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T. M. F.; FOUREAUX, A. F. S.; PACHECO, L. S. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 2, p. 153-168, ISSN 1678-8621, abr./jun. 2014.

BURUBERRI, L. H. **Geopolimerização de resíduos industriais para a obtenção de estruturas leves**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Portugal, 2021.

BUSCHLE & LEPPER S.A. Produtos Químicos. Disponível em: <<http://www.buschle.com.br/produtos-quimicos>> Acesso em 20 out. 2021.

CHEN, K.; WU, D.; XIA, L.; CAI, Q.; ZHANG, Z. Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement. **Construction And Building Materials**, v. 279, p. 122496, abr. 2021.

CORDEIRO, P. C. **Estudo do avanço da frente de carbonatação em compósitos cimentícios produzidos com baixos teores de aditivos incorporadores de ar**. 2018. 163 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

COSTA, E. B.; NOBRE, T. R. S.; GUERREIRO, A. Q.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v.13, n.2, p. 75-86, ISSN 1678-8621, abr./jun. 2013.

CUNHA, M. J. F. M. **Durabilidade de geopolímeros monofásicos**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2013.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. Geopolymer Institute. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. Geopolymer Institute. In: GEOPOLYMER 2002 CONFERENCE, Melbourne, Austrália, 16 p., 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer cement: a review**. Geopolymer Institute. Saint-Quentin, França, 2013.

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, dez. 2009.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quim. Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, ISSN 1678-7064, 2005.

FOLETTTO, E. Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate. **Materials Research**, v. 9, p. 335-338, 2006.

GEO-POL, GEOPOLYMER SYSTEM. **A construção das pirâmides do Egito**. Disponível em <<http://www.geopolymer.com.br/PDF/piramides.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **70.000 tonnes geopolymer concrete for airport**. 2014. Disponível em: <<https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>>. Acesso em: 09 jun. 2020.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **Visit to geopolymer concrete airport and ecobuilding**. 2015. Disponível em: <<https://www.geopolymer.org/news/visit-airport-eco-building/>>. Acesso em: 09 jun. 2020.

GIORDANI, C. **Viabilidade técnica do uso de resíduo do beneficiamento de arenito como substituição do agregado miúdo em argamassas**. 2014. 126 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HASSELL. **University of Queensland Global Change Institute**. Disponível em: <<https://www.archdaily.com/461298/university-of-queensland-global-change-institute-hassell>>. Acesso em: 09 jun. 2020.

HE, J; JIE, Y; ZHANG, J; YU, Y; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement & Concrete Composites**. v. 37, p. 108-118, 2013.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Certificado de Material de Referência**. Disponível em <<http://www.ipt.br>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz. **Produção mundial de arroz (base beneficiado)**. Disponível em <<http://irga.rs.gov.br/upload/arquivos/201909/17154729-producao-mundial-de-arroz-2019-20.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2021.

KLETTENBERG, E. V. **Avaliação da adição de pó de alumínio como agente gerador de poros em uma argamassa geopolimérica**. 2018. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2018.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, p.1261–1277, 2007.

LA SERNA, H. A.; REZENDE, M. M. **Agregados para construção civil**. Agência Nacional de Mineração, 2017. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/8-1-2013-agregados-minerais>>. Acesso em: 03 jul. 2020.

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, p.1341-1349, 2010.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

LIMA FILHO, O. F. **História e uso do silicato de sódio na agricultura**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2009. 112 p.

LOBO, B. S. **A influência da substituição parcial do metacaulim por cinza de casca de arroz em argamassas geopoliméricas**. 2017. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2017.

KWASNY, J.; AIKEN, T.; SOUTSOS, M. N.; MCINTOSH, J. A.; CLELAND, D. J. Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. **Construction And Building Materials**, v. 166, p.537-553, mar. 2018.

METACAULIM DO BRASIL. Metacaulim HP ultra. Disponível em: <<http://www.metacaulim.com.br/impermeabilizantes-metacaulim-hp-ultra.html>>. Acesso em 12 de julho de 2021.

MING, L. Y., YONG, H. C., BAKRI, M. M., HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595–629, 2016.

MOHAN, A.; MINI, K. M. Strength and durability studies of SCC incorporating silica fume and ultra fine GGBS. **Construction And Building Materials**, v. 171, p.919-928, maio 2018.

MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. **Técnicas alternativas para modificação do caulim**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, v. 8, 50 p., 2003.

MORETTI, J. P. **Incorporação de resíduos agroindustriais em matrizes cimentícias**. 2018, 180 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5696-5704, mai. 2015.

NETTO, R. M. **Materiais pozolânicos**. 2006. 149 f. Monografia (Especialização em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

NICOLINI, L. B. **Avaliação da durabilidade e aplicabilidade de argamassa geopolimérica à base de metacaulim em reparos de elementos de concreto armado**. 2021, 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2021.

NIMWINYA, E; ARJHARN, W; HORPIBULSUK, S; PHOO-NGERNKHAM, T; POOWANCUM, A. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash Geopolymer. **Journal Of Cleaner Production**, v. 119, p.128-134, 2016.

NITA, C. **Utilização de pozolonas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. 2006, 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

NOVAIS, R. M., CARVALHEIRAS, J., SENFF, L., SEABRA, M. P., PULLAR, R. C., LABRINCHA, J.A. In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic polymer mortars containing green liquor dregs. **Journal Of Cleaner Production**, v. 220, p. 630-641, 2019.

NURUDDIN, M. F.; QAZI, S.; SHAFIQ, N.; KUSBIANTORO, A. Polymeric concrete: complete elimination of cement for sustainable futures. In: ICSBI 2010 KL CONFERENCE, 2010.

OGLIARI, P. J.; PACHECO, J. A. **Análise estatística usando o Statistica 6.0**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

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

PASUPATHY, K.; BERNDT, M.; CASTEL, A.; SANJAYAN, J.; PATHMANATHA R.

Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. **Construction And Building Materials**, v. 125, p. 661-669, out. 2016.

PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal, 2004.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. GEO-POL, GEOPOLYMER SYSTEM. Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2006.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 345 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

RAMOS, G. A. **Cimento geopolimérico contendo resíduo do polimento de placas cerâmicas**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

RAO, K., PRANAV, D., ANUSHA, P. Stabilization of expansive soil with rice husk ash, lime and gypsum: an experimental study. **International Journal of Engineering Science and Technology**, Índia, v. 3, p. 8076-8085, 2011.

ROCHA, G. G. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROCHA, T. S. **Argamassas geopoliméricas com diferentes ativadores alcalinos e seus comportamentos frente à elevação da temperatura**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.

ROSSETTO, M. **Desenvolvimento de geopolímeros com a incorporação do lodo de Estações de Tratamento de Água**. 2017. 65f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2017.

SÁ RIBEIRO, M. G.; SÁ RIBEIRO, M.G.; KEANE, P.F.; SARDELA, M.R.; KRIVEN, W.M.; SÁ RIBEIRO, R.A. Acid resistance of metakaolin-based, bamboo fiber geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 302, p.124194, jul. 2021.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 288 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHWITZKY JUNIOR, V. **Desenvolvimento de argamassas geopoliméricas a partir do uso de pó de lâmpada fluorescente e pó de alumínio**. 2017. 63 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2017

SEVERO C. G. S., COSTA D. L., BEZERRA I. M. T., MENEZES R. R., G. A. NEVES. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n.2, p. 55-67, ISSN 1809-8797, 2013.

SILTROZ. Disponível em: <<http://www.siltroz.com>>. Acesso em 17 de julho de 2021.

SILVA, A. M. **Síntese de materiais geopoliméricos utilizados na separação de emulsões óleo/água**. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

SILVA, S. P. **Balanco mineral brasileiro 2001: caulim**. Departamento Nacional de Produção Mineral – Ministério de Minas e Energia, 2001. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-caulim>>. Acesso em: 17 jun. 2020.

SIQUEIRA, J. R., PEREIRA, F. S. C. Ensaio de carbonatação nos pilares do centro universitário do Rio Grande do Norte – UNI-RN. **Revista UNI-RN**, Natal, v. 19, n. 2, p. 78-94, jul./dez. 2019.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V; ROY, D. **Alkali-activated cements and concretes**. London and New York: Taylor&Francis Group, 2006.

SORE, S. O.; MESSAN, A.; PRUD'HOMME, E.; ESCADEILLAS, G.; TSOBNANG, F. 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, jul., 2016.

SOUZA, C. A.; LIRA, M. A.; FERREIRA, L. R. C. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. **Revista Ceres**, v.59, n. 3, p. 350-354, jun. 2012.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L., CASTALDELLI, V., MARTINEZ, L. S., BALBUENA, J. M. M, BERNABEU, J. J. P., ROSADO, M. V. B. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). **Materials Letters**, v. 80, p. 50-52, 2012.

TORGAL, F. P.; CASTRO-GOMES, J. P.; JALALI, S. Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: considerações econômicas sobre as implicações do mercado do carbono no custo dos betões. In CONFERÊNCIA ENGENHARIA 2005 – INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO, Covilhã, 2005.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland? **Revista INGENIUM**, n. 116, p. 66-68, nov./dez. 2009.

VALVERDE, F. M. **Agregados para construção civil**. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Agência Nacional de Mineração, 2015. Disponível em <

<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-agregados-para-construcao-civil/view>>. Acesso em: 03 jul. 2020.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

WALLAH, S.E.; RANGAN, B.V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long term properties**. Faculty of Engineering Curtin University of Technology. Perth, Austrália, 107 p., 2006.

ZHENG, G.; CUI, X.; ZHANG, W.; TONG, Z. Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization. **Journal Mater Sci**, v. 44, p. 3991-3996, 2009.