



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
CIVIL – PPGEC



ANDREZA FRARE

**USO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ EM  
CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS COMO FONTE ALTERNATIVA DE SÍLICA**

**DISSERTAÇÃO**

**PATO BRANCO – PR**

**2018**

ANDREZA FRARE

**USO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ EM  
CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS COMO FONTE ALTERNATIVA DE SÍLICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Civil”

Professora Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. CAROLINE ANGULSKI DA LUZ.

Pato Branco, 2018.

F896u Frare, Andreza.  
    Usu da cinza de casca de arroz em cimentos álcali-ativados como fonte alternativa de sílica / Andreza Frare . -- 2018.  
    69 f. : il. ; 30 cm.

    Orientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz  
    Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Pato Branco, PR, 2018.  
    Bibliografia: f. 58-67.

    1. Resíduos agrícolas. 2. Sílica. 3. Altos-fornos. I. Luz, Caroline Angulski da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 620.1

Ficha Catalográfica elaborada por  
Rosana Silva CRB 9/1745  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 28**

### **Título da Dissertação**

**"UTILIZAÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ NA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO  
ÁLCALI ATIVADO"**

### **Autora**

**Andreza Frare**

Esta dissertação foi apresentada às 10h do dia 20 de dezembro de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL– Linha de pesquisa em Análise de Estruturas, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

*Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz*

UTFPR/PB  
Presidente

*Prof. Dr. Prof. Dr. Joé Ilo Pereira Filho*

UTFPR/PB  
Examinador

*Prof. Dr. Fernando Pelisser*

UFSC/SC  
Examinador

Visto da Coordenação

**Prof. Dr. Ney Lyzandro Tabalipa**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
**Engenharia Civil- PPGEC**

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGEC**

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Levi e Lorena,  
ao meu irmão Thiago e a  
minha avó Sibonei.*

## AGRADECIMENTOS

Não seria possível terminar esse trabalho sem a ajuda de amigos, assim agradeço:

A minha Orientadora, Professora Dr<sup>a</sup>. Caroline Angulski da Luz, pelos anos de convívio, pelos conselhos, pela paciência, pela cobrança e por me orientar nesse trabalho.

A técnica do laboratório de materiais de construção Claudia e aos estagiários Karolyne, Igor e Juneor, pela ajuda.

Aos alunos de Iniciação científica Mariana e Paulo, pela parceria durante o trabalho.

Aos meus amigos e colegas Jefferson, Guilherme, Elisandro, Priscila, Taiara, Geciele, Camila, Keila, Paola e Darlan, pelos momentos compartilhados.

A professora Dr<sup>a</sup>. Janaina e ao professor Dr. José Ilo pelos conselhos e ajuda.

Por fim agradeço aos meus pais Levi e Lorena, pela confiança, pelos conselhos, por me ajudarem sempre que precisei, por me manterem motivada e focada. Ao meu irmão Thiago que sempre esteve comigo e a minha avó Sibonei, por todo amor.

## Epígrafe

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

*Albert Einstein*

## RESUMO

FRARE, A. Uso da cinza de casca de arroz em cimentos álcali-ativados como fonte alternativa de sílica. 2018. 69f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

A casca de arroz é um resíduo agrícola proveniente do beneficiamento do grão, com produção mundial de 120 milhões de toneladas por ano. É utilizada na produção de energia para secagem, gerando assim a cinza da casca de arroz (CCA), um resíduo poluidor comumente descartada de forma inadequada. A utilização de CCA como fonte de sílica em cimentos vem sendo estudada, a fim de melhorar as propriedades do mesmo e diminuir os impactos ambientais da indústria cimenteira. Dessa forma, esta pesquisa visa incorporar esse resíduo da casca de arroz como fonte de sílica em cimentos álcali-ativados. Os cimentos álcali-ativados são compostos basicamente por subprodutos da industriais tais como cinza volante, escória de alto forno e metacaullim e veem ganhando espaço por apresentar uma boa pegada ambiental. Dessa forma utilizou-se duas escórias de composições químicas distintas, juntamente com CCA e Metacaullim, ativados com NaOH, com o objetivo de analisar a influência das relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  no desenvolvimento de resistência mecânica e compostos hidratados do CAT. Composições com relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  próximas a 1, obtiveram resistências mecânicas melhores, em torno de 35 – 40 MPa aos 28 dias. Já a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  não apresentou influência nos resultados. Análises de difração por raios-X e análise térmica (TG e DTG) apresentaram a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidrotalcita como compostos hidratados. O calor de hidratação das pastas que continham CCA foram menores que os CAT's compostos apenas por escória. Constata-se assim que a CCA pode ser utilizada no CAT a fim de obter melhores resultados sendo que a composição química dos materiais empregados influencia no desempenho.

**Palavras-chave:** Cimento álcali ativado, Escória de alto-forno, Cinza da casca de arroz,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ .



## ABSTRACT

FRARE, A. Use of rice husk ash in alkali-activated cements as an alternative source of silica. 2018. 69f. Dissertation. Postgraduate Program in Civil Engineering, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2018.

Rice bark is an agricultural residue from the processing of the grain. With a global production of 120 million tons per year, it is used in the production of energy for drying, thus generating rice husk ash (RHA), a pollutant residue that is commonly discarded inappropriately. The use of RHA as a source of silica in cements has been studied in order to improve its properties and reduce the environmental impacts of the cement industry. Thus, this research aims to incorporate the RHA of the rice husk as a source of silica in activated alkali cements. Activated alkali cements are basically composed of industrial by-products such as fly ash, blast furnace slag and slag and are gaining space by presenting a reduced environmental footprint. In order to analyze the influence of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratios on the development of mechanical strength and hydrated compounds of the AAC, two different chemical composition slags were used together with RHA and Metacaullim, activated with NaOH. Compositions with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio close to 1, obtained better mechanical resistance, around 35-40 MPa at 28 days. The  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio did not influence the results. X-ray diffraction and thermal analysis presented the formation of hydrated calcium silicate (C-S-H) and hydrotalcite as hydrated compounds. The heat of hydration of the pastes containing RHA were smaller than the AAC composed only of slag. It can be seen that the RHA can be used in the AAC in order to obtain better results and that the chemical composition of the materials used influences the performance.

**Keywords:** Activated alkali cement, blast furnace slag, rice husk ash,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ .

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Micografia da Hidrotalcita (HT).....	26
<b>Figura 2</b> - Influência da quantidade $Al_2O_3$ na hidratação da escória utilizando NaOH (a) em idades precoces (b) até 5 dias, utilizando WG (c) em idades precoces e (d) até 5 dias.....	27
<b>Figura 3</b> - Cinética da reação das escórias. ....	28
<b>Figura 4</b> - Resistência a compressão do CAT com diversas quantidades de ativador e sob cura úmida e imersa. ....	29
<b>Figura 5</b> – Análise de DTA e TGA das amostras de CAA e CP. ....	33
<b>Figura 6</b> – Microscopia de Varredura Eletrônica. (a) CP e (b) CAA. ....	33
<b>Figura 7</b> – Difrátograma das amostras de CAA e CP. (Q-Quartzo, P-Portlandita, C- Calcita).....	34
<b>Figura 8</b> – Diagrama procedimento experimental.....	37
<b>Figura 9</b> – (A) Escória de fornos à coque (B) Escória de fornos a carvão vegetal ..	38
<b>Figura 10</b> – Moinho de bolas .....	38
<b>Figura 11</b> – Metacaullim (MK) .....	39
<b>Figura 12</b> – Cinza da casca de arroz (CCA).....	39
<b>Figura 13</b> – Granulometria a laser dos materiais.....	41
<b>Figura 14</b> – Difrátogramas de raios X dos materiais CCA – Cinza da casca de arroz, MK – Metacaullim, Escória A e B. H – Hematita ( $Fe_2O_3$ ), C – Caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), M – Muscovita, Q – Quartzo ( $SiO_2$ ). ....	42
<b>Figura 15</b> – Corpos de prova do CAT_A_0,97, para a realização do ensaio de compressão.....	44
<b>Figura 16</b> – Calorimetria dos CAT's com relação $CaO/SiO_2$ 0,49 e 0,97 para a escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B aos 7 dias. ....	47
<b>Figura 17</b> – Difração de raio-X (DRX) dos CAT's com relação $CaO/SiO_2$ 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7 e 28 dias. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.....	48
<b>Figura 18</b> – Análise térmica (TG e DTG) dos CAT's com relação $CaO/SiO_2$ 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7 e 28 dias. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.....	50

<b>Figura 19</b> – Microscopia de varredura eletrônica (MEV) dos CAT's A com relação CaO/SiO <sub>2</sub> 0,49 e 0,97, aos 28 dias. (a) CAT_A_0,97 (b) CAT_A_0,49. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.....	52
<b>Figura 20</b> – Microscopia de varredura eletrônica (MEV) dos CAT's B com relação CaO/SiO <sub>2</sub> 0,70, 0,90 e 1,37, aos 28 dias. (a)(b) CAT_B_1,37 (c) CAT_B_0,70 (d) CAT_B_0,90. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita. ....	53
<b>Figura 21</b> – EDS da micrografia dos CAT's aos 28 dias. (a) CAT_A, (b) CAT_B, (c) CAT_B_0,70 e (d) CAT_B_0,90.....	54
<b>Figura 22</b> - Resistência à compressão dos CAT's com relação CaO/SiO <sub>2</sub> 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7, 28 e 91 dias .....	55
<b>Figura 23</b> - Resistência à compressão dos CAT's, com escória A e B em relação SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CaO/SiO <sub>2</sub> , aos 28 dias. ....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Resumo de trabalhos utilizando CCA em geopolímeros e CAT's de escória.....	35
<b>Tabela 2</b> – Caracterização química e física dos materiais.....	40
<b>Tabela 3</b> – Tamanho das Partículas retidas .....	41
<b>Tabela 4</b> – Composições utilizados para a confecção das pastas.....	43
<b>Tabela 5</b> – EDS da micrografia da pasta (a)CAT_A, (b)CAT_B, (c) CAT_B_0,7 e (d) CAT_B_0,9.....	54
<b>Tabela 6</b> – Resistência à compressão para o CAT_A_0,97 .....	69
<b>Tabela 7-</b> Resistência à compressão para o CAT_A_0,49 .....	69
<b>Tabela 8</b> - Resistência à compressão para o CAT_B_1,37 .....	69
<b>Tabela 9</b> - Resistência à compressão para o CAT_B_0,70 .....	69
<b>Tabela 10</b> - Resistência à compressão para o CAT_B_0,90 .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

Gt - Gigatoneladas

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

EIA - Agência Internacional de Energia

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono

IPCC -Intergovernmental Panel on Climate Change

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

CaCO<sub>3</sub> - Calcita

CAT - Cimento Álcali Ativado

SiO<sub>2</sub> - Sílica

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alumina

CaO - Óxido de Cálcio

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

Na - Sódio

K - Potássio

MgO - Óxido de Magnésio

CaO/SiO<sub>2</sub> - Índice de Basicidade e hidraulicidade

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

CCA - Cinza de Casca de Arroz

NaOH - Hidróxido de Sódio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carbonato de Sódio

Na<sub>2</sub>O.nSiO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O - Silicato de sódio

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Sulfato de Sódio

C-A-S-H - Aluminossilicato de Cálcio Hidratado

Al - Alumínio

N-A-S-H - Aluminossilicatos de Sódio Hidratado

CAC - Cimento Aluminossilicato de Cálcio

Ca - Cálcio

KOH - Hidróxido de Potássio

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - Sulfato de sódio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carbonato de Sódio

NaPO<sub>4</sub> - Fosfato Trisódico

A/C - Relação água/cimento

WG - Water Glass  
Mpa - Mega pascal  
CP - Cimento Portland  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - Silicato de sódio  
MK - Mateacaulim  
CAA - Cimento Aluminossilicato Alcalino  
TGA - Termogravimetria  
DTA - Derivada Termogravimétrica  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Hidróxido de Cálcio  
DRX - Difração por Raio - X  
 $\text{m}^2$  - metro quadrado  
kg - Quilograma  
H - Hematita  
C - Caulinita  
M - Muscovita  
Q - Quartzo  
NBR - Norma Brasileira  
TG - Termogravimetria  
DTG - Derivada Termogravimétrica  
MEV - Microscopia de Varredura Eletrônica  
HT - Hidrotalcita  
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1 Cimentos Álcali-ativados .....	21
2.1.1 Cimento álcali-ativado à base de Cimento Portland.....	22
2.1.2 Cimentos álcali-ativado à base de pozolana (geopolímeros) .....	22
2.1.3 Cimentos álcali ativado à base de cal com adição de pozolana .....	23
2.1.4 Cimento álcali ativado à base de aluminosilicato .....	23
2.1.5 Cimento álcali ativado à base de escória .....	24
2.1.5.1 Influência da composição química da escória em cimentos álcali-ativados .	24
2.1.5.2 Ativador Alcalino.....	27
2.2 Cinza da casca de arroz (CCA).....	29
2.3 Estudos utilizando CCA em cimentos álcali-ativados.....	31
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
3.1 Materiais.....	37
3.1.1 Origem e preparação dos materiais .....	37
3.1.2 Caracterização dos materiais .....	40
3.1.3 Ativador Alcalino.....	42
3.2 Métodos....	42
3.2.1 Definição das composições .....	42
3.2.2 Preparação das pastas .....	43
3.2.3 Caracterização da pastas.....	43

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>47</b>
4.1 Calorimetria .....	47
4.2 Difractometria de raios – X.....	48
4.3 Análise Termogravimétrica.....	49
4.4 Microscopia de Varredura Eletrônica .....	51
4.5 Resistência à compressão .....	55
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>59</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>69</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira é um dos setores mais importantes da construção civil, sendo o cimento o material de construção mais consumido do mundo, o de maior custo econômico e ambiental. Estima-se que esse consumo per capita alcance 353 kg/ano (SNIC, 2013). Além disso, consome-se 25 Gt de concreto por ano, o que corresponde a 3,8t por habitante ao ano no mundo (EIA, 2009).

Dados do Intergovernmental Panel of Climate Change (2014), indicam que a indústria cimenteira é responsável por 5% das emissões mundiais de CO<sub>2</sub> e para cada tonelada de cimento produzida cerca de uma tonelada de dióxido de carbono é lançado na atmosfera (MILLER, HORVATH e MONTEIRO, 2016). (IPCC, 2014).

Visando à diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>, a Agência Internacional de Energia (EIA, 2009), propôs que alternativas fossem tomadas, como utilização de fontes de energia alternativa, maior eficiência produtiva e substituição do clínquer por materiais com propriedades aglomerantes. Assim, estudos envolvendo elevados teores de substituição de clínquer por resíduos industriais, bem como produção de cimentos de baixo impacto ambiental, vem tomando espaço. Nesse contexto surgem os cimentos sulfoaluminato de cálcio, supersulfatados, cimentos livres de clínquer, como os álcali-ativados (CAT) e geopolímeros (JUENGER, *et al.*, 2011; LANGARO, *et al.*, 2017).

Os cimentos álcali-ativados (CAT's) utilizam basicamente subprodutos ou resíduos industriais para sua composição, tais como a cinza volante, escória de alto forno e matecaullim. Esses materiais são ricos em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sílica (SiO<sub>2</sub>), e óxido de cálcio (CaO) que quando ativados por uma solução alcalina, reagem entre si e formam como produto principal da reação de hidratação o gel C-S-H (JUENGER, WINNEFELD, *et al.*, 2011). Já os geopolímeros, classificam-se como um subgrupo dos CAT's, por formarem sistemas alcalinos ricos em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provenientes de matérias como cinzas, metacaullins e argilas. Esse sistema quando ativado desenvolve como produto da reação aluminossilicatos hidratado (N-A-S-H) (ALONSO e PALOMO, 2001) (SHI, *et al.* 2011).

Além do baixo impacto ambiental, os CAT's apresentam outras vantagens quando comparados com o cimento Portland, como maiores resistências à compressão e baixo calor de hidratação. Porém essas características podem ser

afetadas dependendo da composição química das matérias primas empregadas, das condições de cura e finura do material (PUERTAS *et al.*, 2003).

Estudos avaliando diferentes composições químicas das escórias na produção de CAT, constataram que maiores teores de MgO em sua composição resultam em maiores resistência à compressão e formação de hidrotalcita. Já matérias-primas com maior concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram menor calor de hidratação, sem influência na resistência, além de apresentar maiores teores de Al no gel C-S-H (BEN HAHA, *et al.* 2011; BEN HAHA, *et al.* 2012).

Autores como Nazari *et al.* (2011), Kusbiantoro *et al.* (2012), Hwang e Huynh, (2015), Sturm *et al.* (2016), Nimwinya *et al.* (2016), Sore *et al.* (2016), têm estudado a cimentos álcali-ativados à base de outras pozolanas e a utilização cinza de casca de arroz(CCA) em sua composição.

A casca de arroz é um material abundante, rica em sílica (SiO<sub>2</sub>), é proveniente do beneficiamento do grão e de poucas aplicações, tornando-se assim um problema ambiental (CHANDRASEKHAR, *et al.*, 2003).

Estima-se que a produção mundial de arroz é de 600 milhões de toneladas, sendo que que dessas 20% é casca, totalizando 120 milhões de toneladas por ano (TASHIMA, *et al.*, 2011). Dados de 2017, apontam uma produção nacional de cerca de 12,4 milhões de toneladas de arroz em casca, sendo o Brasil considerado um dos maiores produtores de arroz do mundo e a região sul responsável pela maior parte da produção (IBGE, 2017).

A maior parte da casca de arroz é utilizada ainda na parboilização do grão, devido ao grande calor calorífico é destinado a produção de energia para a secagem. Porém esse processo resulta em grande quantidade de cinza, um resíduo poluidor sem destinação específica, comumente descartada de forma inadequada. Dessa forma a construção civil, vem buscando meios de empregar esse resíduo como material pozolânico na produção de concretos e argamassas (THOMAS, 2018).

A utilização da cinza de casca de arroz (CCA) como sílica amorfa em adições em cimentos vem sendo estudada desde 1960 quando surgiram as primeiras patentes (PITT, 1976; MEHTA, 1978; SALAZARCARRNO, *et al.*, 2015). Os primeiros registros de estudos realizados com cinzas foram de Mehta, que obteve uma patente em 1973, seu estudo foi relacionado com a reatividade pozolânica da

cinza. Em 1976, outra patente obtida por Pitt, estava relacionada à forma de combustão da casca de arroz. Desde então outros estudos seguiram-se.

A utilização de CCA, acrescentada ao concreto em substituição ao cimento Portland, em até 15%, pode melhorar a resistência à compressão. Melhorias nas propriedades do concreto com utilização de cinza de casca de arroz também já foram estudadas, como é o caso da trabalhabilidade (GANESAN, *et al.* 2008) (SAFIUDDIN, *et al.* 2010) (VAN TUAN, YE, *et al.*, 2011). Por ser um material extremamente fino, exige um maior consumo de água e apresenta elevada coesão (THOMAS, 2018). Além disso, a CCA, se introduz entre os grãos de cimento e modifica a microestrutura do sistema, reduzindo espaços livres para água e conseqüentemente diminuindo a retração por secagem (SARASWATHY e SONG, 2007).

No que diz respeito aos cimentos de baixo impacto ambiental, a CCA, vem sendo incorporada nas pesquisas envolvendo geopolímeros. Onde bons resultados podem ser obtidos, porém, tem-se a necessidade de grandes quantidades de ativador alcalino e cura térmica em altas temperaturas (60<sup>o</sup> C a 90<sup>o</sup> C). Os autores também verificaram a influência da relação entre sílica e alumina (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (2,0 à 5,0), a qual, quando combinada com adequadas condições de cura térmica, melhora a resistência à compressão dos geopolímeros, formando uma estrutura mais densa e homogênea (KUSBIANTORO, *et al.*, 2012; NAZARI, BAGHERI e RIAHI, 2011; NIMWINYA, *et al.*, 2016).

A CCA, rica em sílica, juntamente com óxido de cálcio presente nas pozolanas, são componentes básicos para que ocorra a reação, da qual forma-se o composto C-S-H responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos (SALAZAR-CARRENO, *et al.* 2015). Estudos analisando a relação entre esses componentes na composição dos CAT's, referen-se somente a caracterização das ecórias quanto ao grau de hidraulicidade e basicidade (PAL, MUKHERJEE e PATHAK, 2003). Assim, a cinza da casca de arroz surge como fonte alternativa de sílica em adições de cimentos tradicionais e CAT's, em vista da melhoria das propriedades mecânicas dessas materias (SALAZAR-CARRENO, *et al.* 2015).

Assim, a CCA por apresentar resultados satisfatórios na utilização em concretos e cimentos convencionais, sua utilização em CAT's, pode tornar-se viável juntamente com outros materiais.

Dessa forma, este trabalho propõe desenvolver um CAT a partir de escória de alto forno, metacaulim e cinza de casca de arroz como precursores, com reduzido impacto ambiental, propriedades mecânicas e microestruturais satisfatórias.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Utilização da cinza de casca de arroz, como fonte de sílica em cimentos álcali-ativados à base de escória de alto forno.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a adequabilidade da cinza de casca de arroz como fonte de  $\text{SiO}_2$  em CAT's;
- Avaliar a influência da relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  nas propriedades mecânicas e microestruturais dos CAT's;
- Relacionar as características de microestrutura com a resistência mecânica dos CAT's.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cimentos Álcali-ativados

Os cimentos álcali-ativados vêm sendo estudados desde 1940 quando, quando Purdon observou bons resultados de resistência mecânica utilizando escória de alto forno ativada por soluções alcalinas (PACHECO-TORGAL, *et al.*, 2008; JUENGER, *et al.*, 2011). Em 1959, comparou-se a base das antigas construções do Egito e de Roma com minerais e rochas como as micas, zeólitos e feldspato e propôs uma teoria do “solo-cimento”, pois sua composição química apresentava silicato de cálcio hidratado (C-S-H), similar ao cimento Portland (PINTO, 2006; DUXTON, 2007; PACHECO-TORGAL, *et al.*, 2008).

Devido à alta resistência apresentada e o baixo impacto ambiental o cimento álcali ativado tem ganhado importância no cenário mundial. Composto basicamente por resíduos industriais tais como cinza volante, escória de alto forno e metacaullim ativados por uma solução alcalina, formando como produto principal de hidratação o C-S-H e N-A-S-H (JUENGER, *et al.*, 2011).

Já ativadores costumam ser álcalis cáusticos ou sais alcalinos, sendo o NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O.nSiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os produtos químicos mais econômicos e de maior disponibilidade no mercado (JUENGER, *et al.*, 2011).

A formação de produtos das reações depende da natureza do precursor e do ativador alcalino (DUXSON e ROVIS, 2008; PROVIS, 2009).

A utilização de materiais com diferentes teores de cálcio, como cinzas volantes, para obter uma mistura dos produtos formados (C-S-H e C-A-S-H), pode ser uma alternativa para tirar proveito de propriedades benéficas de cada um (VAN DEVENTER, *et al.*, 2010; DUXSON e PROVIS, 2008).

De acordo com seus componentes os CAT's podem ser classificados em cinco categorias, que serão detalhadas a seguir (SHI *et al.*, 2012).

- Cimento álcali-ativado à base de cimento Portland;
- Cimentos álcali-ativado à base de pozolana;
- Cimentos álcali-ativado à base de cal-pozolana/escória;
- Cimentos álcali-ativado à base de aluminato de cálcio;
- Cimentos álcali-ativado à base de escória.

### 2.1.1 Cimento álcali-ativado à base de Cimento Portland

Esse tipo de mistura consiste na utilização de subprodutos como escória de alto forno e cinzas volantes com menos de 30% de cimento Portland ou clínquer, ativados por uma solução alcalina. Nesse caso a perda de resistência mecânica pela incorporação de outros materiais é compensada pela inclusão do ativador alcalino (SHI, FERNÁNDEZ JIMÉNEZ e PALOMO, 2011).

O principal produto de hidratação do cimento é o gel N-A-S-H, porém quando adicionados ativadores alcalinos surge uma mistura dos géis N-A-S-H e C-S-H (SHI, *et al.*, 2012). A formação desses compostos hidratados são dependentes do tipo de subproduto industrial ou aluminossilicato utilizado (PUERTAS, PALACIOS e VÁZQUEZ, 2006).

Em geral a utilização desses materiais diminuem as resistências iniciais dos concretos, porém pesquisas indicam que a ativação desses cimentos com adições podem melhorar as propriedades mecânicas desses sistemas, principalmente nas idades iniciais (SHI, *et al.*, 2012). Além de apresentar baixo calor de hidratação e boa durabilidade (PALOMO, MALTSEVA, *et al.*, 2013).

### 2.1.2 Cimentos álcali-ativado à base de pozolana (geopolímeros)

Materiais com cinzas, metacaulins e argilas são os precursores geralmente de sistemas de materiais alcalinos ( $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ), composto basicamente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando ativados por soluções alcalinas formam metais alcalinos solúveis e sistemas de aluminossilicatos amorfo desenvolvendo elevada resistência mecânica (ALONSO e PALOMO, 2001; SHI, *et al.* 2011).

A reação de formação de um geopolímero ocorre a partir da dissolução de aluminossilicatos, ou seja, a quebra das ligações através da alta quantidade de ativador. Essa reação proporciona um equilíbrio do sistema e posteriormente formará ligações em forma de rede tridimensional de aluminossilicatos alcalino hidratado (N-A-S-H), liberando água consumida durante a dissolução (DAVIDOVITS, 2005; DUXSON, *et al.*, 2007; DUXSON, 2006; SHARP, *et al.* 2010).

A descoberta desse tipo de cimento se deu em 1950 quando Glukhovsky, desenvolveu ligantes hidráulicos a partir de argilas como o metacaulim em estado natural ou queimado. Surgindo assim, os zeólitos, a princípio esse material foi chamado de solo-cimento. Mais tarde o mesmo foi batizado como geocimentos por apresentarem estruturas semelhantes aos ligantes com formação geológicas que ocorriam na natureza. Os mesmos ainda, foram nomeados por Davidovits por geopolímeros por possuir estrutura polimérica (SHI, *et al.*, 2012).

### 2.1.3 Cimentos álcali ativado à base de cal com adição de pozolana

Esse tipo de cimento é constituído basicamente por cal e um material pozolânico, a base de alumina, ativado. Considerado um material de baixo custo tem ganhado espaço nas pesquisas (SHI, *et al.*, 2012). O principal produto da reação de hidratação é o gel C-A-H e uma mistura dos géis C-S-H e N-A-S-H em ambientes altamente alcalino (SHI, *et al.*, 2012).

As principais características desse tipo de cimento são: ativação por hidróxidos alcalinos e sulfatos alcalinos, não apresentam resistência suficiente para usos estruturais (SHI, *et al.*, 2012).

### 2.1.4 Cimento álcali ativado à base de aluminossilicato

Esse tipo de cimento consiste em aluminossilicatos ativados por cimento aluminossilicato de cálcio (CAC). Porém para ser considerado esse tipo de cimento os materiais devem atender alguns critérios como, solubilidade do material alta, disponibilidade  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  alta, de modo geral teores sílica em maior quantidade do que alumina. Os principais materiais utilizados na produção desse tipo de cimento são as pozolanas ativadas, metacaulim e cinzas volantes, fontes de Ca, Al e  $SiO_2$  respectivamente (SHI, *et al.*, 2012).

Dessa forma o Cimento Aluminato de Cálcio (CAC) forma um composto intermediário metaestável, onde o Al e Ca compõem os géis de aluminossilicatos de sódio hidratado (N-A-S-H) como produto primário obtido a partir de materiais aluminossilicatos ativados por álcalis (SHI, *et al.*, 2012).

Dessa forma estudos têm-se a busca por utilizar cimento aluminato de cálcio (CAC) como fonte de alumina na álcali-ativação de aluminossilicatos (FERNANDEZ-CARRASCO, *et al.* 2007) (FERNANDEZ-JIMENEZ, *et al.* 2007). Para essa reação ocorrer faz-se necessário que a quantidade de CAC seja menor que 30% sendo o Al responsável pela ativação de materiais com baixa quantidade de alumina e grande quantidade sílica reativa (SHI, *et al.*, 2012).

#### 2.1.5 Cimento álcali ativado à base de escória

Esse tipo de cimento é composto geralmente por escória de alto forno, e tem sido estudado por Glukhovsky, (2006), mostrando que essa mistura pode desenvolver boa durabilidade e melhores resistências mecânicas. Isso ocorre por que quando ativado a mistura das matérias primas formam um composto rico em cálcio e outro produto final em gel C-S-H, na fase amorfa ou cristalina (ALONSO e PALOMO, 2001; SHI *et al.* 2011).

Dependendo da composição química dos materiais a serem empregados na produção do cimento álcali-ativado ou seja, da quantidade de cálcio presente para a reação e dos efeitos sofridos em relação à quantidade e alcalinidade do ativador pode-se verificar a influência no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento álcali-ativado. Escórias com maior quantidade de cálcio, apresentam-se mais adequadas para a formação de C-S-H. Além disso os CAT's sofrem influência do ambiente externo, como a temperatura e o tipo de cura e em comparação com os geopolímeros apresenta uma liberação de calor mais elevada (GRUSKOVNJAK, *et al.*, 2006; BUCHWALD e KAPS, 2007; YIP, *et al.*, 2008a; YIP, *et al.*, 2008b; JUENGER, *et al.*, 2011).

##### 2.1.5.1 Influência da composição química da escória em cimentos álcali-ativados

A escória de alto forno apresenta composição química semelhante ao Cimento Portland, porém a quantidade de elementos presentes pode influenciar a atividade hidráulica da matéria prima e conseqüentemente interferir no desenvolvimento de resistência mecânica (GRUSKOVNJAK, *et al.*, 2006).



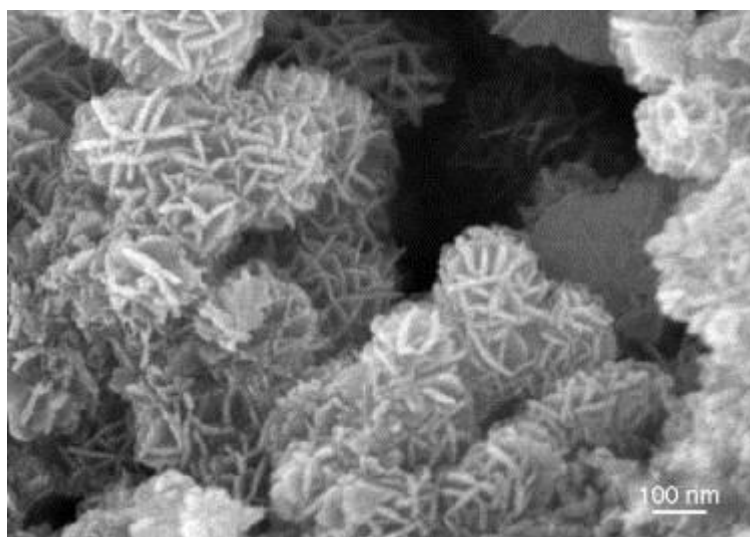
A composição química da escória pode influenciar nos índices de basicidade, definidos por Nkinamubanzi (1998) apud Pal *et al.*, (2003) como  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Quanto mais básica a escória, maior sua hidraulicidade na presença de ativadores alcalinos. Na basicidade constante, a resistência aumenta com o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e uma deficiência de CaO pode ser compensada por alumina (PAL, MUKHERJEE e PATHAK, 2003).

Frearson (1986) apud Pal *et al.*, (2003) observou que a atividade hidráulica da escória aumenta com o aumento de CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO e diminui com o aumento do teor de  $\text{SiO}_2$ , sendo que a relação  $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$  deveria exceder a 1, para a obtenção de melhores resistências à compressão. Lea (1970) apud Pal *et al.*, (2003) também relatou que a hidraulicidade da escória aumenta com a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  até um valor limite (não definido com precisão).

Em estudo realizado por Ben Haha, *et al.*, (2011 e 2012), verificou-se a influência dos teores da alumina e óxido de magnésio presente na composição química das escórias no desenvolvimento de resistência à compressão. Utilizou-se três diferentes escórias ativadas com NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (WG), num percentual de 3 a 10%, submetidas a cura em temperatura de 20°C. Em todas as amostras observou-se a formação de gel C-A-S-H e hidrotalcida como compostos hidratados. Sendo que escórias com maior teor de MgO, resultou em um aumento na velocidade de reação de hidratação nas primeiras idades e conseqüentemente melhores resultados de resistência à compressão. Já as escórias com maior quantidade alumina, o desenvolvimento de resistência nas idades iniciais foi retardado, porém não afetou significativamente nas idades finais.

Ben Haha, *et al.*, (2011), também desenvolveu estudo comparando dois ativadores em escória de composição químicas diferentes. Em todos os sistemas observou-se a formação de C-S-H e hidrotalcita. Pastas ativadas com NaOH, apresentaram estrutura mais cristalina, resulta numa resistência à compressão maior aos 7 dias, porém ainda menor do que as pastas ativadas por metassilicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (WG), além disso apresentaram uma porosidade mais grossa.

A formação de hidrotalcita se dá a partir da precipitação do MgO e Al presentes na matéria prima de cimentos ricos em pozolana e sílica, como as escória e cinzas. Esse composto hidratado apresenta forma de plaquetas bem desenvolvidas e desordenadas como pode-se observar na Figura 1 do trabalho de trabalho de Pérez-Ramirez e Abelló (2006), onde eles estudaram a decomposição térmica da hidrotalcita.



**Figura 1** – Micografia da Hidrotalcita (HT)

**Fonte:** (PÉREZ-RAMÍREZ e ABELLÓ, 2006)

Já Ya-Min, *et al.*, (2015), investigou a influência da temperatura de cura (7, 15, 20 e 30° C) no tempo de pega das pastas de escória ativadas. Os resultados mostraram que em temperaturas mais baixas a escória aumentou seu tempo de pega, sem efeito nas idades mais avançadas. Houve ainda uma diminuição dos efeitos de retração. A medida que a temperatura aumentava notou-se que a estrutura tornava-se mais compacta, menor porosidade.

Langaro *et al.*, (2017) utilizaram duas escórias de composições química diferentes e constatou que a escória  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $MgO$  e menor teor de  $CaO$ , quando ativadas com  $NaOH$ , apresentou resultado de resistência à compressão de 40MPa aos 28 dias. O que constatou-se que escórias com deficiência em  $CaO$ , possuem melhor desempenho com o aumento de alumina.

Thomas *et al.*, (2018), visando avaliar os efeitos micromecânicos em ligantes de escória ativada, utilizou de 5% a 10% de  $NaOH$  e  $Na_2O + m.SiO_2$ . Os resultados mostraram que escória ativada tanto por silicato de sódio quanto por hidróxido de sódio formaram gel, sendo que o último apresentou um produto mais denso. A resistência à compressão da escória ativada por hidróxido de sódio não foi afetada pela molaridade do ativador. Já a escória ativada por silicato de sódio apresentou aumento de resistência com o aumento de ativador.

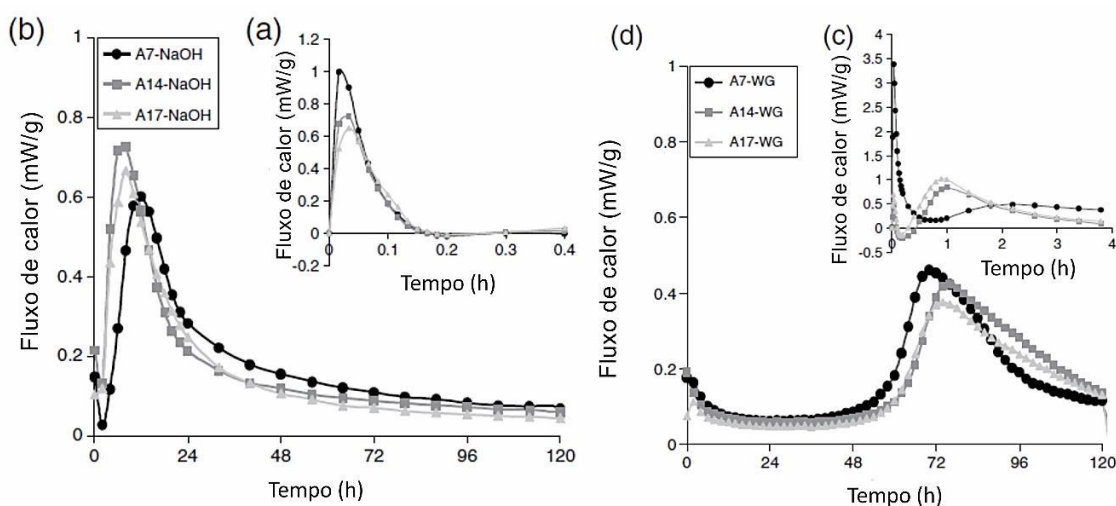
A composição química da matéria prima utilizada interfere significativamente na resistência dos CAT's. Estudos que buscam interpretar a influência do teor de

cálcio na composição dos CAT's, são raros antigos conforme Nkinamubanzi (1998) apud Pal *et al.*, (2003), onde o teor de cálcio e sílica é utilizado para definir a basicidade das escórias e Frearson (1986) apud Pal *et al.*, (2003), que utilizava a relação  $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2 > 1$  para obtenção de melhores resistências mecânicas.

### 2.1.5.2 Ativador Alcalino

Os ativadores utilizados para a produção do CAT são soluções responsáveis por elevar o pH da mistura a fim de proporcionar o início da reação de hidratação do cimento (PROVIS, 2009). Os principais tipos de ativadores utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de potássio (KOH), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), fosfato trisódico ( $\text{NaPO}_4$ ) (BEN HAHHA, *et al.*, 2012; CHEN e BROUWERS, 2007).

Na Figura 2 pode-se observar a hidratação de pastas, utilizando um calorímetro na primeira semana em temperatura de 20<sup>o</sup> C, estudadas por Ben Haha *et al.* (2012). As pastas foram confeccionadas a partir de três tipos de escória diferentes com porcentagens de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando em 7%, 14,1% e 17%, sendo nomeadas respectivamente de A7, A14 e A17, com dois tipos de ativadores alcalinos diferentes hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 3,77g/100g escória, e silicato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), na proporção de 10,0g/100g escória e relação água/cimento (a/c) de 0,4.

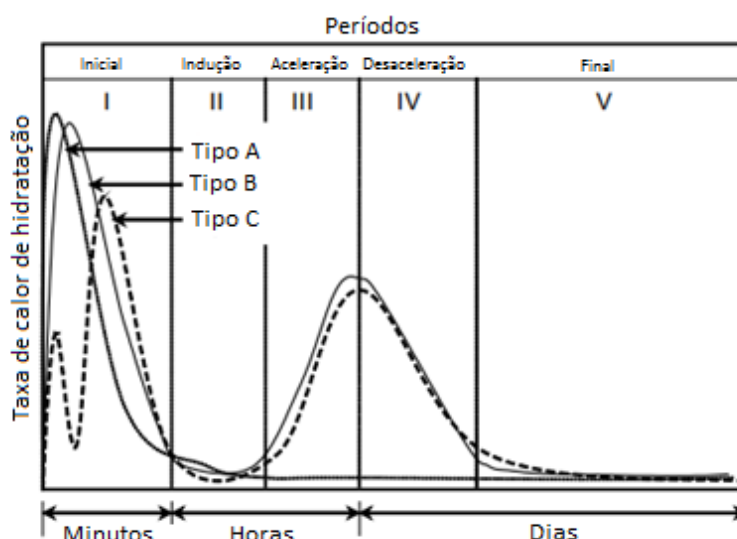


**Figura 2** - Influência da quantidade  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na hidratação da escória utilizando NaOH (a) em idades precoces (b) até 5 dias, utilizando WG (c) em idades precoces e (d) até 5 dias.

**FONTE:** Adaptado de BEN HAHHA *et al.* 2012.

Observa-se que as pastas de escórias ativadas com NaOH apresentaram um pico inicial durante o primeiro minuto de hidratação e um pico principal entre a primeira hora e 24 horas, sendo constatado que o maior teor de  $Al_2O_3$  tem uma reação mais rápida. O primeiro pico pode ser atribuído à dissolução da escória e o segundo a formação de C-S-H. Já no outro caso, observa-se o pico principal após o terceiro dia.

As análises calorimétricas apresentaram também um atraso da escória com maior teor alumina para o ativador silicato de potássio. Escórias ativadas com NaOH apresentam maiores resistência inicial quando comparadas com as ativadas com WG, porém nas idades tardias as escórias ativadas com WG desenvolve resistências mais elevadas alcançando os 40MPa aos 28dias (BEN HAHA, *et al.*,



**Figura 3** - Cinética da reação das escórias.

**FONTE:** (CHEN e BROUWERS, 2007).

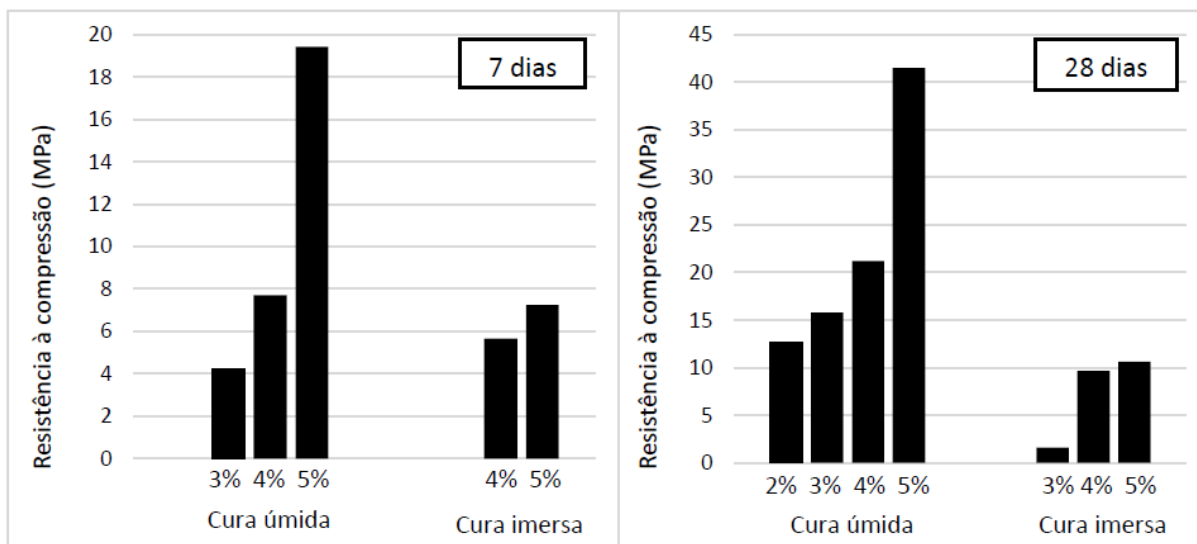
2012).

Outro estudo realizado por (SHI e DAY, 1995), observa-se a influência na hidratação das escórias pela natureza dos ativadores e a presença dos cinco estágios de hidratação semelhante ao cimento a Portland (Figura 3).

O tipo A a escória é ativada por uma solução de  $Na_2HPO_4$ , apresentando apenas um pico nos primeiros minutos, devido à dissolução da escória, no entanto a escória não endurece (SHI e DAY, 1995).

O tipo B, tem sua ativação realizada por NaOH, e apresenta uma hidratação semelhante ao do cimento Portland, com os cinco estágios bem definidos (inicial, indução, aceleração, desaceleração e final) (CHEN e BROUWERS, 2007).

Estudo realizado por Langaro (2016), indica que para diversos teores de (NaOH) como ativador para a composição do CAT, obteve-se melhores resultados com teores de 5% de ativador, como indicado na Figura 4.



**Figura 4** - Resistência a compressão do CAT com diversas quantidades de ativador e sob cura úmida e imersa.

**FONTE:** LANGARO (2016).

Já o tipo C, representa escórias ativadas com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e soluções de NaF, onde constata-se dois picos antes do período de indução e um pico no período de aceleração (SHI e DAY, 1995).

De acordo com os estudos citados o ativador que melhor se adapta a esse tipo de sistema é o NaOH, apresentando melhores resultados de resistência à compressão e semelhança no processo de hidratação com o cimento Portland. Além disso pelo estudo de Langaro (2016), constata-se que o melhor teor para esse tipo de cimento é de 5% em relação à massa de material cimentante.

## 2.2 Cinza da casca de arroz (CCA)

A cinza de casaca de arroz é um resíduo proveniente do beneficiamento do grão, composta basicamente por sílica, esse material representa cerca de 20% da casca queimada é altamente volumoso e poroso e leve (EL- AZIZ, *et al.*, 2004; HUANG, *et al.*, 2001).

As propriedades e a quantidade da sílica resultante da cinza dependem das condições que prevalecem durante a combustão da casca de arroz como, o tipo de equipamento utilizado, a temperatura de queima e o tempo (EL- AZIZ, *et al.*, 2004; HUANG, *et al.*, 2001; THOMAS, 2018).

A obtenção de CCA é através de um processo de queima controlada, sendo as temperaturas comumente utilizadas de 500-850<sup>0</sup>C (DELLA, *et al* 2002; SALAS, *et al.*, 2009; MARTÍNEZ, *et al.*, 2010; SALAZAR-CARRENO, *et al.* 2015). Temperaturas menores que essas podem não ser o suficiente para expelir o material carbonoso, produzindo assim cinzas de coloração mais escura, e temperaturas acima às especificadas podem cristalizar o material e afetar negativamente sua reatividade, porém apresentam coloração mais clara. As condições de resfriamento das cinzas também são importantes; rápido resfriamento produz os melhores resultados em relação à amorficidade do cinza (MARTÍNEZ, *et al.*, 2010).

Independentemente do processo de queima da casca de arroz, a CCA sempre apresenta elevadas quantidades de sílica em sua composição. Porém duas cinzas originárias de locais diferentes e submetidas a processos de queima iguais podem não apresentar a mesma quantidade de sílica, sendo sua composição química dependente da origem da casca (DELLA, *et al.* 2002).

A grande quantidade de sílica (SiO<sub>2</sub>) presente na composição da CCA é a principal característica para a valorização desse resíduo, sendo SiO<sub>2</sub> componente básico necessário para a reação pozolânica. Essa reação consiste da reação ácido-base entre o hidróxido de cálcio (portlandita, quando produzido a partir de hidratação de cimento Portland) e silício óxido (sílica):



A reação química produz gel de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) (SALAZAR-CARRENO, *et al.* 2015).

A CCA pode ser classificadas de acordo com sua pozolanicidade. As cinzas altamente reativas: que são as cinzas obtidas a partir de um processo de queima controlado, e constituída de sílica com estrutura amorfa, e as pozolanas pouco reativas: que apresentam estrutura cristalina, decorrente de um processo de queima em campo (ROSELLÓ, *et al.*, 2017).

Segundo Roselló *et al.* (2016), a pozolanicidade é um fator complexo, pois depende da composição química da finura e da relação entre elas para reagir como o hidróxido de cálcio na presença de água e formar silicatos estáveis.

Assim como outras pozolanas, a CCA, quando adicionada ao cimento, reagem com o hidróxido de cálcio, gerando uma pasta menos heterogênea, mais compacta, de maior resistência e com baixo calor de hidratação, modificando assim a microestrutura do sistema. Além disso, a CCA, se introduz entre os grãos de cimento, devido a sua finura, reduzindo os espaços livres para a água, dificultando a orientação dos cristais de hidróxido de cálcio (SARASWATHY e SONG, 2007).

### 2.3 Estudos utilizando CCA em cimentos álcali-ativados

Segundo Shatat (2016), em estudo realizado para investigar os efeitos do metacaulim e cinza de casca de arroz no comportamento de hidratação e propriedades mecânicas do cimento Portland, mostraram que a combinação de metacaulim e cinzas de casca de arroz fornece um efeito positivo sobre propriedades mecânicas. As amostras das misturas de cimento com 20–15% metacaulim e 5 a 10% de cinza de casca de arroz apresentaram melhor resistência à compressão do que a amostras referência, compostas apenas por cimento Portland. Essas combinações provaram ser a combinação ideal para alcançar efeito máximo (SHATAT, 2016).

Estudo desenvolvido por Longhi (2015), teve como objetivo desenvolver geopolímeros à base de cinza pesada, CCA e lodo de metacaulim além de estudar também a utilização de um ativador alternativo à base da cinza da casca de arroz. Utilizando relações de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 4,0; 4,5; 5,0; para misturas de cinza pesada e MK. Os resultados de resistência à compressão obtidos foram satisfatórios alcançando até 70Mpa aos 28 dias, sendo a melhor relação definida em 4,5.

Nimwinya (2016) também estudou a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em misturas de lodo de tratamento de água e CCA como alternativa pra o desenvolvimento de geopolímeros. Os autores utilizaram como ativador NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (silicato de sódio) e as temperaturas de cura foram  $60^\circ$  e temperatura ambiente. O estudo constatou que a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e a temperatura afetam significativamente o tempo de pega do geopolímero, sendo quanto mais alta a relação maior o tempo de

pega, pois a taxa de condensação entre os tipos de silicato e aluminato é mais rápida. A relação ótima  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a qual forneceu melhores resultados para ambas as temperaturas ficou entre 4,9 e 5,9, atingindo 16Mpa aos 7 dias (NIMWINYA, *et al.*, 2016).

A utilização de CCA juntamente com cinza volante também tem sido estudada na composição de geopolímeros. Pesquisadores comprovaram a influência da relação entre sílica e alumina no desenvolvimento de resistência mecânica, indicando relações de 2,5 à 4,5 como ideias, para melhores resultados. Além disso, identifica-se a necessidade de cura térmica, para o ganho de resistência mecânica. Ativados com hidróxido de sódio e silicato de sódio, desenvolvem como produtos da hidratação o gel N-A-S-H. Em relação a microestrutura os estudos identificam que pastas curadas a temperaturas de 60<sup>o</sup> à 90<sup>o</sup> C apresentam microestrutura mais densa e homogênea (NAZARI, *et al.*, 2011; KUSBIANTORO, *et al.*, 2012; HWANG e HUYNH, 2015; STURM, *et al.*, 2016).

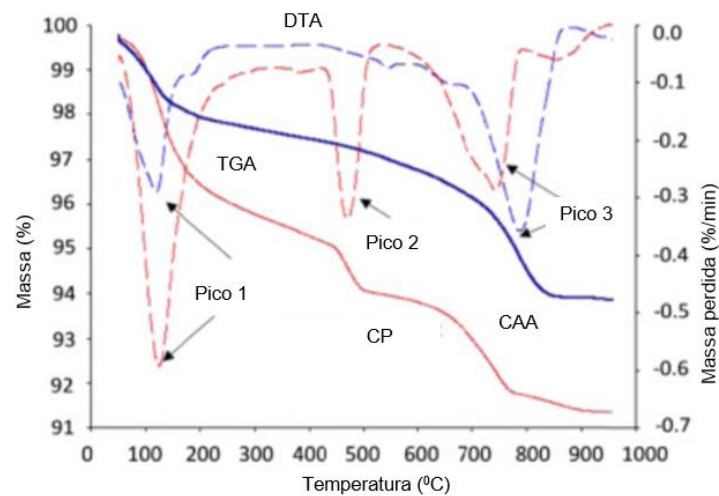
Sore *et al.* (2016), utilizou CCA e MK ativados com NaOH, no desenvolvimento de pastas. Essas foram curadas em temperaturas de 30<sup>o</sup>, 60<sup>o</sup> e 90<sup>o</sup> C. As relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizadas foram de 2,57, 2,74 e 2,93. Os resultados obtidos mostram que em temperatura de cura de 90<sup>o</sup> C e relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,74$ , foram obtidos 25Mpa aos 14 dias.

Darsanasiri *et al.* (2018), utilizaram CCA (30%) como fonte principal de sílica amorfa, cinza (35%) e escória (20%) como fontes de aluminossilicatos e cálcio, para o desenvolvimento de um cimento aluminossilicato alcalino (CAA). Utilizando como ativador (10,5%), hidróxido de sódio, silicato de sódio e carbonato de sódio como fontes de sílica e álcalis solúvel. Os resultados foram comparados com o cimento Portland tipo I. As resistências à compressão foram testadas nas idades de 3, 7 e 28 dias, obtendo-se para o CAA, 15, 32 e 42 MPa, respectivamente, já para o CP valores de 13, 24 e 32 MPa foram alcançados.

Análises de TGA/DTA, realizadas para as pastas de CAA e CP são apresentadas na Figura 5. Os autores observaram uma perda de massa entre 100<sup>o</sup> e 150<sup>o</sup> (pico 1), que pode ser atribuído a evaporação da água livre. O CP apresentou um segundo pico, entre as temperaturas de 440<sup>o</sup> e 460<sup>o</sup>, o que aponta uma provável decomposição do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formado durante o processo de hidratação. Outra perda de peso acentuada (picos 3) ocorreu no intervalo de 750<sup>o</sup>-800<sup>o</sup>, que pode ser atribuído à decomposição de compostos de carbono e a



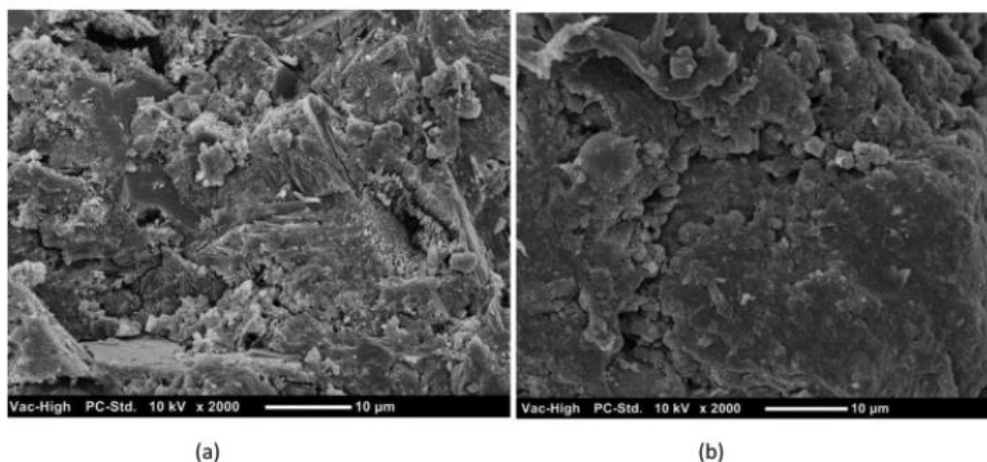
liberação de dióxido de carbono, formados pela reação de compostos de cálcio com o carbonato de sódio usado como matéria prima e com o dióxido de carbono presente no ar.



**Figura 5** – Análise de DTA e TGA das amostras de CAA e CP.

**Fonte:** DARSANASIRI, *et al.*; (2018)

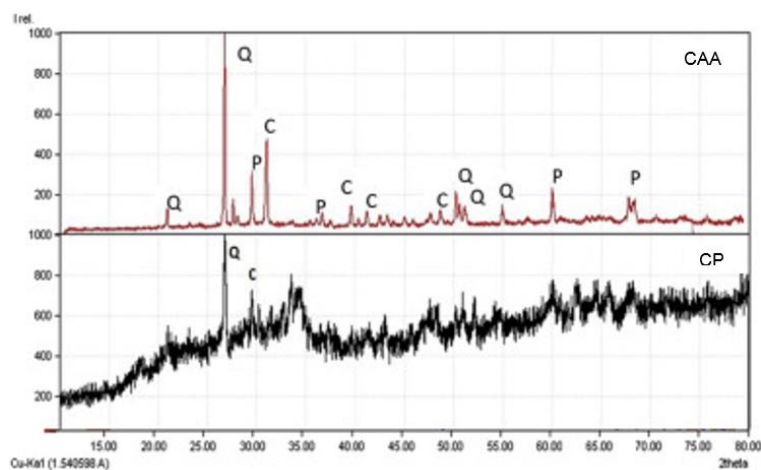
A Figura 6, apresenta as análises de MEV realizadas por Darsanasiri, *et al.*; (2018) aos 7 dias de hidratação do CAA e CP. Nas amostras de CP observou-se a formação do gel C-S-H, já o produto da reação do CAA é aluminossilicato alcalino e silicato de cálcio hidratado que se forma quando as matérias primas dos geopolímeros são ricas em cálcio. Observou-se também partículas de cinzas volantes e escória que não reagiram, porém bem interligadas com o gel. Não contataram partículas de CCA, o que pode ser explicado pela alta reatividade da mesma. O CAA apresentou estrutura densa e de baixa porosidade.



**Figura 6** – Microscopia de Varredura Eletrônica. (a) CP e (b) CAA.

**Fonte:** (DARSANASIRI, *et al.*, 2018).

As análise de DRX (Figura 7), foram realizadas aos 28 dias, onde os autores observaram picos de Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) por volta de 28 e 36 theta na pasta de CP. Já na pasta de CAA, foram identificados ainda quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), o que pode ser explicado pela presença de CCA.



**Figura 7** – Difratograma das amostras de CAA e CP. (Q-Quartzo, P-Portlandita, C-Calcita)

**Fonte:** DARSANASIRI, *et al.*; (2018).

A relação de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  utilizada por Darsanasiri et al, (2018) é baixa (0,44), porém a relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é maior do que os trabalhos de geopolímeros (6,3). Essa composição rica em sílica e alumina formou ligantes sólidos e estáveis e de alta densidade. Além disso, outro fator que pode ter influenciado para o ganho de resistência foi a utilização de ativadores em conjunto e em grande quantidade.

Outro estudo realizado por Longhi (2016), visando à valorização do lodo de caulim para a produção de geopolímeros, utilizou a mesma relação anteriormente citada sendo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ , apresentou resultados de resistência à compressão de 75 MPa ao terceiro dia, porém aos 90 dias apresentou uma redução de 14%. Esse fato pode ser explicado pela maior quantidade de silicatos solúveis na composição do geopolímero (LONGHI, *et al.*, 2016).

Longhi (2016) constatou que o geopolímero sofre alterações na microestrutura do gel formado em tempos prolongados de cura. Isto sugere que a reorganização contínua e polimerização do aluminossilicato gel pode estar causando encolhimento autógeno, e a redução de resistência mecânica.

Outros autores relacionam a perda de resistência ao início da cristalização dos produtos formados pela hidratação, tendo como consequência uma

instabilidade termodinâmica da reação amorfa dos produtos (DE SILVA e SAGOE-CRENSIL, 2008; LLOYD, 2009; TAKEDA, *et al.*, 2013).

Outro fator que pode influenciar na queda de resistência a compressão em idades tardias é a água presente no geopolímero, que está presente principalmente como água ano ligada ou não absorvida dentro da estrutura do poro. Essa água pode evaporar do gel aluminossilicato resultando em microfissuras e conseqüentemente baixa da resistência à compressão (KUENZEL, *et al.*, 2012).

Na Tabela 1, apresenta-se um resumo dos trabalhos de CAT. Nota-se que a maioria dos estudos contendo CCA, trata-se de geopolímeros, sendo assim a relação  $\text{CaO/SiO}_2 = 0$ , além disso, observa-se grande quantidade de ativador e cura térmica para a obtenção de resultados à compressão satisfatórios.

**Tabela 1** – Resumo de trabalhos utilizando CCA em geopolímeros e CAT's de escória

Material	Ativador	% de ativador	Cura (° C)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO/SiO}_2$	Resultados	Autores
<b>CCA<sup>1</sup> + MK<sup>2</sup> + CV<sup>4</sup></b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH	15,0	23	4,0 - 5,0	0	> 70 MPa aos 28 dias	LONGHI (2015)
<b>LETA<sup>3</sup> + CCA</b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH	52,5	60	4,9 e 5,9	0	16 MPa aos 7 dias	NIMWINYA, <i>et al.</i> , (2016)
<b>CV<sup>4</sup> + CCA<sup>1</sup></b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH	21,0	65	1,7 e 2,0	0	70 MPa aos 56 dias	KUSBIANTORO, <i>et al.</i> , (2012)
<b>MK<sup>2</sup> + CCA<sup>1</sup></b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH	8,0	60	2,5; 2,7; 2,9	0	24 MPa aos 7 dias	SORE <i>et al.</i> , (2016)
<b>Escória</b>	NaOH	5,0	23	2,7 e 3,9	0,9 e 1,5	40 MPa e 10Mpa aos 28 dias	LANGARO <i>et al.</i> ; (2017)
<b>Escória + CV<sup>4</sup> + CCA<sup>1</sup></b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH	13,5	23	6,3	0,4	42 MPa aos 28 dias	DARSANASIRI <i>et al.</i> , (2018)
<b>Escória</b>	NaOH e $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{H}_2\text{O}$ (WG)	3,3 10,0	20	3,2	0,9	>20 MPa – 50 MPa aos 28 dias	BEN HAHA, LOTHENBACH e LE SAOUT, 2011
<b>Escória</b>	NaOH e $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{H}_2\text{O}$ (WG)	3,3 10,0	20	5,9 2,7 2,2	0,9	>20 MPa – 37 MPa aos 28 dias	BEN HAHA, LOTHENBACH e LE SAOUT, 2012
<b>Escória</b>	NaOH $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{H}_2\text{O}$	3,9 11,1	20	3,1 5,8	0,9	>20 MPa – 35 MPa aos 28 dias	BEN HAHA, LOTHENBACH, <i>et al.</i> , 2011
<b>Escória</b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{H}_2\text{O}$ (WG)	6,0	7, 15, 20, 30	2,3	1,0	>40 MPa – 100 MPa aos 28 dias	YA-MIN, YONG-HAO, <i>et al.</i> , 2015

<b>Escória</b>	NaOH Na <sub>2</sub> O + m.SiO <sub>2</sub>	5-10	23	3,42	1,10	30 MPa aos 28 dias	THOMAS, BREGZIABIHER, <i>et al.</i> , 2018
----------------	---	------	----	------	------	-----------------------	--

<sup>1</sup>CCA Cinza da casca de arroz

<sup>2</sup>MK Metacaulli

<sup>3</sup>LETA Lodo de estação de tratamento de água

<sup>4</sup>CV Cinza Volante

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – Silicato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de sódio

Os trabalhos relacionados a cimentos álcali-ativados tem se intensificados nos últimos anos, porém as pesquisas voltaram-se a incorporação de diversos resíduos não somente da escória. Poucos estudos levam em consideração a relação de CaO/SiO<sub>2</sub> no desenvolvimento das pastas, essa relação é utilizada geralmente como método de classificação das escórias de acordo com o índice de basicidade e hidraulicidade. Assim analisando-os percebe-se que na maioria dos estudos essa relação aproxima-se de 1. Darsanasiri *et al.* (2018) ao contrário apresentou uma relação CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,44, consideravelmente baixa e mesmo assim obteve resistências à compressão satisfatórias, isso se deve a maior quantidade de alumina presente na matéria prima utilizada.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste estudo é utilizar a cinza de casca de arroz como fonte de sílica no CAT. Sendo assim, nesse capítulo encontra-se os materiais utilizados para CAT bem como os métodos utilizados para analisar as resistências e compostos formados, a fim de atingir os objetivos específicos.

Na Figura 8, apresenta-se o diagrama experimental desenvolvido para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados. A metodologia empregada para a caracterização das matérias primas, moldagem e ensaios foi baseada em normas e procedimentos usualmente empregados para materiais à base de cimento Portland.

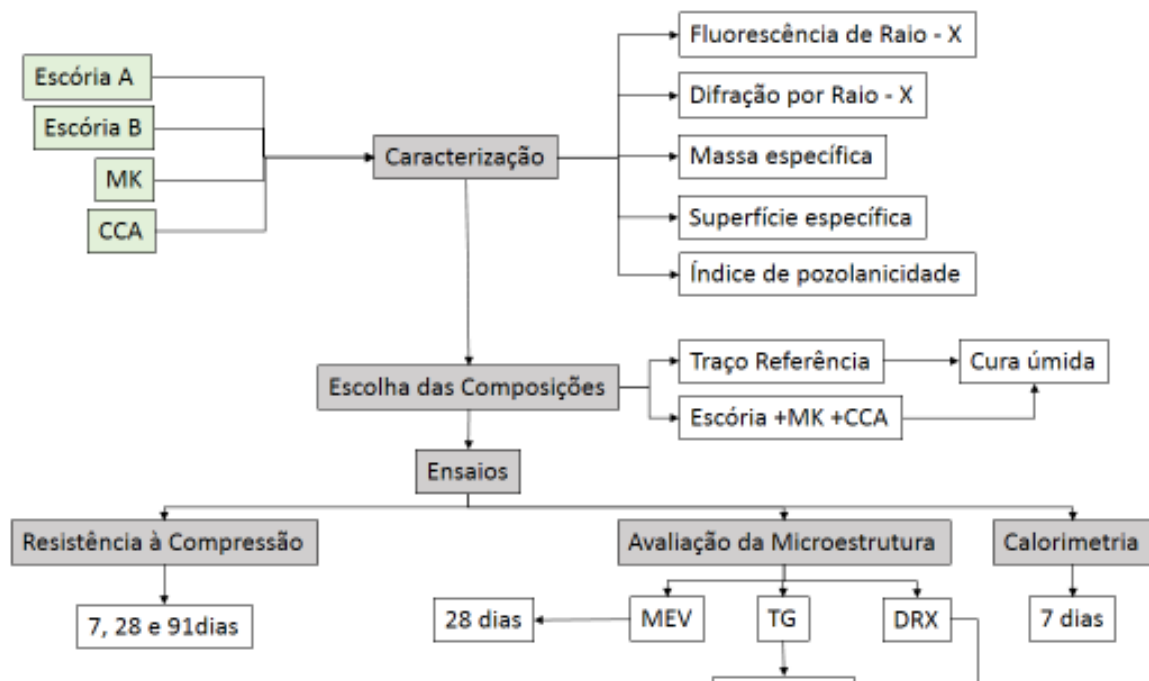
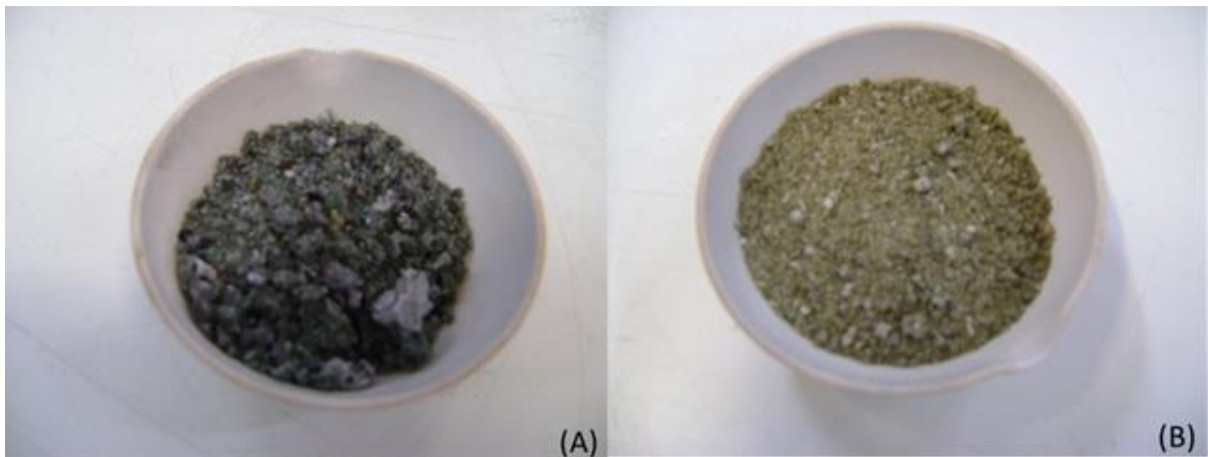


Figura 8 – Diagrama procedimento experimental

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Origem e preparação dos materiais

Para a realização desse estudo utilizou-se dois tipos de escória, como mostrado na Figura 9. A escória (A) proveniente de fornos a carvão a coque e a escória (B) de fornos vegetal.



**Figura 9** – (A) Escória de fornos à coque (B) Escória de fornos a carvão vegetal

As escórias a serem utilizadas na pesquisa passaram por um processo de secagem por 24h em estufa a uma temperatura de 105°. Após fez-se necessário a moagem em moinho de bolas (Figura 10) por 3h até atingir a finura desejada.



**Figura 10** – Moinho de bolas

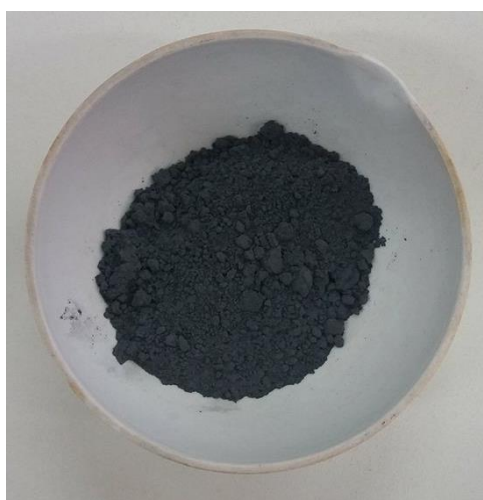
O metacaulim (MK) (Figura 11) utilizado na composição do cimento álcali-ativado, foi fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda.



**Figura 11– Metacaullim (MK)**

A cinza de casca de arroz (CCA) é proveniente da região sul do Rio Grande do Sul, da cidade de Alegrete, a empresa fornecedora do material é SVA-Sílica Verde do Arroz LTDA.

Visualmente caracteriza-se a cinza como um material escuro e finamente moído, como pode ser constatado na Figura 12.



**Figura 12 – Cinza da casca de arroz (CCA)**

Além disso realizou-se o ensaio de atividade pozolânica, normatizado pela NBR 5752 constatou-se que a CCA apresenta um índice de pozolanicidade maior que 75%, sendo considerada reativa.

### 3.1.2 Caracterização dos materiais

O Processo de caracterização dos materiais deu-se a partir de ensaios como, permeabilidade ao ar (Blaine) que permitiu definir a finura dos materiais e fluorescência de Raios – X, para definição da composição química. Os valores são expressos na Tabela 2.

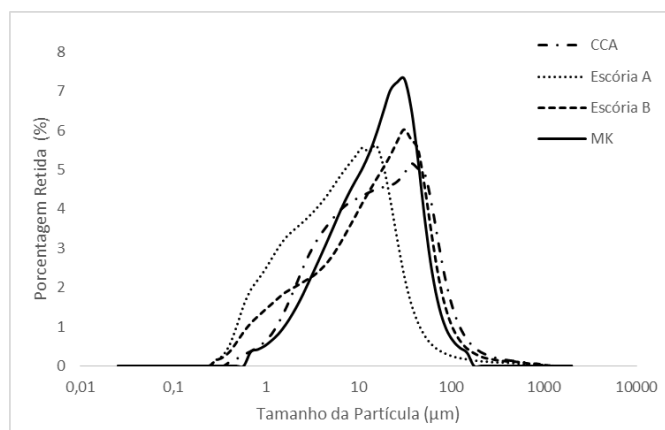
**Tabela 2** – Caracterização química e física dos materiais

(%)	Escória A	Escória B	CCA	MK
<b>CaO</b>	37,00	47,50	0,50	0,11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38,10	34,70	93,70	52,90
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,90	8,90	0,10	36,87
<b>MgO</b>	6,20	4,30	0,30	0,94
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,10	1,60	<0,10	-
<b>MnO</b>	1,10	0,90	0,40	0,01
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,30	0,60	<0,10	2,31
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,80	0,50	-	1,55
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	1,50	2,52
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	-	0,40	0,05
<b>Cl</b>	-	-	0,10	-
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	0,97	1,37		
<b><math>\rho</math>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,85	2,92	2,02	2,60
<b>Superfície específica (cm<sup>2</sup>/g)</b>	4361,00	4677,00	9749,00	10247,00

Conforme as bibliografias anteriormente citadas o metacaulim deve apresentar uma superfície específica elevada, através desse ensaio constatou-se que a finura do MK de 1024,70 m<sup>2</sup>/Kg. Já a CCA apresentou finura de 974,90 m<sup>2</sup>/kg.

Outro ensaio para caracterização física dos materiais foi a granulometria a laser, sendo o resultado apresentado na Figura 13.





**Figura 13 – Granulometria a laser dos materiais**

Sendo o tamanho das partículas de cada material retido acumulado em 50 e 90% representados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Tamanho das Partículas retidas**

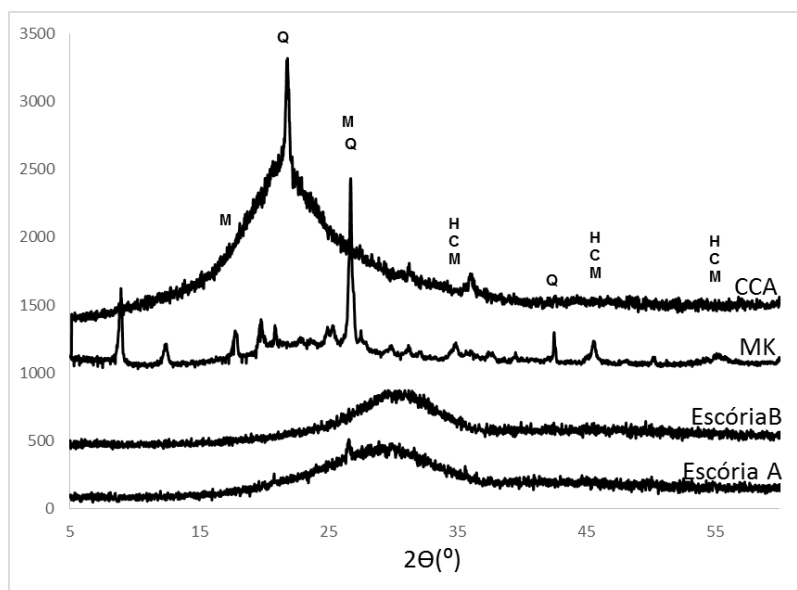
Tamanho das Partículas (µm)				
% Retida Acumulada	Escória A	Escória B	CCA	MK
50%	6,13	14,74	14,59	15,45
90%	23,89	53,74	63,70	43,90

A espectroscopia por Fluorescência de Raios – X, que foi realizada pelo Laboratório de Análises de Minerais e Rochas - LAMIR do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em uma análise semi quantitativa obteve-se a composição química dos materiais, de acordo com a Tabela 2.

As escórias apresentam em sua composição Cao, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, sendo que a escória A possui menor quantidade de cálcio e maiores quantidades de magnésio e alumina em sua composição.

Já o metacaullim é rico em sílica e alumina e conforme já exposto anteriormente a cinza é um material com predominância de SiO<sub>2</sub> em sua composição, o que foi constatado pela análise fluorescência de Raio-X.

Também realizou-se a análise de difração por Raios – X, apresentado na Figura 14, e constatou-se que as escórias não apresentam picos característicos, sendo classificada como material amorfo e com ausência de um arranjo ordenado de átomos.



**Figura 14** – Difratoigramas de raios X dos materiais CCA – Cinza da casca de arroz, MK – Metacaullim, Escória A e B. H – Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), C – Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), M – Muscovita, Q – Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Observa-se que o MK apresenta-se mais cristalino com picos bem definidos.

O ensaio mostra que a cinza é um material amorfo, porém, apresenta pico de  $\text{SiO}_2$ , o mesmo encontrado nos outros ensaios.

Já as escória A e B também apresentam-se amorfas.

### 3.1.3 Ativador Alcalino

O ativador alcalino definido para a utilização nesse trabalho foi o hidróxido de sódio (NaOH).

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Definição das composições

A definição das composições dos CAT's a ser utilizados se deu através de estudos anteriormente realizados por Langaro (2016), onde realizou-se estudos em CAT's compostos unicamente de escória de alto forno e 5% de ativador alcalino. Sendo assim, esse traço foi utilizado como referência para a produção das pastas.

Como Longhi (2015) aplicou a relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próximo a 4,5, para geopolímeros a mesma relação foi fixada para definir a composição do CAT\_A\_0,5 e CAT\_B\_0,7.

Considerando então a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  próximo a um definiu-se o traço CAT\_B\_0,9.

As composições utilizados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Composições utilizados para a confecção das pastas

	Escória B (%)	Escória A (%)	CCA (%)	MK (%)	NaOH (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>CAT_A_0,97</b>	0	100	0	0	5	<b>0,97</b>	2,74
<b>CAT_A_0,49</b>	0	70	24	6	5	<b>0,49</b>	4,40
<b>CAT_B_1,37</b>	100	0	0	0	5	<b>1,37</b>	3,90
<b>CAT_B_0,70</b>	70	0	28	12	5	<b>0,70</b>	4,40
<b>CAT_B_0,90</b>	83	0	15	2	5	<b>0,90</b>	5,40

### 3.2.2 Preparação das pastas

Para os ensaios de resistência à compressão moldou-se corpos de prova com pasta de cimento dimensão de 30x30x30mm, sendo o traço 1: 0,4 (aglomerante: água). Dessa forma, realizou-se a pesagem dos materiais, e a diluição do ativador em água.

O processo de mistura deu-se por adicionar o ativador na água, e misturar até que estivesse completamente dissolvido, já em temperatura ambiente adicionar aos materiais previamente misturados, e mexer por 1 minuto.

Após a mistura os corpos de prova, ficaram armazenados em câmara úmida (95% de umidade) à temperatura de 23<sup>o</sup> C. Ao atingir 48 horas de idade os mesmos foram desmoldados e submetidos ao mesmos processo de cura.

### 3.2.3 Caracterização da pastas

#### 3.2.3.1 Resistência à compressão

Para os ensaios de resistência à compressão utiliza-se um aparelho da marca EMIC (DL-30000, EMIC, Brasil), disponível no laboratório de materiais da UTFPR – Campus Pato Branco, com taxa de aplicação de carga de 1mm/min.

Confeccionou-se 3 corpos de prova (Figura 15) para cada idade de rompimento 7, 28 e 91 dias.



**Figura 15** – Corpos de prova do CAT\_A\_0,97, para a realização do ensaio de compressão.

### 3.2.3.2 Calorimetria de condução isotérmica

Para a avaliação de calorimetria foram confeccionadas as pastas das mesmas composições anteriormente citadas seguindo-se o mesmo processo de mistura. As pastas foram inseridas no calorímetro Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC, que opera com até duas amostras simultaneamente. Elas foram monitoradas por 7 dias à 23°C.

### 3.2.3.3 Avaliação da microestrutura

#### - Processo de interrupção de hidratação

Todas as amostras que foram submetidas aos ensaios de avaliação microestruturas passaram pelo processo de interrupção de hidratação.

Quando as amostras atingiram as idades de ensaio, elas foram fraturadas em pequenos pedaços e colocadas submersa em acetona por 2h, após esse período a acetona é retirada por meio de filtro buchner acoplado a bomba a vácuo. Além disso as amostras são ainda submetidas à temperatura de 40<sup>o</sup> C por 30min, para completa evaporação da acetona.

Para as análises de DRX e TG, as amostras foram moídas, com a ajuda de um cadinho e um pistilo e passadas na peneira 150 µm, já para o MEV, somente trituradas em pequenos fragmentos.

#### - Difractometria de raios – X (DRX)

O ensaio de espectroscopia por difração de raios – X, foi realizado na UTFPR – Campus Pato Branco, por meio do equipamento da marca Panalytical, modelo EMPYREAN, serão avaliadas as amostras de acordo com o comprimento de onda, ângulo de varredura, passo, idade de 7 e 28 dias.

As amostras foram analisadas de acordo com os seguintes parâmetros:

- Comprimento de onda de 1,54 Å;
- Ângulos de varredura de 5° – 70° (2 $\theta$ );
- Passo de 0,02° a cada 10 segundos;
- Idades: 7 e 28 dias.

#### - Análise termogravimétrica (TG)

A análise térmica será realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR), *Campus Pato Branco*, utilizando dois equipamentos diferentes, um da marca TA *Instruments*, modelo SDT Q600 para análise termogravimétrica (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG). Para este serão utilizadas as seguintes condições:

- Faixa de aquecimento de 30 °C a 900 °C;
- Fluxo de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>;
- Atmosfera inerte – Nitrogênio;
- Fluxo de 100mL min<sup>-1</sup>;
- Idades: 7 e 28 dias.

#### - Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações a respeito da morfologia e identificação de elementos químicos da amostra sólida. A utilização do EDS juntamente com o MEV é de grande importância; enquanto o MEV proporciona imagens nítidas, o EDS permite a imediata identificação mineral,

permite informações cristalográficas e composicionais, que podem ser obtidas rapidamente e simultaneamente da mesma área (KLEIN e DUTROW, 2012).

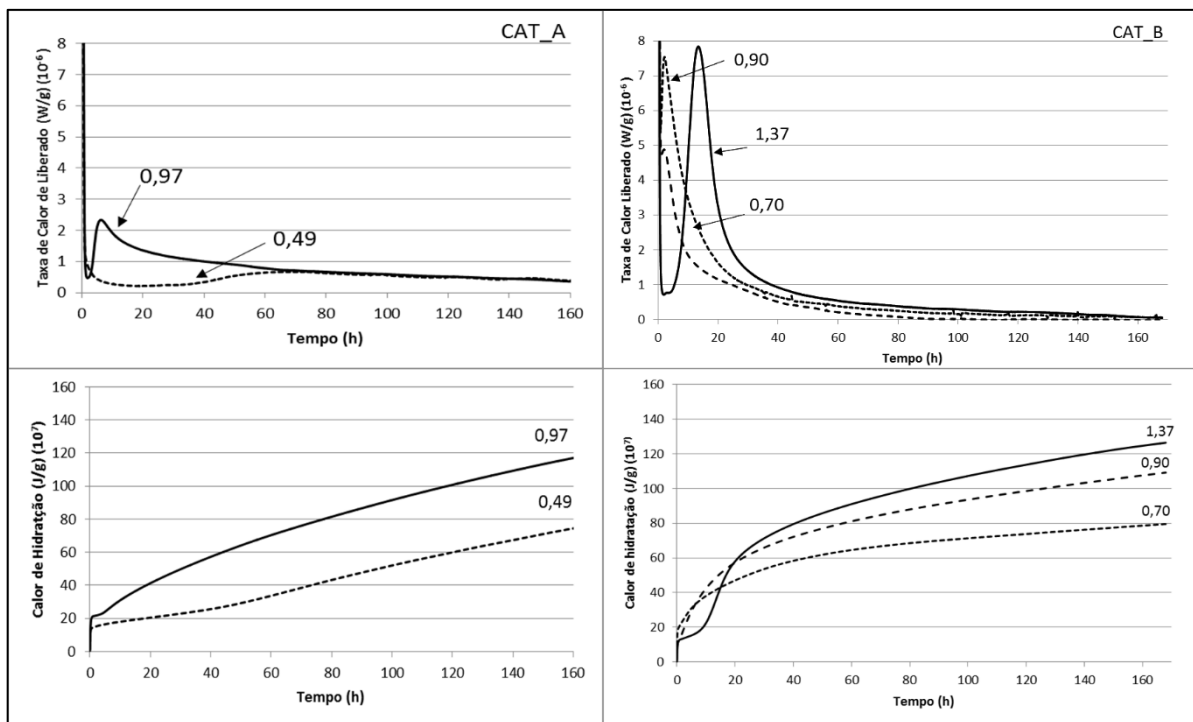
O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado no laboratório da UFPR.

A idade analisada foi de 28 dias.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Calorimetria

A calorimetria das amostras é apresentada na Figura 16, onde tem-se as curvas de calor liberado e calor total de hidratação durante o período de 7 dias.



**Figura 16** – Calorimetria dos CAT's com relação CaO/SiO<sub>2</sub> 0,49 e 0,97 para a escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B aos 7 dias.

Nota-se que para os traços que contém escória A na composição a taxa de calor liberado é menor do que os compostos por escória B. Observa-se ainda que o CAT\_A\_0,97 apresentou um pico de liberação de calor antes das 20 horas, o mesmo não é observado no traço CAT\_A\_0,49. Além disso o calor total acumulado pelo CAT\_A\_0,97 foi maior que para o CAT\_A\_0,49, o que indica maior formação de compostos hidratados e explica a resistência mecânica maior. A incorporação da CCA pode influenciar na liberação de calor.

Para as composições que continham escória B, observa-se um pico de calor liberado antes das 20 horas para o CAT\_B\_0,90 e CAT\_B\_0,70, sendo o primeiro de maior intensidade. O CAT\_B\_1,37 apresentou o pico de liberação de calor entre 15 e 30 horas, o que representa um retardo da hidratação em relação as outras composições o eu pode estar relacionado com a menor desenvolvimento de

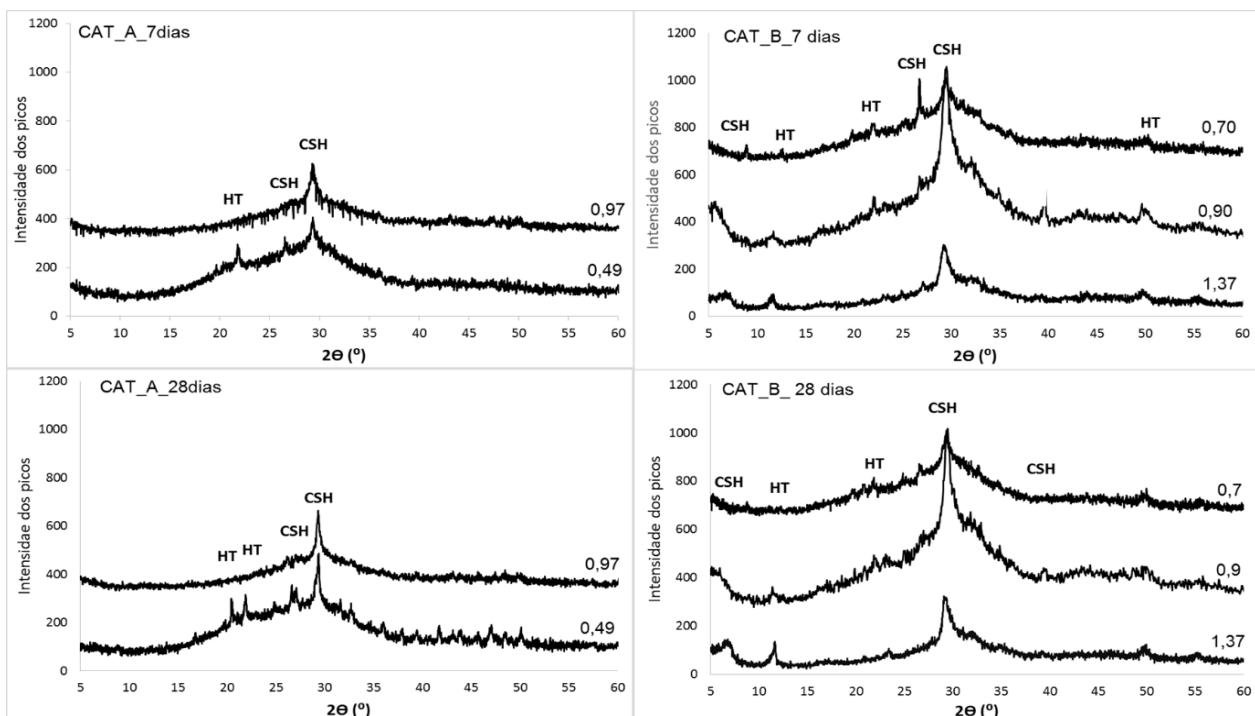
resistência à compressão. A partir das 40 horas a liberação de calor manteve-se semelhante para todas as amostras de CAT\_B.

O CAT\_B\_1,37 apresentou maior quantidade de calor total liberado, porém não obteve-se valores de resistência à compressão significativos, o que pode referir-se a maior quantidade hidrotalcita (HT) formada, em comparação com os demais. Já o CAT\_B\_0,90 acumulou mais calor que o 0,70, esse fator pode ter sido influenciado pela maior quantidade  $\text{SiO}_2$ , presente na CCA, reagindo com o CaO, o que pode explicar a maior formação de C-S-H e o ganho de resistência aos 7 dias.

Em ambos os casos pode-se considerar que as matérias primas utilizadas na confecção das pastas liberam baixa quantidade de calor de hidratação.

#### 4.2 Difratometria de raios – X

Os difratogramas são apresentados de acordo com o tipo de escória, relação CaO/SiO<sub>2</sub> e idades de cura (7 e 28 dias), conforme Figura 17.



**Figura 17** – Difração de raio-X (DRX) dos CAT's com relação CaO/SiO<sub>2</sub> 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7 e 28 dias. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.

Observa-se que em todas as idades e tanto para as composições de CAT\_A quanto para as CAT\_B, a presença de gel C-S-H em torno de 29° – 30° 2θ. Conforme a bibliografia os sistemas álcali-ativados são conhecidos por ter como



principal produto de hidratação o C-S-H. Sendo que o CAT\_A\_0,49 e o CAT\_B\_1,37, apresentaram ainda a formação de hidrotalcita (GRUSKOVNJAK, *et al.*, 2006; BEN HAHA, *et al.*, 201; BEN HAHA, *et al.*, 2012).

Para a escória A observa-se que a quantidade de compostos formados aos 28 dias aumentou em relação aos 7 dias, o que explica o ganho de resistência no decorrer do tempo.

As composições com escória B, também apresentaram formação de C-S-H e HT. Sendo a fase de HT mais nítida na composição CAT\_B\_1,37. Já o CAT\_B\_0,70 e CAT\_B\_0,90 apresentaram maior formação de C-S-H, o CAT\_0,90 em maior quantidade que o CAT\_0,70, o que pode explicar o ganho de resistência nas primeiras idades.

As amostras com maior formação de C-S-H e menor quantidade de HT, pode ser explicada pela maior incorporação de  $Al_2O_3$ , conforme afirmam Chen e Brouwers (2007). O que ocorre no CAT\_A\_0,97, onde a escória apresenta maior quantidade de alumina que no CAT\_B\_1,37. A incorporação de MK nas composições com escória B, rico em alumina, contribuiu na formação de C-S-H e apresentação de difratogramas mais amorfos.

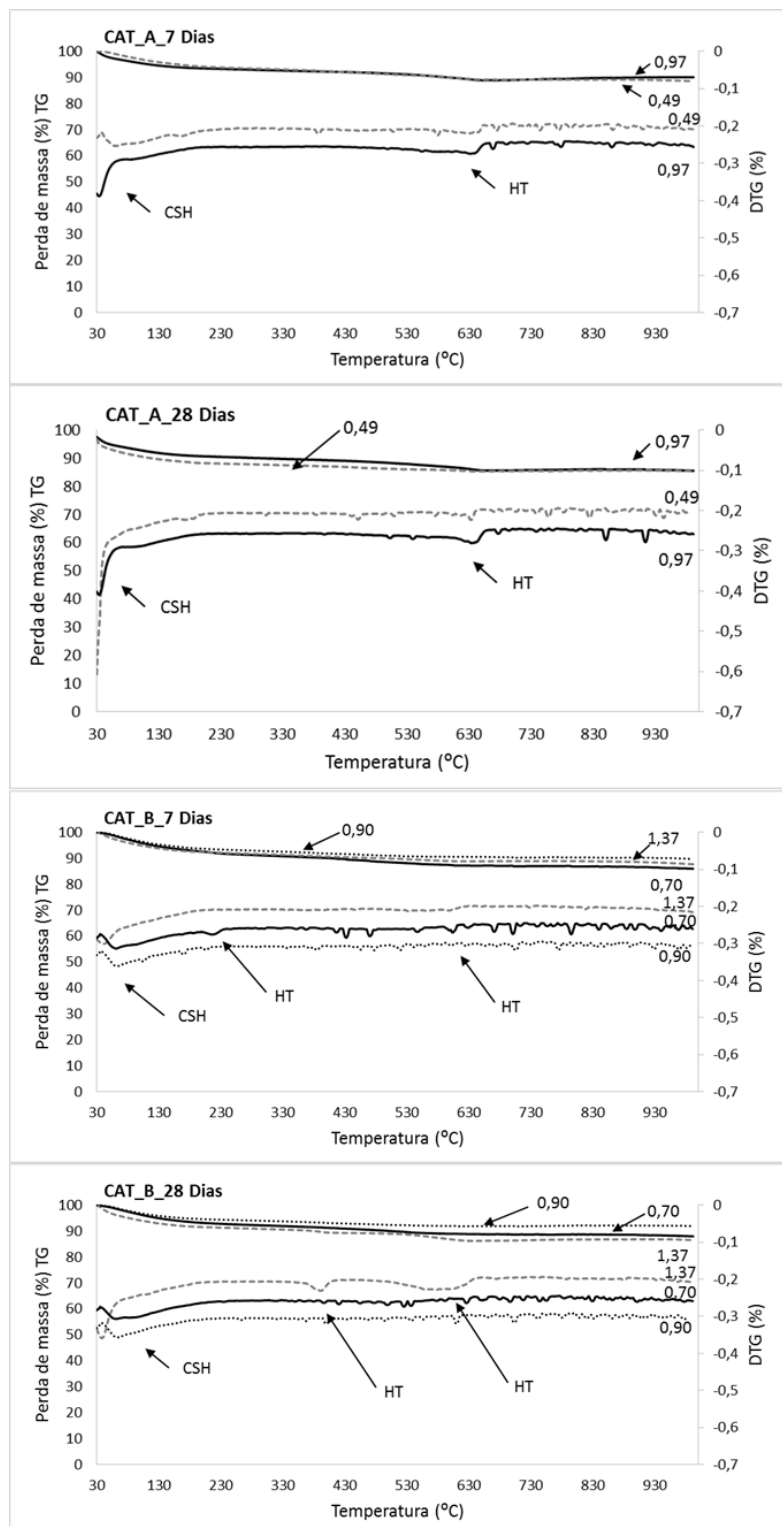
Chen e Brouwers (2007) e Gruskovnjak *et al.* (2008), indicam que a formação de HT depende ainda da quantidade de Mg na composição do CAT, porém a quantidade de Mg presente nas escórias não possui diferença significativa (A=6,2% e B=4,3%), considerando-se assim a formação de HT ligada a quantidade de alumina (A=18,9% e B=4,3%).

Segundo a bibliografia DRX de amostras que apresentam-se mais amorfas, com picos mais alargados, e menores quantidades de picos de C-S-H, desenvolvem maior resistência mecânica, essas características pode ser observadas nas composições CAT\_A\_0,97, CAT\_B\_0,70 e CAT\_B\_0,90 (TAYLOR, 1997).

### 4.3 Análise Termogravimétrica

As análises de térmicas (TG e DTG), são utilizadas com o objetivo de identificar os principais picos de perda de massa de compostos hidratados a fim de correlaciona-las com os picos obtidos na DRX. Na Figura 18, são apresentadas as

análises termogravimétricas de acordo com o tipo de escória, relação CaO/SiO<sub>2</sub> e idades de cura (7 e 28 dias).



**Figura 18** – Análise térmica (TG e DTG) dos CAT's com relação CaO/SiO<sub>2</sub> 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7 e 28 dias. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita

\* A análise apresenta vários picos ao longo das curvas de DTG, isso refere-se a resíduos do equipamento utilizado.

Na análise de TG e DTG observa-se em todas as amostras um pico entre 50<sup>0</sup> e 200<sup>0</sup> C, o que refere-se a perda de massa referente ao composto hidratado C-S-H. Já a decomposição da HT é identificada apenas nas amostras CAT\_A\_0,97, CAT\_A\_0,49 e CAT\_B\_1,37, com picos de 300<sup>0</sup> a 600<sup>0</sup> C.

As perdas de massa das amostras de CAT\_A\_0,97 foram maiores que o composto 0,49. Já para os CAT's de escória B, observa-se uma perda de massa referente ao C-S-H maior nas dosagens 0,70 e 0,90 do que a amostra referência, conforme as análises de DRX mostraram. Essas perdas de massa maiores estão ligadas a maior quantidade de produtos hidratados e consequentemente maiores resistências mecânicas.

A fase de decomposição de HT, da mesma forma que nas análises de DRX, apresenta-se mais nítida na amostra CAT\_B\_1,37, indicando maior quantidade.

Observa-se também que os picos de decomposição das idades iniciais são menores quando comparados aos 28 dias.

A análise termogravimétrica confirma os resultados encontrados na DRX, e outros resultados bibliográficos. Ben Haha, *et al.*, (2011), Ben Haha, *et al.*, (2012), também observaram a formação de C-S-H (50<sup>0</sup>-200<sup>0</sup>C) e hidrotalcita (200<sup>0</sup>-400<sup>0</sup> C), na ativação de escórias.

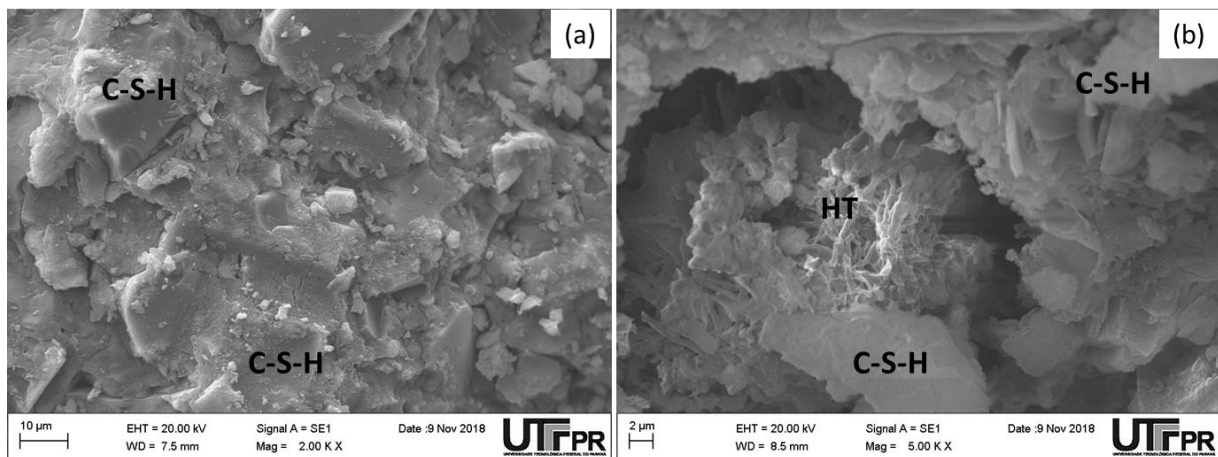
#### 4.4 Microscopia de Varredura Eletrônica

Visando observar os compostos hidratados já identificados nas análises anteriores (DRX e TG), realizou-se as análises de microscopia (MEV).

A microscopia foi realizada aos 28 dias de idade da pasta, e estão apresentadas conforme o tipo de escória e a relação CaO/SiO<sub>2</sub>.

O composto hidratado (C-S-H) foi observado em todas as amostras, com ambas as escórias, porém com estrutura diferente em cada uma delas.

Figura 19 apresenta os CAT's compostos por escória A.

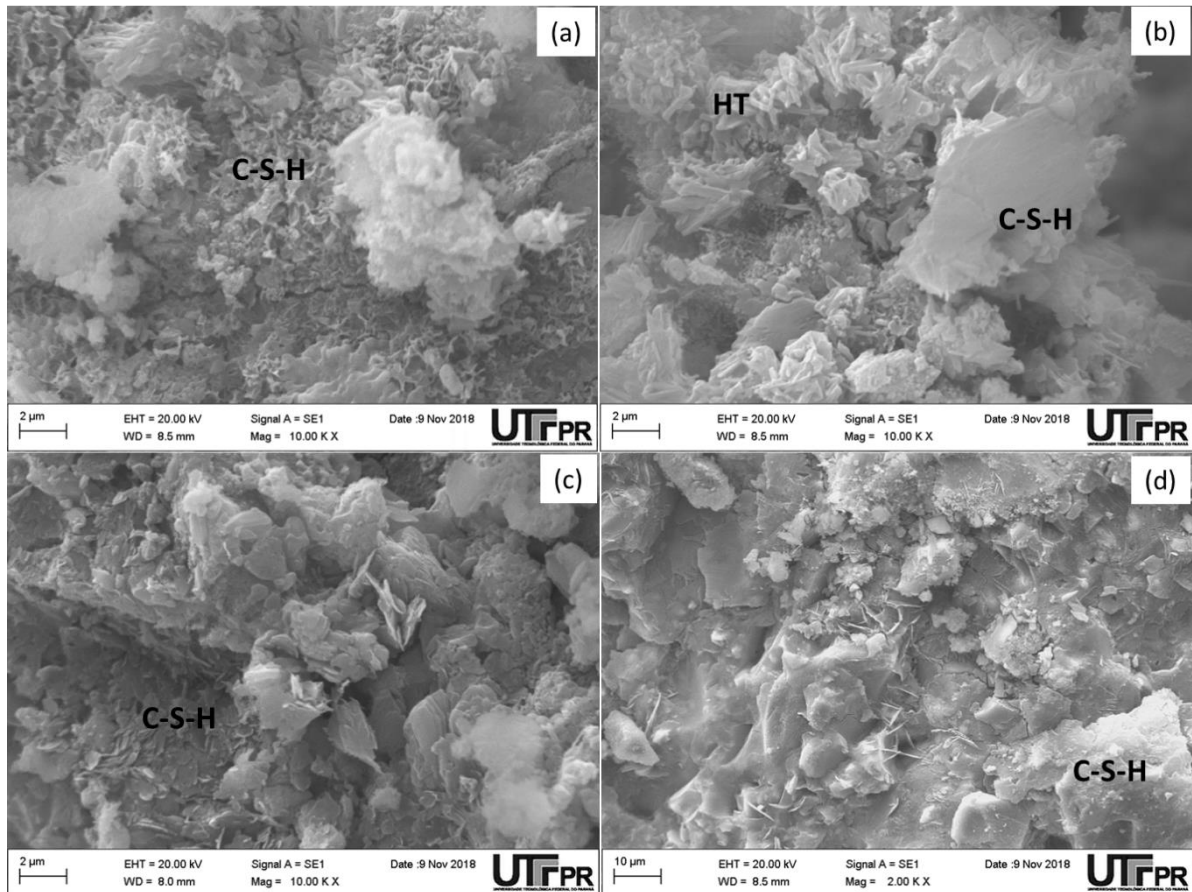


**Figura 19** – Microscopia de varredura eletrônica (MEV) dos CAT's A com relação  $\text{CaO/SiO}_2$  0,49 e 0,97, aos 28 dias. (a) CAT\_A\_0,97 (b) CAT\_A\_0,49. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.

Na Figura 19(a), observa-se a presença de C-S-H gel com estrutura pouco cristalina, mais densa e compacta. Já na Figura 20(b), a formação de C-S-H está presente em menor quantidade e com uma estrutura mais porosa o que pode ser relacionado com a baixa resistência à compressão. Observa-se ainda a formação de plaquetas bem desenvolvidas e desordenadas característico da hidrotalcita para CAT\_A\_0,49, de forma a confirmar os resultados obtidos nas análises de DRX e TG/DTG (PÉREZ-RAMÍREZ e ABELLÓ, 2006).

As imagens da hidrotalcita (Figura 19b e Figura20b) encontradas no MEV, dos compostos do hidratados do cimento são condizentes com o trabalho de Pérez-Ramirez e Abelló (2006).

As pastas compostas por escória B são apresentadas na figura 20. Nota-se que o composto hidratado C-S-H possui estrutura diferente que o CAT\_A, mais reticulada o que torna-se mais fácil de identificar.

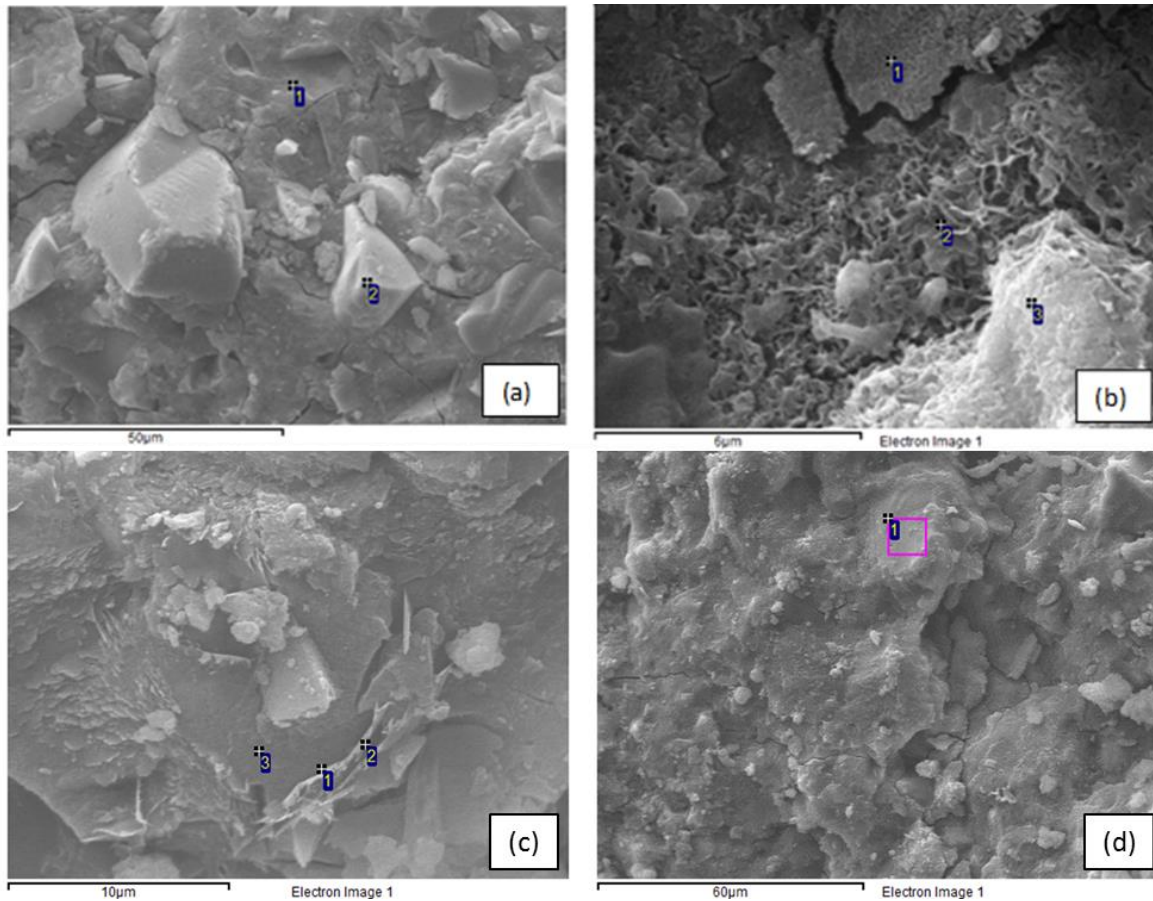


**Figura 20** – Microscopia de varredura eletrônica (MEV) dos CAT's B com relação CaO/SiO<sub>2</sub> 0,70, 0,90 e 1,37, aos 28 dias. (a)(b) CAT\_B\_1,37 (c) CAT\_B\_0,70 (d) CAT\_B\_0,90. C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado, HT – Hidrotalcita.

Para o CAT\_B\_1,37 representado pela figura 21 (a) e o C-S-H apresenta-se em forma de favos e com estrutura menos amorfa. Na imagem 20(b) observa-se a formação de hidrotalcita como já encontrado nas análises anteriores (PÉREZ-RAMÍREZ e ABELLÓ, 2006).

Para as outras composições com escória B, identifica-se maior formação de C-S-H e com estrutura um pouco mais amorfa, da mesma forma que o CAT\_A, o que pode ter interferido para obtenção de melhores resistências.

De forma a identificar com maior precisão os componentes formados realizou-se a análise de EDS nas amostras. A figura 21 mostra as análise de EDS realizadas nas amostras CAT\_A, CAT\_B, CAT\_B\_0,70 e CAT\_B\_0,90 aos 28 dias.



**Figura 21** – EDS da micrografia dos CAT's aos 28 dias. (a) CAT\_A, (b) CAT\_B, (c) CAT\_B\_0,70 e (d) CAT\_B\_0,90

**Tabela 5** – EDS da micrografia da pasta (a)CAT\_A, (b)CAT\_B, (c) CAT\_B\_0,7 e (d) CAT\_B\_0,9

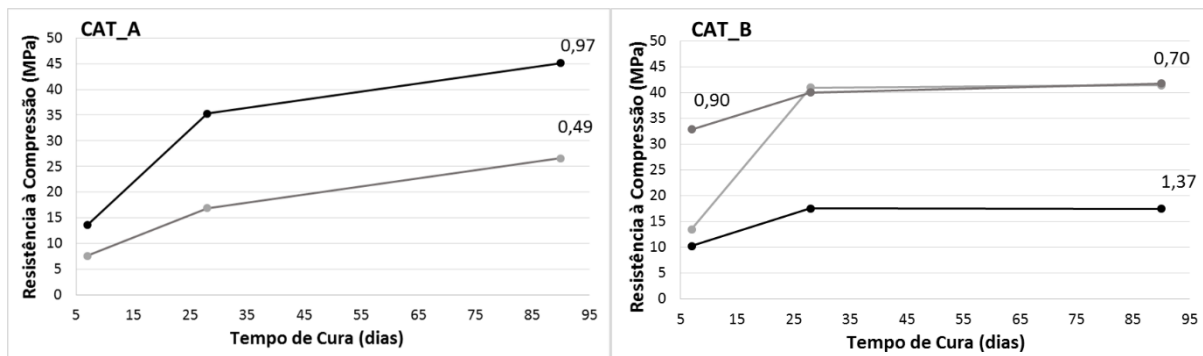
	Ponto	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Total
<b>(a)</b>	1	60,9	5,8	3,5	5,3	13,3	0,8	10,5		100
	2	57,3	0,8	4,1	6,4	16,7	0,6	14	0,3	100
<b>(b)</b>	1	57	5,2	2,2	3,4	13,8	0,3	18,2		100
	2	53,2	5,8	2,1	3,3	14,7	0,3	20,3	0,3	100
	3	63	8,9	1,9	2,9	11,9	0,3	11,2		100
<b>(c)</b>	1	56,20	4,23	1,73	4,33	18,70	0,51	13,98	0,33	100
	2	40,89	3,24	1,47	3,93	37,66	1,07	11,37	0,36	100
	3	48,46	5,55	1,07	5,18	23,84	0,66	14,91	0,34	100
<b>(d)</b>	1	57,18	0,60	2,97	4,21	15,26	0,19	19,08	0,19	100

Apresença de C-S-H pode ser confirmada pela maior quantidade dos elementos Ca e Si, tanto para as pastas compostas por escória A quanto para a B. Além disso observa-se que os pontos da figura 21(c) e 21(d) apresentam maiores

quantidades de Al quando comparado com a 21(b), o que pode ser relacionado com a incorporação de MK nas pastas.

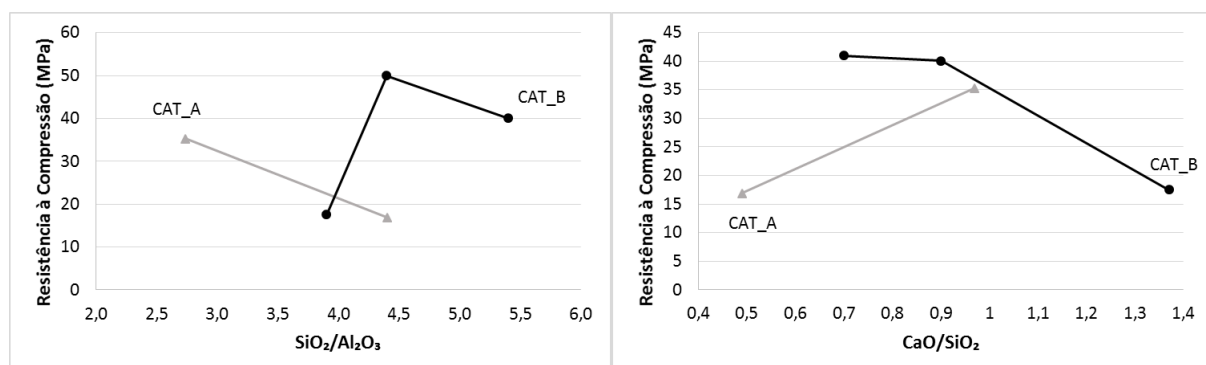
#### 4.5 Resistência à compressão

Os valores de resistência à compressão obtidos para as diferentes proporções estão apresentados na Figura 22.



**Figura 22** - Resistência à compressão dos CAT's com relação CaO/SiO<sub>2</sub> 0,49 e 0,97 para escória A e 0,70, 0,90 e 1,37 para a escória B, aos 7, 28 e 91 dias

A utilização da CCA e MK juntamente a escória A, não foi satisfatória, a resistência à compressão do CAT\_A\_0,49 caiu em relação ao CAT\_A\_0,97. Esse comportamento pode ser relacionado à formação de menor quantidade de C-S-H, com estrutura mais porosa, além da formação de hidrotalcita, o que prejudicou o desenvolvimento de resistência. Já para a escória B, a utilização de CCA e MK, melhorou as propriedades do CAT, a presença de SiO<sub>2</sub>, reagiu com o CaO presente na escória, formando maior quantidade de C-S-H, com estrutura mais densa.



**Figura 23** - Resistência à compressão dos CAT's, com escória A e B em relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO/SiO<sub>2</sub>, aos 28 dias.

Primeiramente realizou-se os ensaios de resistência à compressão buscando verificar a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> próximo a 4,5 proposta por Longhi (2015), tendo então

as composições CAT\_A\_0,49 e CAT\_B\_0,70, e CAT\_A\_0,97, e CAT\_B\_1,37 como referência Figura 23.

O CAT\_A\_0,49 e o CAT\_B\_0,70 apresentavam uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,40$ , porém observa-se que essa relação não teve a mesma influência para as duas escórias (figura 22). Dessa forma, obteve-se então a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de cada proporção para então analisar-se a influência do teor de cálcio da escória na composição do CAT. Essa análise pode ser comparada com a Tabela 1, onde os estudos com CAT's também não apresentaram uma tendência para os valores da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O CAT\_A\_0,97, apresentou valores de resistência a compressão satisfatórios, chegando a alcançar 35 MPa aos 28 dias. Enquanto o traço CAT\_B\_1,37, alcançou apenas 15 MPa.

Com a adição de CCA rica em  $\text{SiO}_2$  e MK na composição e baixando a relação de óxido de cálcio e sílica para a escória A, os valores de resistência à compressão caíram para 15 MPa aos 28 dias. Já para escória B, a diminuição do teor de cálcio e a incorporação de CCA favoreceu o desenvolvimento de resistência obtendo-se valores próximos a 40 MPa aos 28 dias, tanto para o CAT\_B\_0,70 quanto para o CAT\_B\_0,90.

Observa-se ainda que o CAT\_B\_0,90, alcançou 30 MPa aos 7 dias, enquanto o CAT\_B\_0,70 obteve 13 MPa e o CAT\_B\_1,37, 10 Mpa.

Nota-se que a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  próxima à 1, desenvolveu melhores resultados de resistência à compressão, o que também foi observado para os estudos apresentados na Tabela 1.

Os valores obtidos confirmam o que Frearson (1986) *apud* Pal *et al*, (2003) observou, que atividade hidráulica aumenta com o aumento do de  $\text{CaO}$  e diminuem com o aumento do teor de sílica.

Os valores obtidos individualmente estão apresentados nas tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 do APÊNDICE A.



## 5 CONCLUSÃO

Nesse estudo a utilização de duas escórias de composição química distintas foram utilizadas juntamente com a CCA e MK. A partir de ensaios de resistência à compressão e análise dos mecanismos de hidratação do CAT, pode-se concluir que:

A utilização da CCA, rica em  $\text{SiO}_2$ , como matéria prima dos CAT's tornou-se uma alternativa viável quando utilizada com escórias com alto teor de cálcio em sua composição. A sílica presente na cinza reage com o CaO da escória interferindo positivamente nas propriedades mecânicas dos CAT's. Sendo que para o presente trabalho foi possível a incorporação de até 28% de CCA.

Essa adição de CCA na composição do CAT, influencia na relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , consequentemente na resistência à compressão. Quando próxima a 1 essa relação apresenta melhores resultados de resistência (0,97 = 35 MPa, 0,70 = 40 MPa e 0,90 = 40 Mpa).

No que diz respeito as propriedades microestruturais, identifica-se a formação de C-S-H em todas as amostras e HT nas relações de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mais baixas (0,49) e acima de 1 (1,37). Sendo que nas análises de DRX, amostras com formação de apenas um pico de C-S-H e mais amorfas desenvolvem resistências mecânicas maiores.

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima a 4,5 proposta por Longhi (2015), e apresentada em diversas bibliografias referente aos geopolímeros não aplica-se no desenvolvimento de composições químicas para CAT's. Relações iguais para as duas escórias apresentaram valores de resistência mecânica satisfatórios quando aplicados ao CAT\_B e queda na resistência quando aplicada ao CAT\_A (CAT\_A\_0,49 = 16 MPa e CAT\_B\_0,70 = 40 MPa aos 28 dias);

Com as análise realizadas o objetivo do trabalho de incorporar a CCA ao CAT e verificar sua influência nas propriedades foi alcançado.

## 5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Análise do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , incorporado pelo MK na composição do CAT e sua influência na formação dos compostos hidratados;
- Verificação de mais proporções de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para CAT's com escória A;
- Análise de retração plástica e retração por secagem das pastas de CAT contendo CCA.
- Análise da durabilidade dos CAT's.

## REFERÊNCIAS

- ABCP, A. B. D. C. P.-. “Guia básico de utilização do Cimento Portland.”. Boletim técnico 106, São Paulo, 2002.
- AITCIN, P. C.; MINDESS, S. Sustainability of Concrete. USA e Canada: Spon Press, 2011.
- ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, v. 47, 55–62 p., 2001.
- ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. *Cement and Concrete Research*, 61-62, p. 20-27, 2014.
- ARNOLD, M. C.; VERGAS, A. S.; BIANCHINI, L. Study of electric-arc furnace dust (EAFD) in fly ash and rice husk. *Advanced Powder Technology* 28 , p. 2023–2034, 2017.
- BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem Concr Res*, p. 658-670, 2005.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos Resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para a produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 36-42, 2012.
- BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to sulphuric acid attack with consecutive pH reduction. *Cement and Concrete Research*, 37, p. 1070-1084, 2007.
- BEN HAHA, M. et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, v. 42, ed. 1, 74–83 p., 2012.
- BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G. Influence of slag chemistry on the hy-dration of alkali-actived blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 1, p. 955-963, 2011.
- BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G. Influence of slag chemistry on the hydra-tion of alkali-actived blast-furnace slag - Part II: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 1, p. 74-83, 2012.

BERNAL, S. A. et al. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cement and Concrete Research*, v. 41, 1–8 p., 2011.

BICH, C.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 3-4, p. 194-200, maio, 2009.

BIN, Q. Investigation of alkali-steel and BFS slag cements (dissertation, in Chinese). Nanjing: Nanjing Institute of Chemical Technology, 1998.

BUCHWALD, A. H.; KAPS, H. C. Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence of their composition. *Advances in geopolymer Science & Technology. Journal of Materials Science*, v. 42, ed. 9, 3024–3032 p., 2007.

BUI, D.; HU, J.; STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, Volume 27, Issue 3, p. 357-366, 2005.

CELIK, F.; CANAKCI, H. An investigation of rheological properties of cement-based grout mixed with rice husk ash (RHA). *Construction and Building Materials*, 91, p. 187-94, 2015.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. *J. Mater. Sci.* 32 (6), p. 565-570, 2003.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P. Evaluation of nitric and acetic acid resistance of cement mortars containing high-volume black rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 133, p. 365-373, 2014.

CHEN, W.; BROUWERS, H. J. H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*, v.42, ed. 2, 428–443 p., 2007.

CHINDAPRASIRT, P. et al. Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, 21, p. 1356-1361, 2007.

CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S.; SIRIVIVATNANON, V. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. *Construction and Building Materials*, 22, p. 932-938, 2008.

CONAB. (Companhia Nacional de Abastecimento), Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, 2014.

DARSANASIRI, A. G. N. D. et al. Ternary alkali aluminosilicate cement based on rice husk ash, slag and coal fly ash. *Journal of Building Engineering*, n. 19, p. 36-41, 2018.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers—inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.*, 37 (8), p. 1633-1659, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: *Proceedings of 2005 geopolymer conference*, vol. 1, 9–15 p, 2005.

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSHIL, K. Medium-term phase stability of Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O geopolymer systems. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6, p. 870-876, June 2008.

DELLA, V.; KU, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Mater. Lett.*, 57, p. 818-821, 2002.

DINIZ, J. et al. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssigo, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. *Ciência e Natureza*, Santa Maria, Rio Grande do Sul, v.26, n. 2, p25-32, 2004.

DNPM. *Caulim*, Belém, 2012.

DUXSON, P. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2006.

DUXSON, P. et al. The effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (4), p. 832-839, 2005.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. v. 42, ed. 9, 2917–2933 p. DOI 10.1007/s10853-006-0637-z., 2007a.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (12), p. 3864-3869, 2008.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, p. 3864-3869, 2008.

DUXTON, P. E. A. The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". *Cement and Concrete Research*, p. v.37, n.12, p. 1590-1597, 2007.

EIA. (Energy International Agency) *Cement Technology Roadmap 2009 Carbon Emissions Reductions up to 2050*. Paris, 2009.

EL- AZIZ, M. A. et al. Effect of polycarboxylate on rice husk ash pozzolanic cement. *Silic. Indus*, 69, p. 73-84, 2004.

FERNADEZ-CARRASCO, L.; PALOMO, A.; FERNADEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of “pozzolan–calcium aluminate cement” mixtures [C]//12th. International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, p. 8-13, 2007.

FERNADEZ-JIMENEZ, A.; GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Mater Sci*, p. 3055-3065, 2007.

FERNADEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; VAZQUEZ, T. Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate Part I. Strength and microstructural development [J] *J AM Ceram Soc*, p. 1231-1236, 2007.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; TRANGAVAL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. *Construction and Building Materials* 22, p. 1675-1683, 2008.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. *Construction and Building Materials*, 119, p. 175-184, 2016.

GRACIOLI, B. et al. Considerations on the mechanical behavior and hydration process supersulfated cement (CSS) formulated with phosphogypsum. *Revista Matéria* ISSN 1517-7076 artigo e11775, p. vol.22, n.1, e11775., 2017.

GRUSKOVNJAK, A. E. A. “Hydration mechanisms of super sulphated slag cement.”. *Cement and Concrete Research*. 983–992, 2008.

GRUSKOVNJAK, A. et al. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Advances in Cement Research*, v. 18, n. 3, 119–128 p., 2006.

HAMZEH, Y. et al. Study on the effects of white rice husk ash and fibrous materials additions on some properties of fibrecement composites. *Journal of Environmental Management*, 117, p. 263-267, 2013.

HUANG, S. et al. Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed. *Powder Technol*, 117, p. 232-238, 2001.

HWANG, C.; HUYNH, T. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, n. 101, p. 1-9, 2015.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Indicadores Conjunturais: produção agrícola. Brasília: IBGE. Disponível em: Acesso em: 31 de março de 2018, 2017.

IPCC. (Intergovernmental Panel of Climate Change) Chapter10 - Industry, In "Intergovernmental Panel on Climate Change". Berlim, 2014.

JONH, M. V. Cimentos de Escória Ativa com Silicatos de Sódio. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo., p. 199p., 1995.

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in Alternative Cementitious Binders. Cement and Concrete Research, p. v.41, 1232-1243p., 2011.

KANAN, V.; GANESAN, K. Mechanical and transport properties in ternary blended self compacting concrete with metakaolin and fly ash. J. Mech. Civil Eng., 2, p. 22-31, 2012.

KANNAN, V.; GANESAN, K. Chloride and chemical resistance of self compacting concrete containing rice husk ash and metakaolin. Construction and Building Materials, 51, p. 225-234, 2014.

KARIM, M. R. et al. Fabrication of a non-cement binder using slag, palm oil fuel ash and rice. Construction and Building Materials 49, p. 894-902, 2013.

KHAN, R. et al. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. Construction and Building Materials,30, p. 360-365, 2012.

KUENZEL, C. et al. Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers. Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 10, 2012.

KUSBIANTORO, A. et al. The effect of microwave incinerated rice husk ash on the compressive and bond strength of fly ash based geopolymer concrete. Construction and Building Materials, n. 36, p. 695-703, 2012.

LANGARO, E. A. et al. The influence of chemical composition and. Revista Matéria ISSN 1517-7076 artigo e11792. , p. vol. 22 n.01, 2017.

LE, H. T. et al. Effect of macro-mesoporous rice husk ash on rheological properties of mortar formulated from self-compacting high performance concrete. Construction and Building Materials, 80, p. 225-235, 2015.

LEE, N. K.; JANG, J. G.; LEE, H. K. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. Cement & Concrete Composites, 53, p. 239-248, 2014.

LIU, Y.; ZHU, W.; YANG, E. -H. Alkali-activated ground granulated blast-furnace slag incorporating incinerator fly ash as a potential binder. Construction and Building Materials, 112, p. 1005-1012, 2016.

LLOYD, R. R. Accelerated ageing of geopolymers. *Geopolymers*, p. 139-166, 2009.

LOGESH KUMAR, M.; REVATHI, V. Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar – a feasibility study. *Construction and Building Materials*, 114, p. 1-5, 2016.

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo., p. 184, 2015.

LONGHI, M. A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of. *Journal of Cleaner Production*, v. 115, p. 265-272, 2016.

MADANDOUST, R. et al. Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete. *Biosyst Eng*, 110, p. 144-152, 2011.

MANCIO, M. Impacto Ambiental da Indústria Cimenteira e o Desenvolvimento de Novos Eco-cimentos.. Seminário de Sustentabilidade da Cadeia Produtiva do Cimento. In: 53 Congresso Brasileiro de Concreto. IBRACOM, 2011.

MARTÍNEZ, J. et al. Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica em sílice. *Rev. Fac. Ingeniería Univ. Antioquia*, 51, p. 1170-1176, 2010.

MDIC. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Nota técnica Plano Indústria Subsetor Cimento. Disponível em . Acesso em: fev de 2017., 2017.

MEHTA, P. K. Siliceous ashes and hydraulic cements prepared therefrom. Belgium Patent 802909 U.S.(1973) Patent 4105459, 1978.

MEHTA, P. K. The chemistry and technology of cement made from rice husk ash. In: *Proceedings, workshop on rice husk ash cement, regional center for technology transfer. Bangalore, India*, p. 113-22, 1979.

MILLER, S. A.; HORVATH, A.; MONTEIRO, P. J. M. Readily implementable techniques can cut annual CO2 emissions. *Environmental Research Letters*, 2016.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. *Materials Science and Engineering A*, n. 528, p. 7395-7401, 2011.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. *Journal of cleaner production*, p. 128-134, 2016.

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



PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, v. 22, ed. 7, 1315–1322 p, 2008.

PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1481-1486, 2003.

PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. v. 33, n. ed.9, p. 1481-1486, 2003.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S. Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM): Comparison with TGA and DTA. *thermochimica Acta*, v. 444, p. 75-82, 2006.

PINTO, T. A. *Introdução ao Estudo dos Geopolímeros*. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2006.

PITT, N. Process for preparation of siliceous ashes, U.S. Patent 3959007, 1976.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead, Cambridge, UK, p. 50-71, 2009.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers an Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*, v. 44, n. 1, p. 299-327, jul., 2014.

PUERTAS, F. E. A. *Morteros de Escoria Activada Alcalinamente. Propiedades y Durabilidad*, 2003.

PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 43, p. 70-80, 2013.

RAJAMMA, R.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends. *Fuel*, 98, p. 265-271, 2012.

ROSELLÓ, J. et al. Rice straw ash: A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems. *Industrial Crops and Products*, 103, p. 39-50, 2017.

SAFIUDDIN, M.; WEST, J.; SOUDKI, K. Hardened properties of self-consolidating high performance concrete including rice husk ash. *Cement and Concrete Composites* 32, Issue 9, p. 708-717, 2010.

SALAS, A. et al. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 39, p. 773-778, 2009.

SALAZAR-CARRENO, D.; GARCÍA-CÁCERES, R. G.; ORTÍZ-RODRÍGUEZ, O. O. Laboratory processing of Colombian rice husk for obtaining amorphous silica as concrete supplementary cementing material. *Construction and Building Materials*, 96, p. 65-75, 2015.

SALAZARCARRNO, D.; GARCÍA-CÁCERES, R. G.; ORTIZ-RODRÍGUEZ, O. O. Laboratory processing of Colombian rice husk for obtaining amorphous. *Construction and Building Materials* 96, p. 65-75, 2015.

SANTHANAM, M. et al. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 33, p. 341-346, 2003.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results. *Cement and Concrete Research*, 32, p. 915-921, 2002.

SARASWATHY, V.; SONG, H.-W. Corrosion performance of rice husk ash blended concrete. *Construction and Building Materials*, 21, p. 1779-1784, 2007.

SENSALE, G. R. Effects of RHA on autogenous shrinkage of Portland cement pastes. *Cement & Concrete Composites*, 30, p. 892-897, 2008.

SENSALE, R. G. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. *Cement & Concrete Composites*, 32, p. 718-725, 2010.

SHARP, J. H.; MACPHEE, D. E.; GARTNER, E. M. Novel cement systems (sustainability) Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium. *Advances in Cement Research*, v. 22, n. 4, p. 195-202, 2010.

SHATAT, M. R. Hydration behavior and mechanical properties of blended cement containing various amounts of rice husk ash in presence of metakaolin. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, p. S1869-S1874, 2016.

SHI, C. et al. Classification and Characteristics of Alkali-Activated Cements. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012.

SHI, C.; DAY, L. Y.; TANG, X. Studies on the activation of phosphorus slag, proceedings of 3rd international conference on the use of fly ash [J]. *Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete SP-114 (Supplementary Papers)*, Trondheim, Norway, p. 657-666, 1989.

SHI, C.; DAY, R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*, v. 25, ed. 6, 1333–1346 p, 1995.

SHI, C.; DAY, R. L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cem Concr Res*, p. 439-447, 1996.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, ed. 7, 750–763 p., 2011.

SNIC. Relatório Anual da Indústria do Cimento. Rio de Janeiro, 2013.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Resultados Preliminares até dez. 2015. Rio de Janeiro, p. 1p, 2015.

SORE, S. O. et al. Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, n. 124, p. 301-311, 2016.

STURM, P. et al. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. *Construction and Building Materials*, n. 124, p. 961–966, 2016.

TAKEDA, H. et al. Characterization of Zeolite in Zeolite-Geopolymer Hybrid Bulk Materials Derived from Kaolinitic Clays. *Materials*, v. 6, p. 1767-1778, 2013.

TASHIMA, M. M. et al. Reuse of Rice Husk Ash in Building Constructions. *HOLOS Environment*, v. 11, n. 1, p. 81, ISSN: 1519-8634, 2011.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*, n. 2, 1997.

TAZAWA, E.; MIYAZAWA, S.; KASAI, T. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 2, p. 288-292, 1995.

TCHAKOTÉ, H. K. et al. Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Chemie der Erde*, p. 77 257-266, 2017.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from. *Construction and Building Materials*, p. 114 276-289, 2016.

THOMAS, B. S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, p. 3913-3923, 2018.

THOMAS, R. J. et al. Micromechanical properties of alkali-activated slag cement binders. *Cement and Concrete Composites*, v. 90, p. 241-256, 2018.

TITILLOYE, J. O.; ODETOYE, T. E.; ABU BAKAR, M. S. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. *Industrial Crops and Products*, 47, p. 199-203, 2013.

VAN DEVENTER, J. S. J. et al. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste Biomass Valoriz* 1 (1), p. 145-155, 2010.

VAN TUAN, N. et al. The study of using rice husk ash to produce ultra high performance concrete. *Construction and Building Materials* 25, p. 2030-2035, 2011.

VENKATANARAYANAN, H. K.; RANGARAJU, P. R. Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties of blended cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, 55, p. 348-363, 2015.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali-activated slag cement. *Cem. Concr. Res.* 25 (3), p. 561-571, 1995.

YA-MIN, G. et al. Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below- and about-normal temperature. *Construction and Building Materials*, v. 79, p. 1-8, 2015.

YAO, X.; YANG, T.; ZHANG, Z. Compressive strength development and shrinkage of alkali-activated fly ash-slag blends associated with efflorescence. *Sustainability of Energy Systems*, 2015.

YIP, C. K. et al. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cem. Concr. Compos.* 30 (10), p. 979-985, 2008.

YIP, C. K. et al. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cem. Concr. Res.* 38 (4), p. 554-564, 2008.

YIP, C. K. et al. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, v. 38, ed. 4, 554–564 p., 2008a.

YIP, C. K. et al. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, ed. 10, 979–985 p., 2008b.

## APÊNDICE A

O APÊNDICE A apresenta os valores de resistência à compressão das pastas de escória A e B com diferentes relações CaO/SiO<sub>2</sub>, nas idades de 7, 28 e 91 dias.

**Tabela 6** – Resistência à compressão para o CAT\_A\_0,97

CAT_A_0,97	Compressão (Mpa)		
	7 Dias	28 dias	91 dias
CP1	14,78	39,33	46,62
CP2	12,85	33,13	45,64
CP3	13,03	33,39	43,12
<b>Média</b>	13,55	35,28	45,13
<b>Desvio P</b>	1,07	3,51	1,81
<b>Coef. V(%)</b>	1,14	12,30	3,26

**Tabela 7**- Resistência à compressão para o CAT\_A\_0,49

CAT_A_0,49	Compressão (Mpa)		
	7 Dias	28 dias	91 dias
CP1	7,68	16,96	27,06
CP2	7,07	17,12	27,04
CP3	8,02	16,43	26,03
<b>Média</b>	7,59	16,84	26,71
<b>Desvio P</b>	0,48	0,36	0,59
<b>Coef. V(%)</b>	0,23	0,13	0,35

**Tabela 8** - Resistência à compressão para o CAT\_B\_1,37

CAT_B_1,37	Compressão (Mpa)		
	7 Dias	28 dias	91 dias
CP1	10,21	17,81	16,70
CP2	10,72	17,14	17,75
CP3	9,82	17,58	17,94
<b>Média</b>	10,25	17,51	17,46
<b>Desvio P</b>	0,45	0,34	0,67
<b>Coef. V(%)</b>	0,20	0,12	0,45

**Tabela 9** - Resistência à compressão para o CAT\_B\_0,70

CAT_B_0,70	Compressão (Mpa)		
	7 Dias	28 dias	91 dias
CP1	13,43	40,41	40,72
CP2	14,50	41,71	41,94
CP3	13,05	40,54	41,26

<b>Média</b>	13,66	40,89	41,31
<b>Desvio P</b>	0,75	0,72	0,61
<b>Coef. V(%)</b>	0,57	0,51	0,37

**Tabela 10** - Resistência à compressão para o CAT\_B\_0,90

<b>CAT_B_0,90</b>	<b>Compressão (Mpa)</b>		
	<b>7 Dias</b>	<b>28 dias</b>	<b>91 dias</b>
CP1	32,88	41,35	41,77
CP2	31,97	39,98	42,32
CP3	32,69	40,03	41,03
<b>Média</b>	32,51	40,45	41,77
<b>Desvio P</b>	0,48	0,78	0,52
<b>Coef. V(%)</b>	0,23	0,60	0,42