



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

JOÃO PEDRO BITTENCOURT BATISTA

**ESTUDO DA CINZA DE FOLHA DE CANA-DE-AÇÚCAR EM AGLOMERANTES
ATIVADOS ALCALINAMENTE BASEADO NO RESÍDUO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Ilha Solteira
2018

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JOÃO PEDRO BITTENCOURT BATISTA

**ESTUDO DA CINZA DE FOLHA DE CANA-DE-AÇÚCAR EM AGLOMERANTES
ATIVADOS ALCALINAMENTE BASEADO NO RESÍDUO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia de Ilha
Solteira – UNESP para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimento: Estruturas e
Materiais de Construção Civil

Prof. Dr. João Cláudio Bassan de
Moares
Orientador

Prof. Dr. Jorge Luis Akasaki
Coorientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B333e Batista, João Pedro Bittencourt.
Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar em aglomerantes ativado
alcalinamente baseado no resíduo de cerâmica vermelha / João Pedro
Bittencourt Batista. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
91 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2018

Orientador: João Cláudio Bassan de Moares

Coorientador: Jorge Luis Akasaki

Inclui bibliografia

1. Ativação alcalina. 2. Valorização dos resíduos. 3. Análise microestrutural.
4. Resistência à compressão.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar em aglomerantes ativados alcalinamente baseado no resíduo de cerâmica vermelha

AUTOR: JOÃO PEDRO BITTENCOURT BATISTA

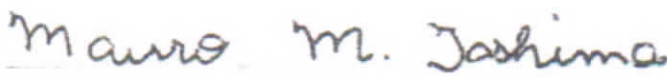
ORIENTADOR: JOÃO CLAUDIO BASSAN DE MORAES

COORDENADOR: JORGE LUIS AKASAKI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL, área: Estruturas pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOÃO CLAUDIO BASSAN DE MORAES
ITA / Instituto Tecnológico de Aeronáutica



Prof. Dr. MAURO MITSUUCHI TASHIMA
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. LUCÍA REIG CERDÁ
Departamento Ingeniería Mecánica i Construcció - ETSCE / Universitat Jaume I - Espanha

Ilha Solteira, 22 de outubro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais Catarina e Roberto, à minha irmã Tábata e a minha avó Eva (*in memoriam*).

Aos meus amigos, Maju, Gasi, Gustavo, Ruan e Paula pela amizade e companheirismo.

Agradeço orientador e coorientador Prof. Dr. João Cláudio B. de Moraes e Prof. Dr. Jorge Luis Akasaki, além do Prof. Dr. Jordi Payá pelo apoio e orientação neste trabalho.

Agradeço aos professores e integrantes do grupo MAC, principalmente ao Prof. Dr. Mauro M. Tashima e Adriana.

Agradeço aos técnicos da UNESP – Ilha Solteira pelo auxílio durante a pesquisa.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

Ativação alcalina pode ser definida como uma reação química em que um sólido aluminossilicato, chamado de precursor, misturado com uma solução alcalina, chamada de ativador, que reage e forma um material com propriedades cimentantes chamado aglomerantes ativados alcalinamente (AAA). O desenvolvimento desta tecnologia tem ganhado destaque na construção civil, pois além de apresentar desempenho comparável ao cimento Portland, possibilita na redução de emissão de dióxido de carbono e na utilização de subprodutos e/ou resíduos como matéria prima. O objetivo desta pesquisa é estudar o resíduo da indústria agrícola, a cinza de folha de cana-de-açúcar (CFC), formando um sistema binário com o resíduo de cerâmica vermelha (RCV), em aglomerantes ativado alcalinamente. Assim, foram produzidos aglomerantes ativados alcalinamente utilizando, como ativador, uma solução de NaOH e silicato de sódio, com diferentes proporções de RCV/CFC e adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As pastas e argamassas produzidas foram avaliadas em duas diferentes condições de cura – temperatura ambiente (25 °C) e em banho térmico (65 °C). Para a análise da microestrutura, foram feitos os ensaios em pastas de Difractometria de Raios – X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Já para analisar o desempenho mecânico, foi realizado ensaio de resistência à compressão de argamassas. Os resultados mostraram que o emprego da CFC melhorou o desempenho mecânico em todas as proporções utilizadas de RCV/CFC em relação ao controle (100/0), alcançando resistência máxima de 41,6 MPa aos 90 dias a 25 °C e 42,5 MPa aos 7 dias a 65 °C, para a argamassa com relação 50/50. Portanto, pode-se concluir que a cinza de folha de cana-de-açúcar possui um excelente potencial para utilização em sistema combinado com RVC em aglomerantes ativados alcalinamente, contribuindo com a valorização dos resíduos.

Palavras-chave: Ativação alcalina. Valorização dos resíduos. Análise microestrutural. Resistência à compressão.

ABSTRACT

Alkaline activation can be defined as a chemical reaction in which a solid aluminosilicate, named precursor, mixed with an alkaline solution, named activator, reacts and forms a material with cementing properties named alkali-activated binders (AAB). The development of this technology has been highlighted in civil construction due its performance similar to Portland cement and also because the reduction of CO_2 emissions and the possibility of using by-products and/or residues as raw materials. The aim of this study is to assess the use of a residue from sugar cane industry, the sugarcane straw ash (SCSA), in a binary system with the red clay brick waste (RCBW), as an alkali-activated binder. Thus, alkali-activated binders were produced using NaOH and sodium silicate as activator with different ratios of RCBW/SCS and $Ca(OH)_2$ addition. Pastes and mortars were assessed with different curing conditions - room temperature (25°C) and thermal bath (65°C). The microstructure of the system was assessed in pastes by the X - Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR). In order to evaluate the mechanical behavior, a compressive strength test was carried out in mortars. The results showed that the use of SCSA improved the mechanical properties for all RCBW/SCSA ratios compared to control (100/0), yielding a maximum compressive strength of 41.6 MPa at 90 days at 25 °C and 42.5 MPa at 7 days at 65 °C for 50/50 ratio. Therefore, it can be concluded that the sugarcane straw ash has an excellent potential in binary system with RVC to produce alkaline activated binders, providing a valorisation of wastes.

Keywords: Alkaline activation. Valorization of wastes. Microstructural analysis. Compressive strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução histórica dos principais trabalhos desenvolvidos sobre ativação alcalina	18
Figura 2 - Produção científica sobre ativação alcalina nas últimas décadas. A linha pontilhada se refere a trabalhos com o termo “ativação alcalina” e a linha contínua com o termo “geopolímeros”.	18
Figura 3 - Produção mundial de cimento nos últimos anos.....	20
Figura 4 - Primeira fase do mecanismo de reação para materiais com baixo teor de cálcio	23
Figura 5 - Segunda fase do mecanismo de reação para materiais com baixo teor de cálcio	24
Figura 6 - Esquematização da ativação alcalina da cinza volante	25
Figura 7 - Desenvolvimento microestrutural de materiais com baixo teor de cálcio durante a ativação alcalina.....	26
Figura 8 - Diagrama de geopolimerização do metacaulim	26
Figura 9 - Resistência mecânica em relação ao tempo de cura para argamassas curadas a 65°C.....	33
Figura 10 - Composição do RCD utilizado (%) em massa	35
Figura 11 - Resistência mecânica em função da temperatura de cura	37
Figura 12 - Resistência à compressão em função da temperatura de cura	38
Figura 13 - Resistência à compressão em relação ao agregado utilizado aos 7 dias de cura a 65 °C	40
Figura 14 - Curva granulométrica da areia utilizada	46
Figura 15 - Imagem do moinho de bolas utilizado para moagem.....	47
Figura 16 - Esquematização da difração de raios-X.....	49
Figura 17 - Temperatura de queima da folha de cana-de-açúcar em função do tempo	51
Figura 18 - Cinza de folha de cana-de-açúcar moída e peneirada.....	52
Figura 19 - Resíduo de cerâmica vermelha antes e após a moagem e peneiramento	52
Figura 20 - Corpos-de-prova para o ensaio de compressão	54
Figura 21 - Organograma da caracterização dos precursores e dos ensaios realizados nas pastas e argamassas	56

Figura 22 - Difração de Raios-X da cinza de folha de cana-de-açúcar. (Legenda: Q: Quartzo; S: Silvita; C: Calcita).....	59
Figura 23 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado da CFC para diferentes tempos de moagem.	60
Figura 24 - Distribuição granulométrica pela derivada do volume passante acumulado da CFC para diferentes tempos de moagem.....	60
Figura 25 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado e sua derivada da CFC por 50 minutos de moagem.....	62
Figura 26 - FTIR da cinza de folha de cana-de-açúcar	63
Figura 27 - Difração de Raios-X do resíduo de cerâmica vermelha.	64
Figura 28 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado e sua derivada do RCV para o tempo de 50 minutos.....	65
Figura 29 - FTIR do resíduo de cerâmica vermelha	66
Figura 30 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 25°C	68
Figura 31 - Resistência à compressão em função da substituição (%) do RCV por CFC para as argamassas curadas a 25°C	68
Figura 32 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 65°C	69
Figura 33 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 65°C	70
Figura 34 - Comparação das resistências em função da substituição (%) do RCV pela CFC de argamassas curadas a temperatura de 25°C e 65°C.....	71
Figura 35 - Análise de DRX dos precursores (CFC e RCV) e das pastas 100/0 e 50/50 curadas por 90 dias a 25°C. (Legenda: Q: Quartzo; S: Silvita; C: Calcita; M: Muscovita; An: Anortita).	72
Figura 36 - Análise de DRX das pastas 100/0 e 50/50 curadas por 90 dias a 25°C e 100/0 e 50/50 curadas por 7 dias a 65°C. (Legenda: Q: Quartzo; C: Calcita; M: Muscovita; An: Anortita).	73
Figura 37 - FTIR dos aglomerantes e das pastas (RCV/CFC) curadas por 90 dias a 25°C: a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) CFC, e) RCV e f) cal.	74
Figura 38 - FTIR para as pastas em relação às porcentagens de CFC (0, 25 e 50%) curadas em câmara úmida a 25°C (C- RCV/CFC) e em banho térmico a 65°C (B- RCV/CFC).	75

Figura 39 - MEV das pastas controle e com 50% de CFC, com proporções RCV/CFC de: a) 100/0 - 7 dias a 65°C, b) 50/50 - 7 dias a 65°C, c)100/0 - 90 dias a 25°C e d) 50/50 - 90 dias a 25°C.....	76
Figura 40 - Diferentes produtos nas pastas curadas por 7 dias a 65°C: a) 100/0 e b) 50/50	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização física do agregado miúdo	46
Tabela 2 - Composição química da cinza de folha de cana-de-açúcar (%)	57
Tabela 3 - Diâmetros (μm) relativos às porcentagens passantes para cada tempo de moagem	61
Tabela 4 - Composição química resíduo de cerâmica vermelha (%)	64
Tabela 5 - Diâmetros (μm) relativos às porcentagens para cada tempo de moagem	65
Tabela 6 - Resultados de resistência à compressão das argamassas 100/0, 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50 após 3, 7, 28 e 90 dias de cura (25 °C) e 1, 3 e 7 dias de cura (65 °C) e seus respectivos desvios padrão	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Estrutura da dissertação	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Ativação Alcalina	17
3.2	Materiais ativados alcalinamente como uma alternativa sustentável	19
3.3	Mecanismos de reação	20
3.4	Ativadores alcalinos	27
3.5	Precursores	29
3.5.1	<i>A utilização de resíduos na produção de aglomerantes ativados alcalinamente</i>	30
3.6	Influência da adição de cal em aglomerantes ativados alcalinamente	35
3.7	Efeito da condição de cura em materiais ativados alcalinamente	36
3.8	Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)	38
3.9	Cinza da folha de cana-de-açúcar	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	Materiais	44
4.1.1	<i>Precursores</i>	44
4.1.2	<i>Hidróxido de cálcio</i>	45
4.1.3	<i>Solução ativadora</i>	45
4.1.4	<i>Água de amassamento</i>	45
4.1.5	<i>Agregado miúdo</i>	45
4.1.6	<i>Outros reagentes químicos</i>	46
4.2	Equipamentos	47

4.2.1	Moinho	47
4.2.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	47
4.2.3	Difratômetro de Raios-X (DRX)	48
4.2.4	Granulometria a laser	49
4.2.5	Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2.6	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	50
4.2.7	Máquina Universal de Ensaio	50
4.3	Procedimento experimental	50
4.3.1	Produção da cinza de folha de cana-de-açúcar	50
4.3.2	Produção do resíduo de cerâmica vermelha	52
4.3.3	Preparação da solução alcalina	53
4.3.4	Preparação de pastas	53
4.3.5	Preparação de argamassas	53
4.3.6	Proporções dos aglomerantes ativado alcalinamente	54
4.3.7	Ensaio realizados	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Caracterização dos precursores sólidos	57
5.1.1	Caracterização da cinza de folha de cana-de-açúcar	57
5.1.2	Caracterização do resíduo de cerâmica vermelha	63
5.2	Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar a base de resíduo de cerâmica vermelha em argamassas	67
5.3	Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar a base de resíduo de cerâmica vermelha em pastas	71
5.3.1	Difração de Raios-X (DRX)	71
5.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	73
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
6	CONCLUSÃO	77

7	PROPOSTAS FUTURAS	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o interesse da comunidade científica em tecnologias que possibilitam um desenvolvimento com menores impactos ambientais tem aumentado. Assim, a ativação alcalina tem-se destacado na produção de matrizes cimentantes de forma sustentável. Esta tecnologia se baseia na utilização de materiais silicoaluminosos, chamados de precursores, que são ativados por meio de uma solução alcalina, ativador.

Estima-se que para produzir 1 tonelada de cimento é gerado 0,66 – 0,82 toneladas de CO₂ na atmosfera, isto representa em torno de 5 - 7% das emissões mundiais (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014). Em comparação com o cimento Portland, os aglomerantes ativados alcalinamente (AAA) podem proporcionar uma redução de até 80% de emissão de CO₂, além de propriedades mecânicas similares ou superiores, como: alta resistência mecânica, boa resistência à abrasão e ao fogo, resistência a vários ácidos e sais, proteção ao aço devido ao alto pH, baixas taxas de difusão de cloretos, etc. (DUXSON et al., 2007).

Em 2009, foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, na cidade de Copenhague, e apesar de não conseguir grandes avanços, foi de comum acordo o estabelecimento das datas de 2020 e 2050 serem pontos de referências para se analisar as mudanças climáticas (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Segundo a “International Energy Agency” (IEA), em 2050, a produção de cimento pode alcançar 4,4 bilhões de toneladas. Sendo assim, em 2008, na reunião da cúpula do G8, em Hokkaido, líderes mundiais solicitaram para a IAE, a criação de um projeto de incentivo a tecnologias que permitem a redução de emissão de CO₂. Mais recente, em 2015, foi realizado em Paris, a COP21. O principal objetivo foi estabelecer um acordo, que ficou conhecido como acordo Paris, sobre as mudanças climáticas. O acordo Paris, que entrará em vigor em 2020, tem como escopo medidas para que a temperatura média do planeta tenha um aumento menor que 2°C. Com esse objetivo, o Brasil colocou como umas das metas a redução da emissão de CO₂ em 37% até 2025 e ampliando para 43% até o ano de 2030 (BRASIL, 2017).

Além da possível redução de dióxido de carbono, estes materiais ativados alcalinamente podem utilizar subprodutos e/ou resíduos como matéria prima, trazendo

assim, diversas vantagens em sua utilização, já que a gestão de resíduos é um problema em diversas indústrias em todo o mundo.

De acordo com Provis (2017), um fator importante para que a ativação alcalina seja amplamente utilizada é a disponibilidade de matéria prima tanto para o ativador como precursor. Estes materiais podem possuir disponibilidade limitada, além de alguns já serem utilizados como adições/substituições com o cimento Portland (escória, metacaulim e cinza volante). McLellan et al. (2011) destacaram que o custo dos aglomerantes ativados alcalinamente (AAA) em relação ao cimento Portland pode variar de 72% de redução a um aumento de 8 vezes. O principal motivo é o transporte da matéria prima utilizada, sendo extremamente importante que a disponibilidade seja próxima da produção da matriz cimentante.

Neste contexto, este trabalho estuda um novo precursor composto por dois resíduos abundantes no Brasil: a cinza de folha de cana-de-açúcar (CFC), um resíduo agrícola e o resíduo de cerâmica vermelha (RCV).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido pela Índia e China. A safra de 2017/2018 foi de 641 milhões de toneladas (CONAB, 2018). São gerados 140 Kg de folha para cada tonelada de cana-de-açúcar colhida e a CFC é um resíduo produzido a partir da queima da folha de cana-de-açúcar (BNDES & CGEE, 2008). Já a indústria de cerâmica vermelha representa cerca de 1% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI), isto significa 4,8% do faturamento da indústria da construção civil. O resíduo de cerâmica vermelha é produzido durante o processo de fabricação ou após a utilização do produto.

Para realizar este estudo, o precursor, composto por dois resíduos (CFC e RCV), foi ativado alcalinamente com uma solução de hidróxido e silicato de sódio para produzir pastas e argamassas. Em seguida, foram conduzidos ensaios para avaliar a microestrutura das pastas, como: Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), além de ensaio a resistência à compressão em argamassas. Com finalidade de avaliar as amostras com diferentes curas, as pastas e argamassas foram mantidas tanto em temperatura ambiente (25°C), quanto em banho térmico (65°C).

Apesar de já existirem trabalhos utilizando estes materiais como aglomerantes ativados alcalinamente, como Moraes (2017), Reig et al. (2013) e Robayo et al. (2016); não foi encontrado nenhum estudo utilizando o binário CFC e RCV. Portanto, este trabalho apresenta um estudo de uma nova combinação de precursor, que além de

ajudar a promover a tecnologia da ativação alcalina, ajuda na valorização dos resíduos.

1.1 Estrutura da dissertação

O estudo foi dividido em sete capítulos, começando pela Introdução, descritos a seguir:

O capítulo II apresenta o objetivo principal e os específicos do trabalho.

O capítulo III consta a revisão bibliográfica abordando os principais tópicos sobre a ativação alcalina, como seu mecanismo de reação, ativadores e precursores, além de pesquisas sobre os resíduos utilizados, a cinza de folha de cana-de-açúcar e o resíduo de cerâmica vermelha.

O capítulo IV descreve os materiais e equipamentos utilizados, o procedimento experimental detalhado, além da caracterização dos precursores.

O capítulo V apresenta os resultados obtidos bem como as análises e discussões realizadas.

Por fim, o capítulo VI expõe as conclusões realizadas da dissertação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o potencial da cinza da folha de cana-de-açúcar (CFC) para a produção de aglomerantes ativado alcalinamente (AAA) em sistema combinado com o resíduo de cerâmica vermelha (RCV).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural do AAA produzido por meio de argamassas e pastas;
- ✓ Estudar o efeito da temperatura, tempo de cura e a influência da substituição parcial do RCV pela CFC na matriz cimentante em diferentes proporções.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ativação Alcalina

Ativação alcalina pode ser definida como uma reação química em que um material silicoaluminoso, chamado de precursor, misturado com uma solução alcalina, chamada de ativador alcalino, reage e forma um material com propriedades cimentantes chamado aglomerantes ativados alcalinamente (PROVIS, 2017; PACHECO-TORGAL et al., 2015).

O primeiro indício da utilização da ativação alcalina foi em 1930, com o químico e engenheiro alemão Kuhl (SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006). Porém, de acordo com Pacheco-Torgal, Castro-gomes e Jalali (2008), o desenvolvimento de aglomerantes ativados alcalinamente teve maior contribuição em 1940 com o trabalho de Purdon, em que o autor estudou a escória de alto forno ativada com hidróxido de sódio e relatou que os hidróxidos alcalinos atuaram como catalisadores.

Após alguns anos sem grandes avanços na área, em 1957, Glukhovsky realizou um trabalho sobre a produção de um novo aglomerante utilizando materiais aluminossilicatos com baixo ou nenhum teor de cálcio, nomeando esse aglomerante de “solo cimento” (PACHECO-TORGAL, 2015; SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006). Em 1981, o cientista francês, Davidovits, produziu aglomerantes misturando uma solução alcalina com combinação de caulinita, calcário e dolomita calcinados. Ele denominou estes aglomerantes como “geopolímeros”. Segundo o cientista francês, são polímeros por possuírem a propriedade de se transformar, polimerizar e endurecer a baixa temperatura, e também são geopolímeros porque são inorgânicos, duros e estáveis a altas temperaturas (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010; SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006). A Figura 1 resume os trabalhos mais relevantes historicamente sobre o tema.

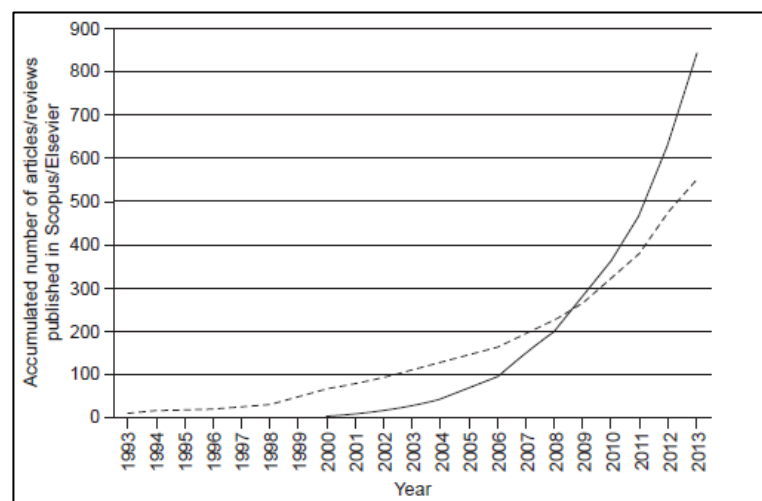
Figura 1 – Evolução histórica dos principais trabalhos desenvolvidos sobre ativação alcalina

Year	Name	Country	Work
1930	Kuhl	Germany	Investigated setting behaviour of slags in the presence of caustic potash.
1937	Chassevent	unknown	Measured reactivity of slags using caustic potash and soda solution.
1940	Purdon	Belgium	Investigated clinker-free cements consisting of slag and caustic soda or slag and caustic alkalis produced by a base and an alkaline salt.
1957	Glukhovsky	USSR	Synthesized binders using hydrous and anhydrous aluminosilicates (glassy rocks, clays, metallurgical slags, etc.) and alkalis, proposed $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ cementing system, and called the binder "soil cement".
1982	Davidovits	France	Mixed alkalis with a burnt mixture of kaolinite, lime stone and dolomite, and used several trademarks such as Geopolymer, Pyrament, Geopolycem, Geopolymite.

Fonte: Shi, Krivenko e Della Roy (2006).

Apesar de outros trabalhos importantes sobre o tema terem se desenvolvido nos anos seguintes, apenas no século XXI houve um aumento significativo nas produções científicas, como se pode observar na Figura 2.

Figura 2 – Produção científica sobre ativação alcalina nas últimas décadas. A linha pontilhada se refere a trabalhos com o termo "ativação alcalina" e a linha contínua com o termo "geopolímeros"



Fonte: Pacheco-Torgal (2015)

Atualmente, o principal desafio é para que os materiais ativados alcalinamente (MAA) possam ser difundidos e aplicados. De acordo com Provis (2013), para que isto aconteça, o material precisa mostrar bom desempenho em relação à reologia, resistência e durabilidade. Van Deventer, Provis e Duxson (2012), enfatizaram a importância da durabilidade para que os MAA possam ter maior reconhecimento e normas regulamentadoras. Duxson et al. (2007), afirmaram que é essencial o estudo de materiais que sejam viáveis em escala real e não apenas em laboratório, além de destacar a importância do estudo de resíduos ou subprodutos como matéria prima, fazendo com que a ativação alcalina possa agregar valor em diferentes mercados ao redor do mundo. Por fim, Ahmari e Zhang (2015), em um estudo sobre MAA utilizados para a produção de blocos de alvenaria, mostraram ser possível a aplicação desta tecnologia na construção civil.

3.2 Materiais ativados alcalinamente como uma alternativa sustentável

Segundo o World Business Council for Sustainable Development (2018), o concreto é o segundo material mais consumido, em volume, no mundo e o cimento Portland é o seu principal constituinte. Para a produção do clínquer, é necessário atingir altas temperaturas, em torno de 1450°C a 1500°C, despendendo assim, uma quantidade de energia estimada em 850 kcal por kg de clínquer. Sua fabricação também implica em uma alta exploração de recursos naturais; o consumo de matéria prima (argila e calcário) é de aproximadamente 1,7 toneladas por tonelada de clínquer (PUERTAS et al., 2008; OSS; PADOVANI, 2003).

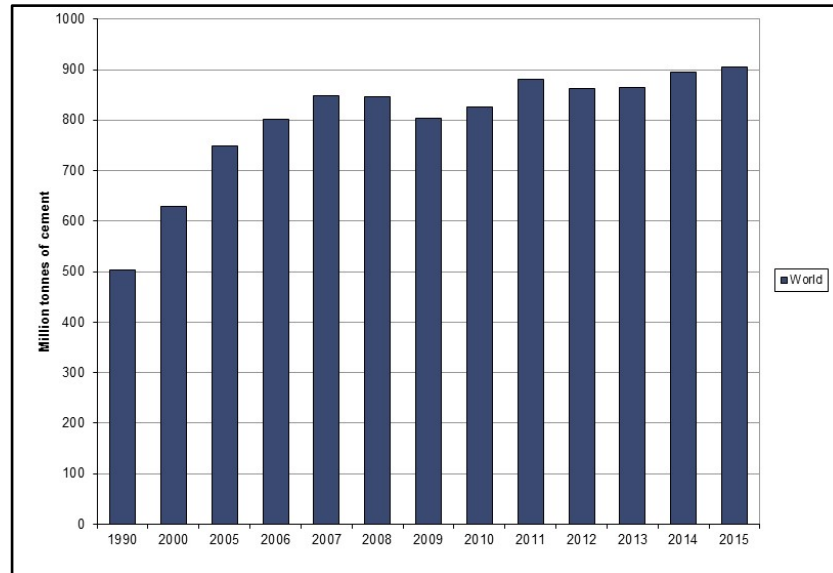
A produção de cimento cresceu quase que exponencialmente nas últimas décadas, atingindo cerca de 1 bilhão de toneladas por ano, Figura 3. Estima-se que para produzir 1 tonelada de cimento é gerado 0,66 – 0,82 toneladas de CO₂ na atmosfera, isto representa em torno de 5 - 7% das emissões mundiais, considerando todos os setores (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014).

A crescente preocupação mundial com problemas ambientais, como as emissões de dióxido de carbono e deposições inadequadas de resíduos industriais, fez com que a comunidade científica investisse em tecnologias sustentáveis, como os materiais ativados alcalinamente.

Em comparação com o cimento Portland, os MAA podem proporcionar uma grande redução de emissão de CO₂. Isto ocorre, principalmente, porque para realizar

a geopolimerização, não há necessidade da calcinação em altas temperaturas, diferentemente do clínquer para fabricação do cimento, que utiliza grande quantidade de energia derivada de combustíveis fósseis, liberando dióxido de carbono.

Figura 3 - Produção mundial de cimento nos últimos anos



Fonte: WBCSD (2015)

Outra grande vantagem da ativação alcalina é a utilização de resíduos e subprodutos como fonte de matéria prima (cinza volante, escória de alto forno, metacaulim, cinza do bagaço de cana-de-açúcar, etc). Esta diversidade faz com que a ativação alcalina seja um processo versátil e localmente adaptável, além de proporcionar o uso adequado dos resíduos utilizados, em vista que muitos destes são descartados em aterros sanitários (BERNAL, 2016; PROVIS, 2017).

Assim, a utilização desta tecnologia possibilita vantagens sustentáveis como a redução da emissão de gases nocivos ao meio ambiente, além da utilização e consequente valorização dos resíduos.

3.3 Mecanismos de reação

Os mecanismos de reação dos materiais ativados alcalinamente dependem tanto da natureza do precursor quanto da solução ativadora. Na década de 1950, Glukhovsky descreveu o processo de reação da ativação alcalina em três fases:

1° etapa: “destruição-coagulação” – primeiramente ocorre a quebra das ligações covalentes de Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si, que acontecem devido ao alto pH da solução alcalina.

2° etapa: “coagulação-condensação” – nesta etapa ocorre à acumulação e o aumento do contato entre os produtos, formando uma estrutura coagulada e então, acontece a policondensação.

3° etapa: “condensação-cristalização” – as partículas originárias da condensação se precipitam para formar os produtos deste processo.

A composição mineralógica da fase inicial, a natureza dos componentes alcalinos e as condições do processo determinam qualitativamente e quantitativamente as composições dos produtos (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011)

Segundo Garcia-lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015), os aglomerantes ativados alcalinamente se dividem em três categorias: A) Materiais com alto teor de cálcio, B) materiais com baixo teor de cálcio e C) materiais com teor de cálcio intermediário

A) *Materiais com alto teor de cálcio (CaO-SiO₂-Al₂O₃):* o material mais utilizado para este tipo de reação é a escória de alto forno (SiO₂ + CaO > 70%). Os principais produtos de reação são os silicatos de cálcio hidratados com alumínio em sua composição (C-A-S-H), seguido de uma série de produtos secundários. Os tipos dos produtos secundários dependem da natureza do precursor, do ativador e sua concentração, além das condições de cura e pH (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015; BERNAL et al., 2014).

Segundo Bernal et al (2014), o mecanismo de reação para aglomerantes com alto teor de cálcio pode ser resumido em quatro passos:

(1°) Dissolução das partículas vítreas do precursor;

(2°) Nucleação e crescimento dos primeiros produtos de reação;

(3°) Interações entre os produtos;

(4°) Continuação das reações com o tempo de cura através do equilíbrio químico e da difusão das partículas reativas dos produtos formados.

Ainda, de acordo com Bernal et al. (2014), durante as primeiras 48 horas da reação, o desenvolvimento ocorre em cinco estágios (indução, pré-indução, aceleração, desaceleração e finalização), gerando uma curva de fluxo de calor muito

próxima com a do cimento Portland convencional. A duração e a intensidade do processo de liberação de calor dependem do tipo de ativador utilizado na ativação alcalina.

Diferenças significativas podem ocorrer quando se utiliza diferentes ativadores. Nas soluções com hidróxido de sódio o pH é mais elevado do que em soluções com silicato de sódio e, com o aumento do pH a solubilidade do cálcio diminui e a de silício e alumínio aumenta. Porém, aglomerantes ativados com silicato costumam ter resistências mais elevadas. Isto ocorre pelo fornecimento adicional de silício para reagir com os cátions Ca^{2+} derivado da escória dissolvida (BERNAL et al., 2014). Além disso, quando a solução ativadora é o NaOH, o produto formado nos estágios iniciais da reação é composto por um C-S-H semicristalino, enquanto que, quando ativada pelo silicato de sódio, a cristalinidade permanece muito pequena, mesmo após um ano de hidratação (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

O alumínio também possui uma função importante na reação. Segundo Fernandez-Jimenez e Puertas (2003), além de fazer com que os produtos formados possuam cadeias lineares mais longas, o Al da origem a ligações internas de Si-O-Al e sob essas condições, parte dos géis C-S-H se torna C-(A)-S-H. Quando o silicato é usado como ativador, os géis C-A-S-H possuem maior quantidade de alumínio em posições de ponte tetraédricas, além de pequenas quantidades de sódio, balanceando as cargas negativas quando o Si é substituído pelo Al (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015; PROVIS et al., 2014).

De acordo com Provis et al. (2014), também é possível que alguns Ca^{2+} ligados quimicamente nos géis de C-A-S-H, sejam substituídos por Na^+ formando os géis tipo C-(N)-A-S-H. Isto pode ocorrer tanto por soluções ativadoras de silicato, quando de hidróxido de sódio. Além disso, o consumo de alumínio demonstrou depender da concentração do ativador e ser maior em altas temperaturas e humidade (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

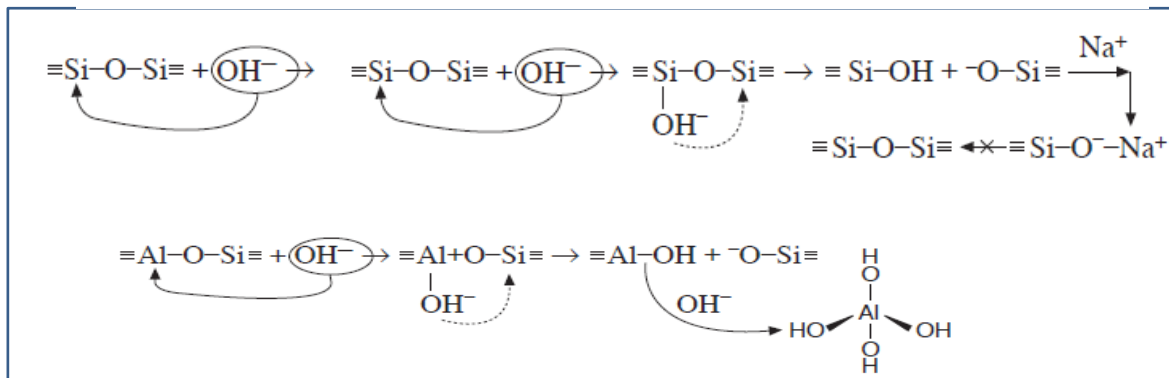
B) *Materiais com baixo teor de cálcio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$):* nesta categoria, os materiais são ricos em silício e alumínio e possuem baixo teor de cálcio, como algumas cinzas volantes e o metacaolim. A estrutura formada pela ativação alcalina é composta por géis de aluminossilicato, com alumínio tetraédrico e átomos de silício formando uma cadeia altamente interligada em que cátions de metais alcalinos

mantêm o equilíbrio das cargas. Os principais produtos de reação são do tipo N-A-S-H e estruturas chamadas zeólitas (PROVIS et al., 2014).

Baseando-se no mecanismo de reação descrito por Glukhovsky, a ativação alcalina desses materiais foi resumida em três passos por Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015):

1º) Como mostrado na Figura 4, primeiramente os íons OH^- quebram as ligações de Si-O-Si (siloxano), produzindo compostos -Si-OH e $^-\text{O-Si}$, chamados de silanol e sialato, respectivamente. A presença de um cátion alcalino na solução, o Na^+ , neutraliza as cargas gerando ligações de $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$, impedindo a reversão para o siloxano. Para as ligações de Al-O-Si, o íon OH^- age da mesma forma, quebrando as ligações e gerando compostos do tipo $^-\text{O-Si}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

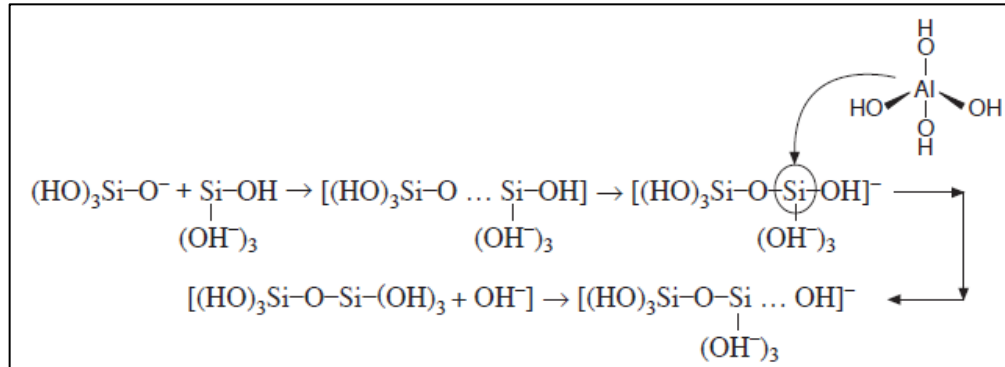
Figura 4 - Primeira fase do mecanismo de reação para materiais com baixo teor de cálcio



Fonte: Garcia-lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015)

2º) Nesta fase, representada pela Figura 5, os íons OH^- servem como catalisadores para os monômeros de sílica interagirem entre si formando ligações Si-O-Si. Assim, sua acumulação favorece o maior contato para formar polímeros. Os aglomerados gerados pela polimerização começam a crescer em todas as direções. Os aluminatos resultantes do passo anterior também participam da reação substituindo os tetraedros de silício. Os íons OH^- que, no início apenas atuavam como catalisadores, no final participam como componentes estruturais da cadeia polimérica.

Figura 5 - Segunda fase do mecanismo de reação para materiais com baixo teor de cálcio



Fonte: Garcia-Iodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015)

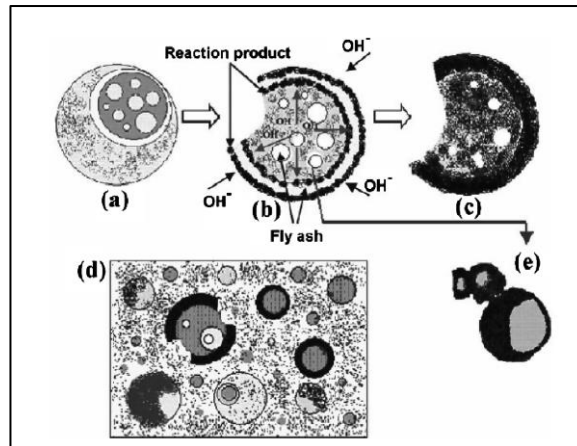
3º) Por fim, ocorre a precipitação dos produtos. Sua composição química depende dos materiais usados como precursor, do ativador e também das condições de cura.

Diversos autores têm realizado estudos com diferentes matérias primas com o objetivo de buscar um melhor entendimento destes mecanismos de reações e a formação dos produtos da ativação alcalina com aglomerantes com baixo teor de cálcio.

Fernandez-Jimenez et al. (2005) estudaram os mecanismos de reação da ativação alcalina utilizando a cinza volante como precursor. No mesmo instante que as partículas de cinza volante entram em contato com a solução alcalina com alto valor de pH, ocorre a dissolução das moléculas de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} . A Figura 6 mostra o diagrama descritivo da ativação alcalina da cinza volante. Na Figura 6a, a solução alcalina age sobre as partículas da cinza volante. À medida que o ataque químico consome a superfície das esferas, outras esferas menores que estavam em seu interior são expostas (Figura 6b). Em seguida, na Figura 6c, os produtos de reação são formados tanto no exterior quanto no interior até que as partículas sejam completamente ou parcialmente consumidas, formando uma densa matriz. A intensa precipitação dos produtos de reação faz com que gere uma barreira em volta das partículas menores, impedindo seu contato com o meio alcalino, Figura 6e. Assim, o resultado é uma matriz composta por partículas menores que não reagiram,

juntamente com partículas que sofreram o ataque da solução alcalina e seus produtos de reação, Figura 6(d).

Figura 6 - Esquematização da ativação alcalina da cinza volante

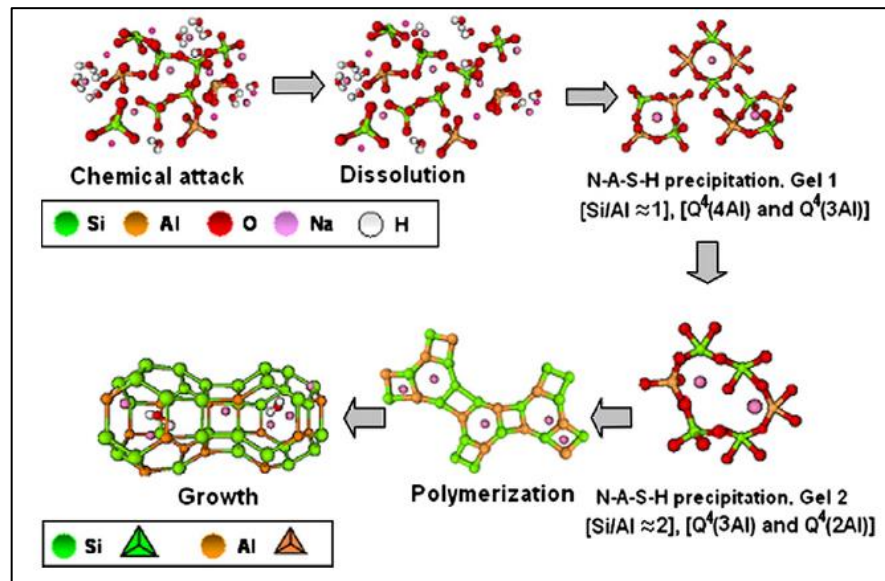


Fonte: Fernandez-Jimenez et al. (2005).

Com o objetivo de buscar o melhor entendimento do processo de formação dos produtos na ativação alcalina de cinzas volantes, Fernandez-Jimenez et al. (2006), utilizando ensaios de MAS-NMR e FTIR, constataram que uma quantidade de alumínio reativo desempenha uma importante função para a formação de géis de aluminossilicato. Baseando-se nesse estudo, Shi et al. (2011) elaboraram um modelo gráfico de desenvolvimento microestrutural para ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio, Figura 7.

Primeiramente, com a solução alcalina ($\text{pH} > 10$), os átomos de Si-O-Si e Si-O-Al sofrem um ataque químico e se dissolvem formando monômeros. Então, as partículas menores começam a se aglutinar formando os géis. Devido as ligações de Al-O serem mais fracas que as de Si-O, maior quantidade de alumínio é dissolvido no meio, fazendo com que os primeiros géis a se formarem sejam ricos em alumínio (relação Si/Al = 1), os chamados Gel 1. Com o decorrer da reação, mais grupos de Si-O se dissolvem favorecendo a evolução do Gel 1 para o Gel 2, rico em silício (Si/Al = 2). Por fim, ocorre a polimerização dos géis para formar uma cadeia tridimensional de aluminossilicatos com os cátions, como Na^+ e K^+ , neutralizando a carga elétrica negativa do alumínio.

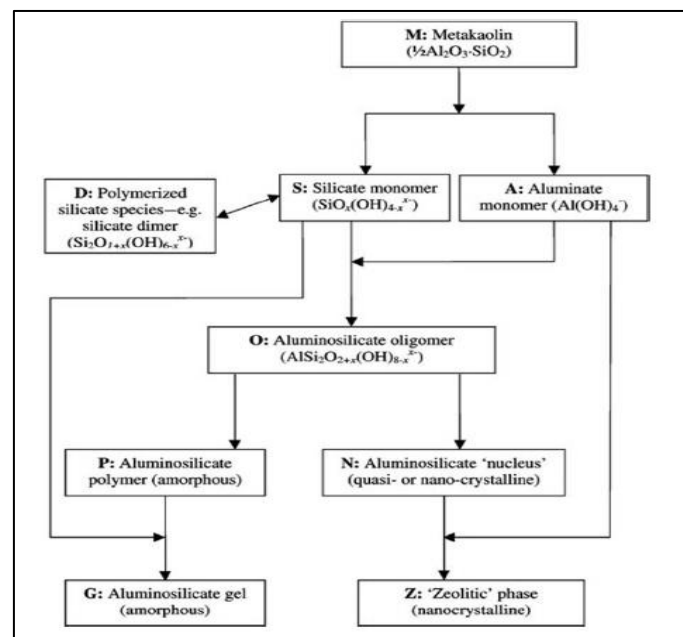
Figura 7 - Desenvolvimento microestrutural de materiais com baixo teor de cálcio durante a ativação alcalina



Fonte: Shi et al. (2011).

Provis et al. (2005) propuseram um modelo semelhante de geopolimerização para o metacaulim utilizando o silicato de sódio como ativador, representado na Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de geopolimerização do metacaulim



Fonte: Provis et al. (2005).

Os modelos descritivos de reação proposto por Fernandez-Jimenez et al. (2005) e Provis et al. (2005) se assemelham ao proposto por Glukhovskiy e também pode se aplicar a outras fontes de materiais ricos em aluminossilicato.

Segundo Provis et al. (2014), a estrutura dos géis dos materiais ativados alcalinamente com baixo teor de cálcio é bastante semelhante se ativados com silicato ou hidróxido de sódio, utilizando-se o mesmo precursor. As principais diferenças estão na proporção de Si/Al dos produtos e na tendência de menor cristalização de zeolitas quando possui maior quantidade de sílica. Microestruturalmente, no sistema ativado com silicato os géis tendem a formar uma rede interligada, já nos sistemas com menor teor de sílica, os géis tendem a se densificar em partículas independentes. Como resultado, os aglomerantes ativados com silicato de sódio têm mostrado resultados mecânicos mais elevados.

C) *Materiais com teor de cálcio intermediário*: este tipo de sistema é composto por sistemas híbridos, além combinações de aglomerantes ricos em aluminossilicato com outras fontes reativas de cálcio. Assim, esta categoria possibilita a utilização e conseqüente valorização de resíduos e subprodutos que eram considerados pouco reativos, porém quando combinado com outro material podem gerar bons resultados.

Os principais produtos de reação são a combinação dos géis gerados pelos sistemas com baixo e alto teor de cálcio, N-A-S-H e C-A-S-H. Em soluções com alto pH, a solubilidade do cálcio diminui podendo o íon Na^+ substituir alguns íons Ca^{2+} na formação dos produtos, gerando géis do tipo (N,C)-A-S-H (PROVIS & BERNAL, 2014).

3.4 Ativadores alcalinos

Os ativadores alcalinos possuem a função de controlar o pH do meio, influenciando na dissolução das partículas de aluminossilicato constituintes no precursor (PROVIS, 2017). Inicialmente, os íons proporcionados pela solução agem como catalisadores e posteriormente participam da estrutura final dos produtos formados, mostrando-se importante em todas as etapas da polimerização (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

Em 1980, Glukhovsky classificou os ativadores alcalinos em seis grupos, em que M é um íon alcalino:

- (1) soluções cáusticas: MOH;
- (2) sais de ácidos fracos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- (3) silicatos: $M_2O.nSiO_3$;
- (4) aluminatos: $M_2O.nAl_2O_3$;
- (5) aluminossilicatos: $M_2O, Al_2O_3.SiO_2$;
- (6) sais de ácidos fortes: M_2SO_4 .

Desses grupos, os mais utilizados, por motivos econômicos e de disponibilidade, são as soluções cáusticas (1), sais de ácidos fracos (2) e silicatos (3), com o íon Na^+ em sua composição. Apesar de a disponibilidade ser menor, o potássio também é bastante utilizado (SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006). Segundo Provis (2017), os ativadores Na_2CO_3 e Na_2SO_4 , são bastante efetivos para precursores com alto teor de cálcio e para cimentos híbridos.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) compararam as resistências mecânicas e os produtos de reação da cinza volante ativada alcalinamente utilizando somente o hidróxido de sódio (NaOH), NaOH combinado com silicato de sódio e NaOH combinado com Na_2CO_3 . Em todos os casos, o produto principal foi o gel de aluminossilicato (N-A-S-H) seguido de um produto secundário cristalino que variou de acordo com os diferentes ativadores. Quando o ativador utilizado foi somente o NaOH, o produto principal apresentou baixa relação Si/Al, baixa relação Na/Al e resistência mecânica de até 70 MPa. Utilizando o Na_2CO_3 , ocorreu a incorporação de carbonato no meio, diminuindo seu pH. Esta acidificação do meio fez diminuir a dissolução de Si e Al, ocasionando uma menor formação dos produtos e diminuindo sua resistência mecânica (36 MPa). A ativação alcalina com hidróxido de sódio juntamente com o silicato de sódio obteve um alto teor de Si/Al e Na/Al e conseqüentemente a maior resistência mecânica (91 MPa). Portanto, o equilíbrio entre NaOH e silicato de sódio demonstrou ter os melhores resultados, pois atingem um alto valor de pH e um alto nível de silício solúvel no sistema.

Mais recente, Król et al. (2018), estudaram a ativação alcalina da cinza volante utilizando três tipos de ativadores diferentes: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de lítio (LiOH). Para todas as soluções analisadas, o primeiro estágio do processo foi a dissolução das partículas amorfas da cinza volante

e verificou-se que quando utilizado o KOH, este processo ocorreu mais rapidamente ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$). Porém, na fase de condensação e reorganização do gel de aluminossilicato, com a utilização do potássio, o processo acontece mais lentamente quando comparado com o hidróxido de sódio. Os tipos de produtos secundários (cristalinos) também se diferenciaram. Quando o ativador foi o sódio, as estruturas de calcita se formaram, enquanto que na presença de íons de potássio e lítio foram formadas estruturas do tipo vaterita. Por fim, concluiu-se que a velocidade do mecanismo de reação e as estruturas dos produtos dependem fortemente do tipo de ativador.

A eficiência do ativador alcalino pode variar conforme o objetivo do experimento. Wang e Zhao (2018) constataram que para o melhor desempenho de geopolímeros a base de sílica ativa exposto ao fogo, quando utilizado somente KOH e NaOH como ativador, o segundo obteve uma melhor performance. Porém, o ativador mais adequado foi a combinação entre o hidróxido de potássio (KOH) e o silicato de sódio. O cátion Na^+ possui um raio atômico menor que o cátion K^+ e isto faz com que o potássio possua uma menor afinidade com a água, levando a um baixo grau de hidratação. Além disso, também devido ao tamanho dos átomos, o cátion Na^+ possui uma densidade de carga maior, ajudando na dissolução das ligações de Si-O e Al-O. Por outro lado, constatou-se que o potássio é menos dependente do pH que o sódio, o silicato eleva o pH da solução fazendo que os cátions Na^+ se precipitem, ao contrário dos cátions K^+ , que favorece uma dispersão homogênea no sistema. Adicionalmente, ativadores a base de potássio, devido sua fraca afinidade com a água, favorece uma maior condensação e formação de géis, criando uma cadeia de produtos mais densa. Portanto, a combinação do hidróxido de potássio e silicato de sódio como ativador apresentou os melhores resultados devido ao fornecimento de silício solúvel pelo silicato e pela maior tendência de formação de uma cadeia mais densa dos géis, inibindo a passagem de calor para a superfície, melhorando seu desempenho em altas temperaturas.

3.5 Precursores

Os precursores são a matéria prima utilizada para produzir a ativação alcalina. Este material precisa ter silício e alumínio em estado amorfo em sua composição química e pode ter ou não teor de cálcio. Assim como o ativador, o tipo de precursor

influencia diretamente tanto nas propriedades microscópicas quanto nas propriedades mecânicas do produto formado. Cada matéria prima possui uma disponibilidade, custo e reatividade diferente. Isto faz com que os materiais ativados alcalinamente sejam versáteis e adaptáveis localmente (PROVIS, 2017).

Conforme evidenciado no item 3.3, os materiais mais estudados como precursores são: escoria de alto forno, metacaulim e a cinza volante. Porém, devido à grande demanda destes materiais para produzir aglomerantes junto com o cimento Portland, pesquisadores têm buscado diferentes matérias primas como os resíduos urbanos, industriais e de mineração para serem ativados alcalinamente (A. BERNAL et al., 2014).

3.5.1 A utilização de resíduos na produção de aglomerantes ativados alcalinamente

O interesse na utilização de resíduos na construção civil tem-se intensificado significativamente nas últimas décadas. O principal motivo que fomenta este crescimento é a preocupação e o consequente investimento para um desenvolvimento sustentável, aliado com a grande geração de resíduos de diversas origens (principalmente industrial e agrícola) que são descartados sem ou com um ínfimo aproveitamento.

Em comparação ao clínquer do cimento Portland, a preparação dos resíduos possui números significativamente menores tanto de emissão de CO₂ quanto de demanda de energia, ajudando os MAA a serem mais sustentáveis e ao mesmo tempo aumentando o valor de mercado dos resíduos utilizados (PASSUELLO et al., 2017).

Segundo Payá et al. (2015), os resíduos podem ser separados em grupos de acordo com sua origem:

- Indústria cerâmica/vidro;
- Construção e demolição;
- Indústrias químicas e petroquímicas;
- Agroindústrias;
- Produção de energia;
- Metalurgia;
- Mineração;

Este tópico abordará alguns resíduos destes grupos que são utilizados como precursores na ativação alcalina.

I) Resíduo da indústria petrolífera - *Fluid catalytic cracking* (FCC)

A indústria do petróleo utiliza o processo de craqueamento, isto é, a quebra, de moléculas longas de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, transformando-as assim, em moléculas com cadeias menores. Neste processo é utilizado catalisadores para aumentar a velocidade das reações químicas, sendo assim, denominado de craqueamento catalítico.

Este processo é o que permite a transformação do petróleo bruto em outros produtos como a gasolina. Segundo Rodríguez et al. (2013), mais de 160.000 toneladas anuais de resíduos são geradas em todo o mundo através deste processo, podendo chegar a 200.000 t em 2017.

O resíduo de FCC é composto principalmente de silício e alumínio (46,94% e 48,4%, respectivamente) e já possuem estudos com resultados satisfatórios do uso deste como material pozolânico (RODRÍGUEZ et al., 2013).

Tashima et al. (2012), realizaram um estudo com o FCC como precursor ativado com NaOH e silicato de sódio. Foi relatado o aumento da resistência mecânica de acordo com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, chegando num valor máximo de 68,34 MPa com a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,19 para argamassas com 3 dias de cura a uma temperatura de 65 °C. Através de ensaios de FTIR e MAS NMR, Rodríguez et al. (2013) que quando se aumenta a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, maior será a formação de géis interligados com alta relação de Si/Al. Portanto, o resíduo da indústria do petróleo FCC, possui alto potencial para ser utilizado como precursor na ativação alcalina, favorecendo assim, sua valorização.

II) Resíduo de agroindústrias - cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC)

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo derivado da agroindústria. O bagaço é derivado principalmente da extração de açúcar e álcool e atualmente, é queimado em caldeiras para a produção de energia elétrica, resultando em uma grande quantidade de cinza (TEIXEIRA et al., 2014).

O principal elemento da composição química da CBC é o dióxido de silício. Sendo assim, diversos estudos têm sido realizados para sua utilização como aglomerante parcial em matrizes cimentantes a base de cimento Portland (PEREIRA et al., 2015). Fairbairn et al. (2010), constatou que ao utilizar a CBC para substituir parcialmente o cimento Portland, a emissão de CO₂ pode reduzir cerca de 519,3 kt por ano. Com este potencial, esta cinza começou a ser utilizada como precursor para produção de materiais ativados alcalinamente. Porém, sua baixa porcentagem de alumínio faz com que seja necessário realizar uma combinação com outro aglomerante, como a cinza volante e a escória de alto forno (PAYÁ et al., 2015).

No estudo feito por Pereira et al. (2015), foi realizado a ativação alcalina utilizando como precursor o sistema binário de CBC e escória de alto forno. Foi utilizado três tipos de ativadores diferentes (KOH, NaOH e silicato de sódio mais NaOH). Para as três soluções, a partir dos 28 dias de cura a 25 °C, a melhor porcentagem de substituição de escória por CBC foi de 25%, atingindo valores de resistência acima da argamassa referência (de 27 a 51 MPa aos 90 dias). Além disso, estudos microestruturais mostraram que a adição da CBC não alterou significativamente a formação dos produtos de hidratação.

Castaldelli et al. (2016), investigou o sistema binário com cinza volante (CV) e CBC ativados por silicato de potássio. Primeiramente, verificou-se que a maior resistência mecânica em relação à concentração de SiO₂/K₂O para argamassas aos 3 e 7 dias de cura a 65 °C foi de 0,75. Utilizando esta relação, foi realizado um estudo variando a relação CV/CBC e a temperatura de cura (20°C e 65°C). Assim, concluiu-se que a melhor taxa de substituição foi de 25%, atingindo 36 MPa aos 7 dias a 65 °C e 32 MPa aos 28 dias a 20 °C. Um ponto interessante foi que, aos 7 dias de cura a 20 °C, a argamassa com 75% de CBC obteve a maior resistência mecânica (11 MPa), mostrando que para pequenas idades a CBC é decisiva para o desenvolvimento mecânico. O fato deste comportamento não continuar em idades avançadas é devido à falta de alumínio reativo na CBC, fornecido pela cinza volante.

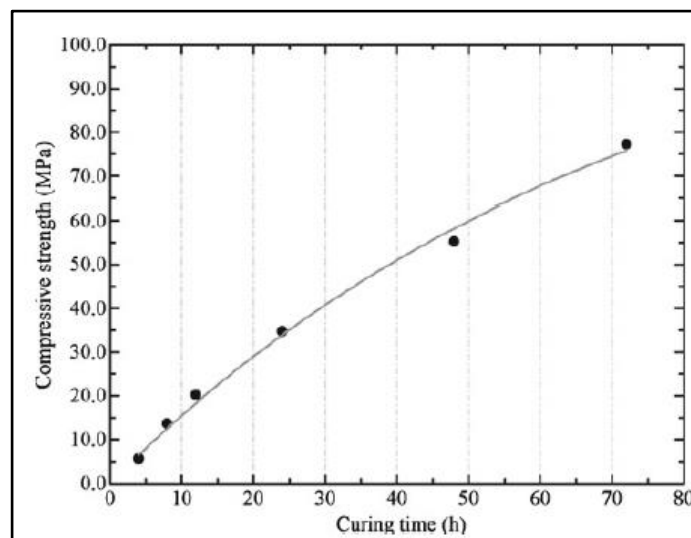
III) Resíduos de vidro - Vitreous Calcium Aluminosilicate (VCAS)

O VCAS é um material pozolânico produzido a partir dos resíduos de fabricação da fibra de vidro. Para demonstrar efetivamente seu comportamento pozolânico, ele precisa ser moído até virar um pó muito fino. Sua composição química

é composta por SiO_2 (50-55%), Al_2O_3 (15-20%) e CaO (20-25%) (HOSSAIN et al., 2008). Por ser um material silicoaluminoso, este material possui um grande potencial para ser utilizado como aglomerante ativado alcalinamente. Sua utilização como aglomerante poderia reduzir os resíduos destinados a aterros em até 200.000 toneladas por ano (TASHIMA, 2012).

Tashima et al. (2012), ativaram alcalinamente o VCAS utilizando hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Para os dois ativadores, os resultados mecânicos ultrapassaram os 70 MPa utilizando altas concentrações alcalinas ($10\text{-}12,5 \text{ mol.kg}^{-1}$) com 3 dias de cura a 65°C . Os ensaios microscópicos mostraram a formação de uma estrutura amorfa, densa e compacta quando usados ativadores de alta concentração alcalina, convergindo com os ensaios mecânicos. Adicionalmente, Tashima et al. (2013), estudou o efeito do tempo de cura para argamassas a 65°C ativadas por NaOH com concentração de 10 mol.kg^{-1} . A Figura 9 mostra que a resistência mecânica cresce rapidamente até os 3 dias de cura e depois tende a se estabilizar.

Figura 9 – Resistência mecânica em relação ao tempo de cura para argamassas curadas a 65°C



Fonte: Tashima et al. (2013)

IV) Resíduos de construção e demolição

Os resíduos de construção e demolição (RCD) representam 30% dos resíduos sólidos gerados mundialmente, se transformando em um grave problema ambiental. Os RCD se dividem em três grupos: Resíduos gerados durante as construções,

resíduos de demolições e reformas de infraestruturas e resíduos gerados pela indústria cerâmica (ROBAYO-SALAZAR; RIVERA; GUTIÉRREZ, 2017).

De acordo com Associação Brasileira de Reciclagem de Resíduos da Construção Civil e Demolição (ABRECON), em 2015, o Brasil produziu cerca de 84 milhões de metros cúbicos de RCD e reciclou apenas 17 milhões, o restante, em grande parte, se destina para aterros sanitários. Na União Europeia, foi estimado que 0,5-1 tonelada per capita de RCD são produzidos anualmente (PAYÁ et al., 2015). A Comissão Europeia identificou os resíduos de construção e demolição como prioritário para a reutilização e realçou os benefícios ambientais da sua valorização (ZAHARAKI; GALETAKIS; KOMNITSAS, 2016).

Komnitsas et al. (2015), realizaram um estudo de três dos principais componentes do RCD: concreto, azulejos e tijolos cerâmicos, variando a temperatura, tempo de cura e concentração do ativador (NaOH e Na₂SiO₃). Para 7 dias de cura, as pastas com azulejos obtiveram os melhores resultados atingindo 57,8 MPa com 10 M NaOH a 80 °C; Os tijolos cerâmicos atingiram 49,5 MPa com 8 M NaOH a 90 °C e o concreto obteve o pior resultado mecânico com 13 MPa a 90° C. Zaharaki, Galetakis e Komnitsas (2016), em um estudo utilizando a combinação de escória e RCD como precursor e solução ativadora de NaOH e Na₂SiO₃, atingiu 76 MPa para as pastas curadas a 80°C por 24 horas, contendo 50% de escória e 50% de RCD, sendo que 10% era concreto, 20% azulejos e 20% tijolos. Quando a quantidade de concreto aumentou para 30% (10% azulejos e 10% tijolos), a resistência caiu para 60 MPa, assim como mostrado no estudo feito por Komnitsas et al. (2015). Portanto, pode-se concluir que é possível utilizar RCD como aglomerante ativado alcalinamente, porém seu potencial é altamente influenciado pelas proporções dos componentes contidos neste tipo de resíduo.

Cristelo et al. (2018), estudaram a viabilidade do uso de resíduos de demolição como agregado fino na ativação alcalina utilizando um sistema binário RCD/cinza volante. A Figura 10 mostra que a composição do resíduo é bastante diversificada: concreto, agregados, blocos de alvenaria e outros tipos de materiais. Utilizando como ativador NaOH e silicato, aos 28 dias com 100% de RCD a resistência foi de 2 MPa, já com 60% de CV, a resistência alcançou 8 MPa. Os resultados foram ligeiramente inferiores quando comparados com um agregado natural, porém ainda foi considerado que o resíduo possui um alto potencial para utilização como material estrutural de enchimento para aterros, e sub-base ferroviária.

Figura 10 – Composição do RCD utilizado (%) em massa

Distribution of the constituents of the CDW (material mass M1).		
Constituents	wt%	cm ³ /kg
Concrete, concrete products, mortar, concrete masonry units, Rc	25	-
Unbound aggregate, natural stone, hydraulically bound aggregate, Ru	32	-
Clay and calcium silicate masonry units, aerated non-floating concrete, Rb	12	-
Bituminous materials, Ra	3	-
Glass, Rg	2	-
Other materials (including soils), X	26	-
Floating particles, FL	-	28.5

Fonte: Cristelo et al. (2018)

V) Outros resíduos

Como já evidenciado neste capítulo, o estudo de novas fontes de matéria prima para os materiais ativados alcalinamente é extremamente importante para propagar sua utilização. Sendo assim, os resíduos com suas diversas origens, são uma excelente alternativa.

Além dos citados nos itens I a IV, alguns materiais sendo pesquisados são: Cinza de lodo de esgoto (CYR; IDIR; ESCADEILLAS, 2012; ISTUQUE et al., 2016), *Palm oil fuel ashes* (JAFER et al., 2018; MOHAMMADHOSSEINI et al., 2018), Resíduos de mineração (ZHANG; AHMARI; ZHANG, 2011; MOUKANNAA et al., 2018;), Resíduos cerâmicos (REIG et al., 2013a; REIG et al., 2013b; REIG et al., 2015) e *Red mud* (CHOO et al., 2016). Todos estes materiais foram ativados alcalinamente sendo utilizados como precursores e apresentaram resultados satisfatórios.

3.6 Influência da adição de hidróxido de cálcio em aglomerantes ativado alcalinamente

A adição de materiais como fonte de cálcio em aglomerantes ativado alcalinamente tem como objetivo aumentar o desempenho mecânico de sistemas que possuem baixo teor de hidróxido de cálcio.

Reig et al. (2016), utilizaram cimento de aluminato de cálcio (CAC) para substituir, em massa, parte do resíduo de cerâmica vermelha em argamassas. Foi relatado que houve aumento significativo da resistência à compressão para todas as idades e substituições. Para a argamassa controle (0% de CAC) aos 28 dias a 20°C, a resistência foi próxima de 10 MPa, já com 20% de CAC a resistência foi 55 MPa e atingiu o máximo de 80 MPa com 40% de substituição. Foi relatado que o Ca e Al proveniente do CAC interagiram com os géis do tipo N-A-S-H para formar géis do tipo (N,C)-A-S-H.

Peyne et al. (2017), estudaram a adição de hidróxido de cálcio em aglomerantes a base de tijolos de argila calcinada utilizando diferentes ativadores alcalinos. As amostras produzidas utilizando calcita no processo de calcinação obtiveram os melhores resultados mecânicos quando comparadas com as amostras sem adição, aumentando de 5 para 11 MPa quando ativadas com hidróxido e silicato de sódio e aproximadamente 6 para 17 Mpa quando ativadas com hidróxido e silicato de potássio. Segundo os pesquisadores, um dos motivos do aumento de resistência é devido a formação de produtos do tipo C-S-H.

Reig et al. (2014), avaliaram a influência de hidróxido de cálcio e da concentração do ativador alcalino em argamassas. Quando mantida a quantidade de hidróxido de cálcio constante e variando a concentração do ativador, foi constatado que a melhor concentração de Na^+ foi de 7 mol/kg. Porém, quando a relação molar de cálcio e sódio foi a mesma, isto é, aumentando proporcionalmente a quantidade de hidróxido de cálcio em relação a concentração de Na^+ foi relatado um aumento de resistência para todas as concentrações, atingindo 35 Mpa para 12,5 mol/kg de Na^+ aos 7 dias a 65°C.

Outros pesquisadores relataram que a adição de hidróxido de cálcio no aglomerante influencia na formação dos produtos e na resistência mecânica da matriz cimentante (GHARZOUNI et al., 2018; WANG et al., 2018).

3.7 Efeito da condição de cura em materiais ativados alcalinamente

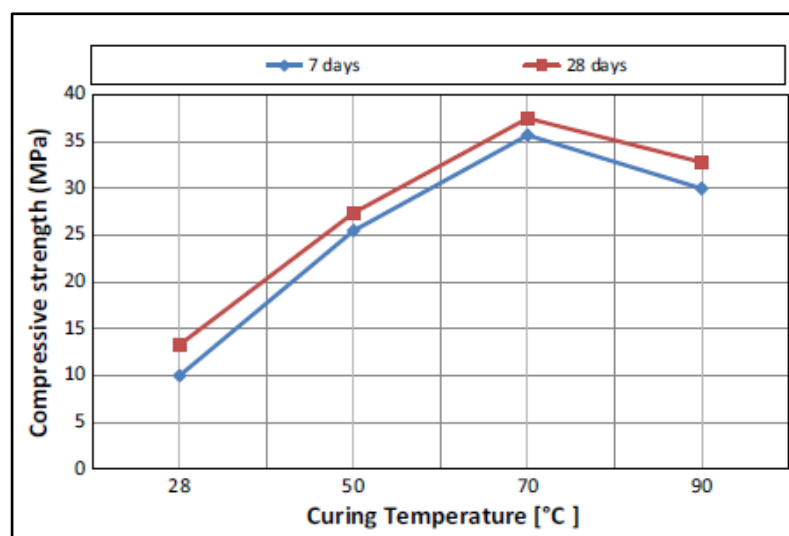
Existem diversos fatores que podem influenciar nas propriedades dos materiais ativados alcalinamente (MAA): natureza e concentração do ativador, relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, relação água/aglomerante, entre outros. Este capítulo tem como escopo,

descrever o efeito das condições de cura nos MAA, focando em dois fatores: tempo e temperatura.

Görhan, Aslaner e Şinik (2016), realizaram um estudo do efeito de cura em pastas utilizando como precursor metacaulim a base de cinza volante ativados com silicato e hidróxido de sódio. As amostras foram submetidas a temperaturas de 60 °C e 80 °C por 2 h, 4 h e 24 horas. Foi observado que o aumento de temperatura aumentou a porosidade e a absorção da amostra. Isto porque, durante a cura, a água tendeu a ir para a superfície da amostra gerando trincas. Como resultado, as amostras a 60 °C obtiveram as melhores resistências, chegando a 25 MPa. Em relação ao tempo de cura, as amostras com 24 horas não apresentaram diferenças mecânicas significativas em relação às amostras de 2 horas. Concluiu-se, portanto, que o tempo e temperatura ideal de cura foram de 2 horas a 60 °C.

Em um estudo com concreto geopolimérico a base de cinza volante, Aliabdo, Elmoaty e Salem (2016), observaram diferenças significativas em relação ao tempo e temperatura de cura. Foram utilizadas quatro temperaturas (28, 50, 70 e 90 °C) e duas idades (7 e 28 dias). A Figura 11 mostra que, à medida que a temperatura aumenta a resistência mecânica também aumenta, porém existe um valor ótimo (70 °C) e então, a resistência começa a diminuir. Pode-se observar também que, aos 28 dias, todos os valores foram superiores em relação à idade de 7 dias. Testes de absorção e porosidade mostraram os menores resultados para a temperatura de 70 °C, comprovando o maior valor de resistência mecânica para esta temperatura.

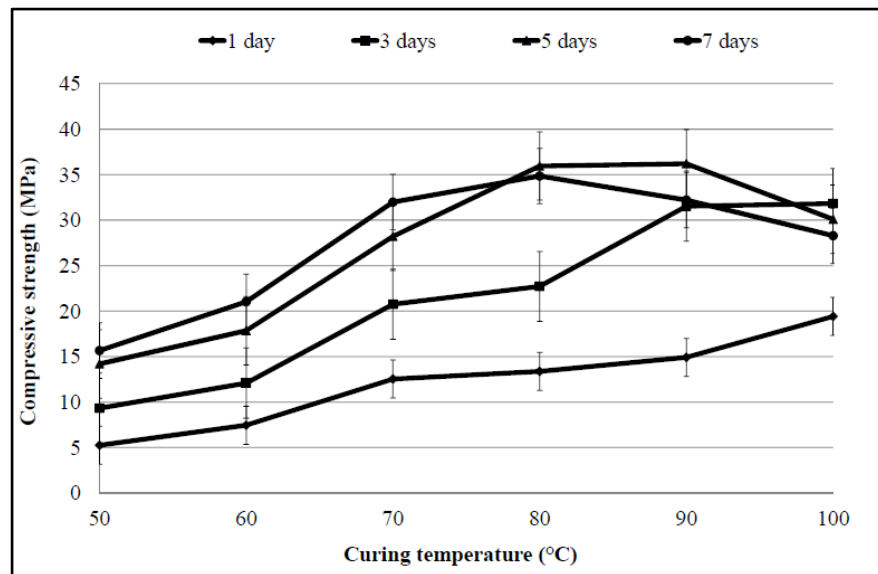
Figura 11 – Resistência mecânica em função da temperatura de cura



Fonte: Aliabdo, Elmoaty e Salem (2016)

Tuyan, Andiç-Çakir e Ramyar (2018), produziram argamassas ativadas alcalinamente à base de resíduos cerâmicos e as submetteram a seis temperaturas de cura diferentes (50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C) para quatro idades (1, 3, 5 e 7 dias), além da argamassa referência em temperatura ambiente (25 °C) nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias. De acordo com a Figura 12, pode-se observar que, para todas as idades, a resistência à compressão aumenta conforme a elevação da temperatura. Assim como no estudo anterior, feito por Aliabdo, Elmoaty e Salem (2016), foi observado uma temperatura ótima para cada idade. Considerando a eficiência energética, ou seja, o maior ganho de resistência com a menor temperatura, concluiu-se que a temperatura e idade ótimas foram de 80 °C para 5 dias de cura. A argamassa referência não apresentou endurecimento até aos 7 dias de cura e atingiu resistência máxima de 18,7 MPa aos 90 dias. Portanto, para este material, a temperatura foi extremamente importante para a formação dos produtos durante a ativação alcalina.

Figura 12 – Resistência à compressão em função da temperatura de cura



Fonte: Tuyan, Andiç-Çakir e Ramyar (2018)

3.8 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

A indústria de cerâmica vermelha representa cerca de 1% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI), isto representa 4,8% do faturamento da indústria da construção civil. Em 2005, a produção chegou a 63,3 bilhões de peças, sendo que os tijolos e blocos representam 75% deste valor (SEBRAE / ESPM, 2008).

Segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (2018), em relação ao consumo energético, os blocos cerâmicos utilizam em sua fabricação, fontes de energia renovável, como cavaco de madeira e biomassas descartadas por outras indústrias (48% cavaco de madeira, 26% de gás natural, 7,9% de eletricidade e 10,3% resíduos de biomassas).

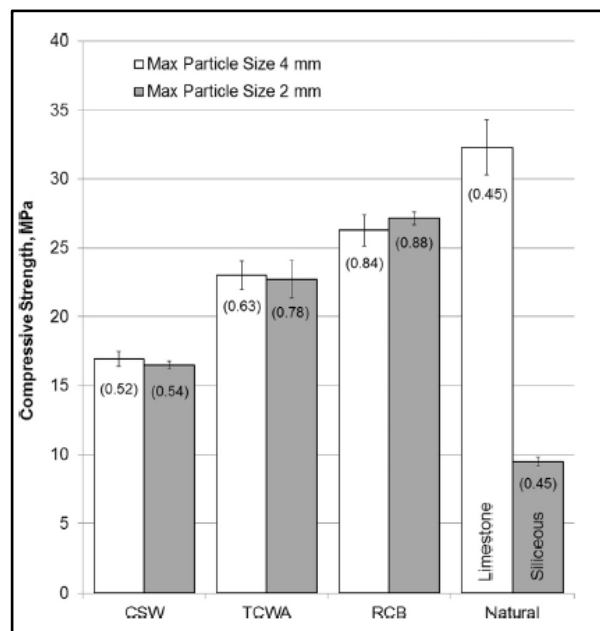
Os resíduos da cerâmica vermelha (RCV) podem ser gerados tanto durante o processo de fabricação, quanto após a utilização do produto. Durante o processo de fabricação, as indústrias chegam a perder 10% da produção durante a queima e cerca de 5-20% (dependendo do porte da empresa) na pós-queima (peças quebradas ou trincadas) (AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI, 2016). O RCV também está intimamente ligado aos resíduos de construção e demolição (RCD). Segundo Scremin (2007), em um estudo feito entre vários municípios brasileiros, os RCD podem conter mais de 50% de cerâmica em sua composição e ainda, de acordo com a ABDI (2016), em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), determinou que os resíduos tivessem destinos mais limpos, como sua reutilização ou que fossem descartados em aterros sanitários. Embora já existam algumas práticas sustentáveis como sua utilização em pavimentação, a grande parte destes resíduos é negligenciada.

Pacheco-Torgal e Jalali (2010), afirmaram que a utilização dos resíduos cerâmicos na indústria do concreto é uma alternativa segura e benéfica. Além de não alterar o processo de fabricação, reduz o custo de sua deposição em aterros sanitários e ajuda a preservar recursos naturais, economizando energia e protegendo o meio ambiente. Assim, nos últimos anos, diversas pesquisas têm investigado o uso de RCV como substituto de agregados no concreto (Rashid et al., 2017; Nepomuceno; Isidoro; Catarino, 2018) e, por ser um material silicoaluminoso, como material pozolânico substituindo parcialmente o cimento (Pacheco-Torgal; Jalali, 2010; Lucas et al., 2016; Pereira-de-Oliveira; Castro-Gomes; Santos, 2012; Mohammed, 2017), obtendo resultados satisfatórios.

Nesse contexto, pesquisadores avaliaram o potencial do RCV como aglomerante ativado alcalinamente. Reig et al. (2013a), realizaram a ativação alcalina de resíduos de cerâmica vermelha proveniente de tijolos. O ativador utilizado foi o NaOH e silicato de sódio. Foram produzidas argamassas com diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e então, foi realizado ensaio de resistência a compressão para 3 e 7 dias de cura a 65 °C. Foi relatado que quanto maior a quantidade de silicato de sódio maior

a resistência, chegando até 30 MPa para $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,6 a 7 mol.kg^{-1} de Na^+ , com 7 dias. Adicionalmente, aperfeiçoando as relações água/aglomerante e $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, foi possível alcançar resistência de até 50 MPa. Mais recente, Reig et al. (2017), preparou argamassas utilizando como precursor o RCV a partir de telhas cerâmicas (TCWP) e cinco tipos diferentes de agregado miúdo: areia siliciosa e calcária, resíduos de tijolos e telhas cerâmicas (RCB e TCWA, respectivamente) e resíduos de louças sanitárias (CSW). Como foram testados diferentes tipos de agregados, o teor de água variou conforme a absorção de cada material para manter a relação água/aglomerante de 0,45. Foi constatado que submeter as amostras em banho térmico é extremamente importante para o ganho de resistência. Para temperatura ambiente, aos 90 dias, as resistências mecânicas não ultrapassam 20 MPa, sendo que a 65 °C, aos 28 dias, as resistências ultrapassaram os 50 MPa. A Figura 13 mostra as relações de resistências de acordo com os diferentes agregados para 7 dias de cura a 65 °C.

Figura 13 – Resistência à compressão em relação ao agregado utilizado aos 7 dias de cura a 65 °C



Fonte: Reig et al. (2017)

Robayo et al. (2016), alcançou 54,38 MPa utilizando resíduos de tijolos de cerâmica vermelha (RTCV) como precursor e solução ativadora de NaOH e silicato de sódio a uma temperatura de 25 °C aos 28 dias. Este resultado foi cerca de 600% maior que quando ativado somente por NaOH. Variando relações como $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$,

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e condições de cura (48 h a 70 °C), foi possível alcançar resistências de 66 MPa. Outro ponto importante foi o aumento de resistência com substituição de até 20% de cimento Portland no aglomerante, alcançando uma resistência de 102,6 MPa aos 28 dias a 25 °C. Aprofundando este estudo, Robayo-salazar, Mejía-arcila e Gutiérrez (2017), obtiveram resultados satisfatórios ao realizar blocos de alvenaria e pavers utilizando como precursor 10% de cimento Portland e 90% de RTCV, ativados com silicato de sódio e NaOH, chegando a uma resistência mecânica de 48,6 MPa. Além disso, destacaram positivamente o uso de outros ativadores como Na_2SO_4 e Na_2CO_3 , porém, aumentando a quantidade de cimento Portland (30%). Assim, foi concluído que o RTCV é uma matéria prima viável tanto para produção de materiais ativados alcalinamente quanto para fabricação de blocos e pavers sustentáveis.

3.9 Cinza da folha de cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. A safra de 2017/2018 atingiu 641 milhões de toneladas, utilizando uma área de 10,24 milhões de hectares para sua plantação. Esta elevada produção está relacionada com o aumento da demanda mundial de etanol, sendo que, só no Brasil, a produção total alcançou 27,8 bilhões de litros em 2017/2018 (UNICA, 2018; CONAB, 2018).

A folha de cana-de-açúcar é proveniente da colheita mecanizada da matéria prima, já que através do processo de colheita manual, a folha é queimada, emitindo grandes quantidades de dióxido de carbono. Portanto, por problemas ambientais e de saúde pública, o Brasil tem reduzido gradativamente o sistema de colheita manual. A colheita mecanizada, na safra de 2007/2008, tinha um percentual de apenas 24,4%, já na safra de 2017/2018 o percentual foi estimado em 91%. O estado de São Paulo, responsável por aproximadamente 54% da área colhida, através de um decreto estadual nº 47.700, de 11 de março de 2003, regulamentou a Lei Estadual nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, que determina que até no ano de 2031, o estado precise acabar totalmente com o processo de queima na colheita da cana-de-açúcar (CONAB, 2018).

A cinza da folha de cana-de-açúcar (CFC) é um resíduo produzido a partir da queima da folha de cana-de-açúcar para a produção de bioenergia. Após o processo mecanizado da colheita, estima-se que 10-30 toneladas/h⁻¹ de folha são deixadas no campo. São gerados 140 kg de folha para cada tonelada de cana-de-açúcar colhida,

produzindo mais de 300 milhões de toneladas no mundo (AQUINO et al., 2017; BNDES & CGEE, 2008). De um lado, a conservação de parte deste material no campo traz diversos benefícios para o cultivo, como: rotação de nutrientes, melhora da qualidade estrutural do solo, proteção contra erosão, redução de variações de temperatura, entre outros. Para obter estes benefícios, é necessário em torno de 50% da folha produzida por hectare. Por outro lado, devido ao aumento da demanda de combustíveis renováveis e a grande geração da folha de cana-de-açúcar, este subproduto tem sido utilizado para a produção de biocombustíveis (VASCONCELOS et al., 2018; AQUINO et al., 2017; LISBOA et al., 2017; LEMOS et al., 2014; LEAL et al., 2013).

Após o processo de queima da folha de cana-de-açúcar, cerca de 3-5% de cinzas são geradas. Por ser um material silicoaluminoso, pesquisadores começaram a estudar o potencial pozolânico deste resíduo para possível uso na construção civil (FRÍAS; VILLAR-COCIÑA; VALENCIA-MORALES, 2007).

Calligaris et al. (2015), estudaram a pozolanicidade da CFC substituindo parcialmente (20% em massa) o cimento Portland. Através da análise de Difratômetro de Raios-X (DRX) foi constatado que houve um aumento de etringita (Aft), característico de materiais pozolânicos. Moraes et al. (2015), produziu argamassas substituindo 15-30% (em massa) do cimento Portland pela CFC. Após 3 dias de cura a 25°C, as resistências atingiram valores muito próximos da argamassa referência, com 100% de cimento Portland (30-32 MPa). Este comportamento seguiu até aos 90 dias de cura, em que a argamassa com 20% de substituição atingiu o valor máximo de resistência com 44,4 MPa. Oliveira et al. (2015), estudou a substituição parcial do cimento Portland pelo resíduo composto por CFC e CBC. Com o teor de 20%, os valores de resistência mecânica das argamassas aos 28 dias chegaram muito próximos aos valores com 100% de cimento Portland (18,98 e 19,67 MPa, respectivamente). Frías et al. (2017), também estudaram o sistema ternário composto por cimento, CFC e CBC, sendo os resíduos da agroindústria compondo 20% do aglomerante. O objetivo foi analisar as diferenças entre as cinzas produzidas em laboratório com as produzidas pelas indústrias. Através do ensaio de DRX, os pesquisadores relataram diferenças mineralógicas: quartzo e hematita para as cinzas produzidas pela indústria e quartzo e calcita para aquelas produzidas em laboratório. Esta diferença ocorreu pela provável contaminação de resíduos minerais durante a coleta da matéria prima. As duas cinzas se mostraram com alta atividade pozolânica,

porém até aos 7 dias as cinzas da indústria apresentaram reação mais lenta. Em relação aos ensaios mecânicos em pastas, as duas cinzas obtiveram resistências semelhantes para todas as idades.

A ativação alcalina, como já descrita, é um mecanismo no qual permite a utilização de resíduos (silicoaluminosos) como material cimentante, obtendo diversos benefícios sustentáveis. Sendo assim, Moraes et al. (2016), realizou um estudo da utilização da CFC como aglomerante a base de escória de alto forno. As substituições foram de 15-50% de escória pela cinza, sendo 0% (100% escória) o valor controle. Quando o ativador foi somente o hidróxido de sódio, as resistências mecânicas para as argamassas com substituições foram maiores que o controle para todas as idades, alcançando 47,9 MPa, com 50% de substituição aos 90 dias a 25 °C (valor controle foi de 27,3 MPa). Já para a solução ativadora contendo NaOH e silicato de sódio, em geral, os valores foram muito próximos ou pouco abaixo do controle. Importante destacar que, a 65° C aos 3 dias, as argamassas contendo somente escória, não aumentaram significativamente suas resistências, enquanto que com a CFC, elas obtiveram um bom ganho mecânico, alcançando 34 MPa (50% com ativador NaOH) e 40 MPa (25 e 33% com ativador NaOH e silicato de sódio). Aprofundando este estudo, Moraes et al. (2017), variaram a concentração de H_2O/Na_2O e SiO_2/Na_2O na solução ativadora. Para as argamassas contendo 15-50% de CFC, quando ativado somente por NaOH, variar a concentração de Na^+ , não afetaram as resistências de 90 dias de cura a 25 °C, além dos resultados serem muito semelhantes aos dados das argamassas com 100% de escória ativadas por NaOH e silicato de sódio. Ainda, o estudo concluiu que a proporção ótima de Escória/CFC é de 75/25 ativada somente por hidróxido de sódio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, primeiramente foram abordados os materiais utilizados e suas caracterizações. Em seguida, foram retratados os equipamentos utilizados bem como seu funcionamento. Por fim, a descrição dos procedimentos experimentais utilizados para a produção dos aglomerantes, além das pastas e argamassas utilizadas nos ensaios mecânicos e microscópicos.

4.1 Materiais

4.1.1 Precursores

Os precursores utilizados foram o resíduo de cerâmica vermelha (RCV) e a cinza da folha de cana-de-açúcar (CFC). A caracterização física e química dos precursores foi realizada pelos ensaios de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Granulometria a Laser e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foram utilizadas em pastas e argamassas variando a porcentagem de substituição em massa da RCV pela CFC.

4.1.1.1 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

O resíduo de cerâmica vermelha (RCV) utilizado foi produzido através de restos de tijolos fornecidos pela empresa Scatolin na cidade de Ilha Solteira- SP. Os resíduos foram submetidos aos processos de moagem e peneiramento antes de sua utilização.

4.1.1.2 Cinza da folha de cana-de-açúcar (CFC)

A cinza da folha de cana-de-açúcar (CFC) foi produzida através do processo de queima da folha de cana-de-açúcar em que se utilizou um forno desenvolvido pelo grupo de pesquisa MAC – Materiais Alternativos de Construção. A folha de cana-de-açúcar foi coletada em plantações de cana próximas a Ilha Solteira.

4.1.2 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio foi utilizado para produzir as pastas e argamassas. O material possui aproximadamente 95% de pureza.

4.1.3 Solução ativadora

A solução utilizada como ativador alcalino é composta pelo silicato de sódio com composição química, em massa: 8,91% de Na_2O , 29,66% de SiO_2 e 61,42% de H_2O fornecido pela empresa Diatom Mineração Ltda e pelo hidróxido de sódio no formato de pastilhas, com 97% de pureza fornecido pela empresa Dinâmica.

4.1.4 Água de amassamento

A água de amassamento utilizada provém do abastecimento público de Ilha Solteira.

4.1.5 Agregado miúdo

A areia natural siliciosa foi utilizada como agregado miúdo na produção das argamassas. Para sua caracterização foram realizados os seguintes ensaios, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT):

- Absorção de água (NBR NM 30:2001);
- Massa específica (NBR NM 52:2009);
- Granulometria (NBR NM 248:2003).

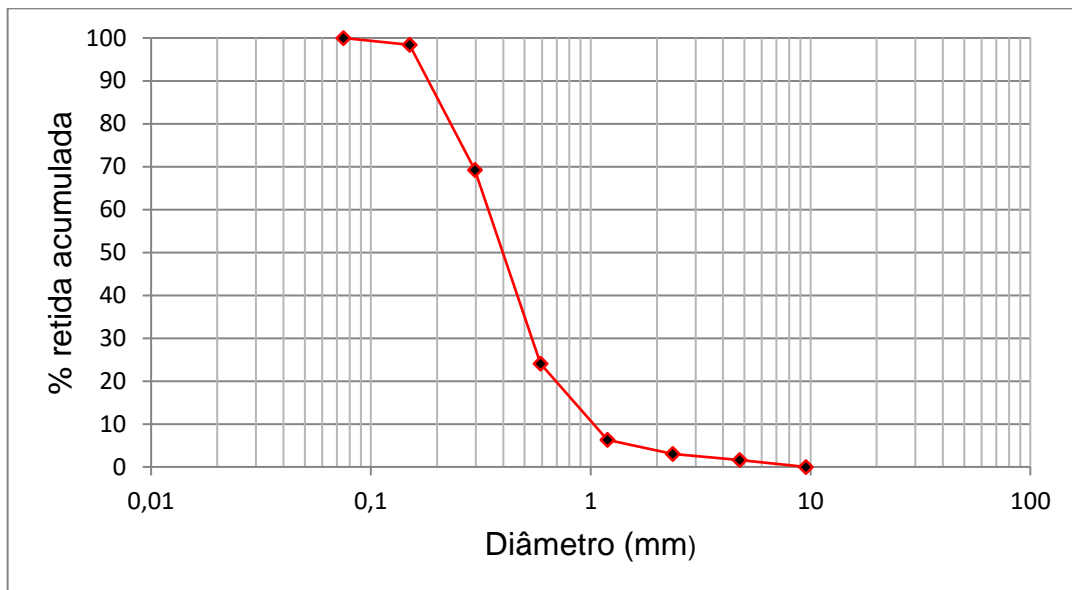
Os resultados da caracterização física estão representados na Tabela 1 e a curva granulométrica está na Figura 14. A partir dos resultados, o agregado miúdo foi classificado como areia média.

Tabela 1- Caracterização física do agregado miúdo

Teor de umidade (%)	Massa específica (g/cm ³)	Massa específica aparente seca (g/cm ³)	Módulo de finura
1,03	2,42	2,36	2,02

Fonte: Próprio autor.

Figura 14 – Curva granulométrica da areia utilizada



Fonte: Próprio autor

4.1.6 Outros reagentes químicos

Nos itens a seguir estão descritos outros reagentes utilizados na pesquisa. Suas especificações foram fornecidas pelo fabricante Dinâmica.

4.1.6.1 Vaselina

A vaselina foi utilizada nas formas metálicas para facilitar a remoção das argamassas. Sua densidade varia entre 0,82 e 0,86 g/ml.

4.1.6.2 Acetona

A acetona foi utilizada para a produção das amostras que foram submetidas aos ensaios microscópicos e possui densidade de 0,79 g/ml.

4.2 Equipamentos

4.2.1 Moinho

O moinho foi utilizado para reduzir o diâmetro das partículas do resíduo de cerâmica vermelha e da cinza de folha de cana-de-açúcar. Ele é composto por 1054 peças, totalizando 66,5 kg. O moinho está representado na Figura 16.

Figura 15 – Imagem do moinho de bolas utilizado para moagem



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X foi utilizada para determinar a composição química dos precursores. Seu funcionamento se inicia com uma indução de uma radiação primária expulsando os elétrons das camadas interiores dos átomos, causando um estado de instabilidade. Assim, os elétrons das camadas mais externas tendem a ocupar esta lacuna para restabelecer a estabilidade. Este mecanismo de transição causa uma dissipação de energia em forma de fóton, também chamada de radiação secundária ou fluorescente. Cada elemento, por sua estrutura eletrônica

específica, possui um espectro de emissão único, podendo assim, ser identificado e quantificado. O equipamento utilizado foi XRF Philips Magix Pro.

4.2.3 Difratorômetro de Raios-X (DRX)

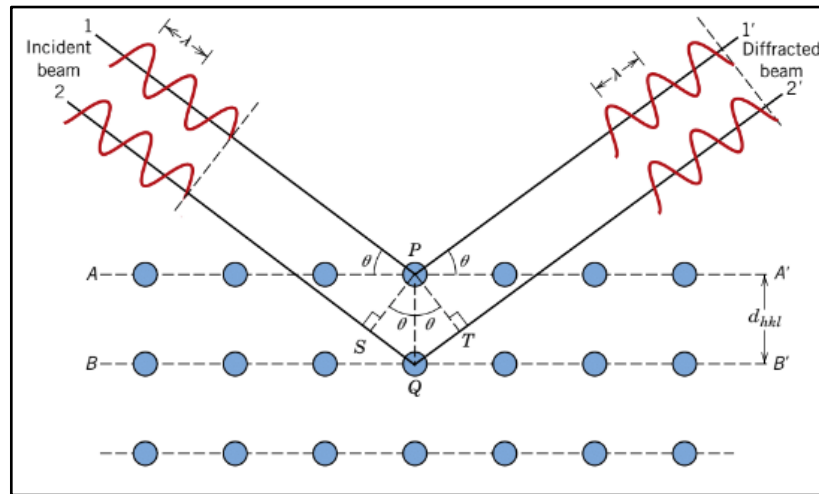
O Difratorômetro de Raios-X foi utilizado para determinar a composição mineralógica dos precursores e das pastas. Os raios X possuem comprimentos de onda curtos. Assim, quando um feixe se incide sobre um material sólido, uma parte é dispersa pelos elétrons que estão na trajetória deste feixe, ocorrendo à difração. Esta difração é regida pela Equação 1 e mostrada na Figura 15, conhecida como lei de Bragg. Em materiais cristalinos, os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo e periódico, fazendo com que o feixe difratado possua natureza construtiva e conseqüentemente alta intensidade. Assim, é possível determinar as fases cristalinas de um material.

$$N\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

- n: número inteiro;
- λ : comprimento de onda do Raio-X;
- d: distância entre planos do cristal;
- Θ : ângulo entre o feixe incidente e o refratado.

Figura 16 - Esquemática da difração de raios-X



Fonte: Callister (2012)

O difratômetro utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XDR-6000, com comprimento de onda de Cu-K α e filtro de Ni. As amostras foram ensaiadas em um suporte de alumínio, com registros de difractogramas para o intervalo de 2θ entre 5° e 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo acumulado de 2 segundos.

4.2.4 Granulometria a laser

A granulometria a laser foi utilizada para determinar a distribuição do tamanho das partículas da cinza da folha de cana-de-açúcar e do resíduo de cerâmica vermelha. A técnica consiste na incidência de luz monocromática sobre a partícula, ocorrendo uma dispersão captada por detectores ópticos. O equipamento utilizado foi o Mastersizer 2000 da Malvern Instruments, com medição de partículas úmidas entre $0,02$ e $2000 \mu\text{m}$, sendo necessário o uso de água destilada.

4.2.5 Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier foi utilizado para avaliar qualitativamente os precursores e as pastas ativadas alcalinamente, identificando os compostos (orgânicos e inorgânicos) formados nas reações. A técnica de espectroscopia se baseia na medida de radiação absorvida ou

transmitida pelas moléculas ou átomos de um material. No caso do FTIR, o aparelho emite um espectro infravermelho na amostra analisada com a mesma frequência das vibrações nas moléculas, que absorvem parte da radiação.

As amostras utilizadas foram produzidas em formato de pastilhas por meio de uma prensa manual. Sua composição é uma mistura das pastas (em pó) com KBr na proporção de 1:100. O equipamento utilizado foi o FT-IR Nexus 670 Nicolet, abrangendo uma região do espectro de infravermelho em uma frequência entre 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.6 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura foi utilizado para analisar a morfologia e os produtos formados após as reações de geopolimerização nas pastas. A amostra é varrida por um feixe de elétrons que são refletidos e coletados, e então, a partir da energia vinda destes elétrons, sinais são formados gerando uma imagem mostrada por um computador. A superfície da amostra deve ser condutora de eletricidade, sendo assim, para os materiais não condutores, um revestimento fino metálico deve ser aplicado. O microscópio utilizado possui modelo ZEISS EVO LS15, com voltagem de 15 kV.

4.2.7 Máquina Universal de Ensaios

A Máquina Universal de Ensaios foi utilizada para avaliar a resistência mecânica através do ensaio de compressão axial das argamassas. Os corpos-de-prova são submetidos a um esforço de compressão até que aconteça sua ruptura. A Máquina Universal utilizada foi da EMIC modelo DL 200000, com um limite de carga de 200 toneladas.

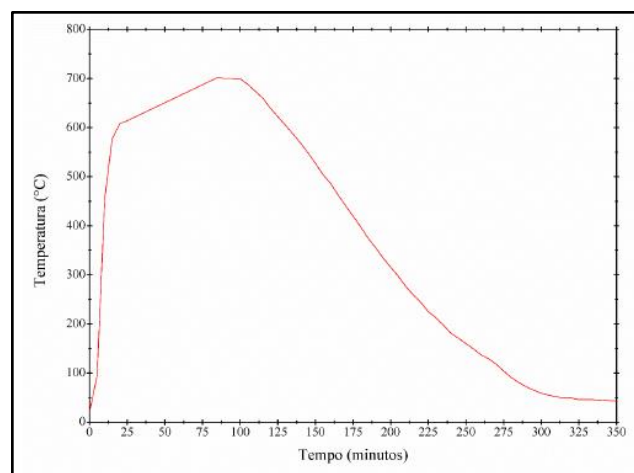
4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Produção da cinza de folha de cana-de-açúcar

A cinza foi produzida a partir da queima da folha de cana-de-açúcar. A cinza é a mesma utilizada por Moraes (2017). Para realizar a queima deste material, foi

utilizado o forno desenvolvido por Tashima (2006) atrelado ao grupo de pesquisa MAC – Materiais Alternativos de Construção, o qual utiliza o processo de queima à autocombustão, sem controle de temperatura. A produção média de cinza é de 1,30 kg a cada 19,91 kg de folha de cana-de-açúcar (rendimento de 6,5%). A temperatura foi monitorada por termopares, gerando um gráfico de variação da temperatura pelo tempo, mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Temperatura de queima da folha de cana-de-açúcar em função do tempo



Fonte: Moraes (2015)

A queima atingiu temperatura máxima de 702°C próximo dos 100 minutos e a queima total teve duração total de aproximadamente de 300 minutos, quando ocorre a estabilização em sua temperatura mínima.

Após a etapa de queima, a cinza obtida é passada por um processo de peneiramento para diminuir a quantidade de impurezas. Sendo assim, foi coletado o material passante da peneira ASTM #50 (0,300 mm). Por fim, para diminuir o diâmetro e aumentar a superfície específica das partículas, a cinza foi moída em um moinho de bolas por 50 minutos a cada 5 kg. A Figura 18 ilustra a CFC após o processo de moagem e peneiramento.

Figura 18 - Cinza de folha de cana-de-açúcar moída e peneirada



Fonte: Próprio autor.

4.3.2 *Produção do resíduo de cerâmica vermelha*

O resíduo de cerâmica vermelha (RCV) utilizado na pesquisa é originário de tijolos cerâmicos que foram fornecidos pela empresa Scatolin da cidade de Ilha Solteira- SP. Os resíduos obtidos originalmente possuíam pedaços cerâmicos de diferentes tamanhos. Sendo assim, primeiramente foi necessário realizar o processo de moagem, utilizando o mesmo moinho descrito no item 4.3.1, por 50 minutos a cada 10 kg de material. Em seguida, o material foi peneirado eliminando as partículas maiores. O material coletado foi o passante na peneira ASTM #50 (0,300 mm) e assim, estava pronto para ser utilizado. A Figura 19 mostra o resíduo recebido e o resíduo após os processos de moagem e peneiramento.

Figura 19 - Resíduo de cerâmica vermelha antes e após a moagem e peneiramento



Fonte: Próprio autor.

4.3.3 Preparação da solução alcalina

Para a preparação da solução ativadora com hidróxido e silicato de sódio, este foi diluído em água e posteriormente foram adicionadas as pastilhas de hidróxido de sódio. A solução foi misturada até sua homogeneização e deixada resfriar por aproximadamente 30 minutos devido a liberação de calor no processo de dissolução das pastilhas de NaOH.

4.3.4 Preparação de pastas

As pastas foram produzidas misturando a solução alcalina já esfriada com os aglomerantes por aproximadamente 4 minutos até a mistura ficar homogênea. Em seguida, as mesmas foram armazenadas em pequenos recipientes plásticos para realizar a cura. Estas pastas foram utilizadas para ensaios microscópicos DRX, FTIR e MEV.

Para os ensaios de DRX e FTIR, as pastas já curadas nas idades desejadas foram moídas até serem transformadas em pó, e então foi adicionado acetona para que não ocorresse mais o processo de hidratação. Em seguida, a amostra foi filtrada e colocada numa estufa a 60 °C por 30 minutos. Logo após isto, o material seco foi passado na peneira #200 (75 µm) e assim estava pronto para os ensaios.

Para as amostras do ensaio de MEV, foram retirados pequenos fragmentos das pastas e então, estes foram imersos em acetona por 30 minutos. Em seguida, o excesso de acetona foi retirado e a amostra é colocada em estufa a 60 °C por 30 minutos.

4.3.5 Preparação de argamassas

Para as argamassas, primeiramente, os aglomerantes foram adicionados à solução ativadora e misturado com a argamassadeira em velocidade baixa (124 rpm) por 30 segundos e depois por mais 30 segundos em velocidade média (220 rpm). Em seguida, a areia foi adicionada gradualmente em velocidade baixa e então, a mistura foi batida por mais 60 segundos em velocidade alta (450 rpm). A argamassa repousou por 90 segundos para sua homogeneização manual e por fim, a mistura foi batida por mais 60 segundos em velocidade alta. Após este processo, as argamassas foram

moldadas em corpos-de-prova de 4 cm x 4 cm x 16 cm utilizando a mesa vibratória para seu adensamento. Em seguida, os corpos-de-prova foram levados à cura. Após a preparação das argamassas, os corpos-de-prova são desmoldados após 24 horas de cura (65 °C ou 25 °C) e então, retornam a cura até alcançar a idade estipulada para sua ruptura. A Figura 20 ilustra os corpos-de-prova a serem rompidos.

Figura 20 – Corpos-de-prova para o ensaio de compressão



Fonte: Próprio autor

4.3.6 Proporções dos aglomerantes ativado alcalinamente

Primeiramente, foram realizados estudos preliminares para determinar a melhor quantidade de NaOH e silicato de sódio na solução. Estas quantidades serão utilizadas para os estudos definitivos, onde se objetiva determinar a melhor proporção RCV/CFC. Para a determinação das melhores proporções de NaOH da solução alcalina, utilizou-se somente RCV e NaOH na produção dos aglomerantes ativado alcalinamente. Portanto, foram realizados testes de resistência à compressão em argamassas com relação água/precursor sólido de 0,50 e precursor sólido/areia em 1:2,50 para diversas concentrações de Na⁺: 6, 8, 10 e 12 mol.kg⁻¹. Foi constatado que a concentração de 8 mol.kg⁻¹ foi a que apresentou maior resistência mecânica. Em seguida, mantendo a concentração de Na⁺ em 8 mol.kg⁻¹ e ainda utilizando somente RCV, foram realizadas argamassas variando a relação SiO₂/Na₂O na solução a partir do uso de silicato de sódio para determinar a melhor proporção: 1,00, 1,30, 1,50, 1,70 e 2,00. Assim, foi concluído que a relação de 1,30 apresentou melhor potencial em aglomerantes ativado alcalinamente.

Durante os testes realizados, as argamassas apresentaram resistências muito inferiores às aquelas relatadas em pesquisas com material semelhante. Assim, de acordo com investigações já realizadas (KEPPERT et al., 2018; PEYNE et al., 2017; REIG et al., 2016), o hidróxido de cálcio foi adicionado ao aglomerante em 5% (em massa de

aglomerante). Dessa maneira, houve um ganho de resistência de aproximadamente 300% (de 4 para 16 MPa) para a mistura com concentração de Na^+ em 8 mol.kg^{-1} e relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,30. Por fim, ao moldar os corpos-de-prova, foi notado que, pela consistência das amostras, era possível diminuir a relação água/precursor sólido, mesmo com a adição do hidróxido de cálcio.

Para o estudo definitivo deste trabalho (pastas e argamassas), onde serão apresentados e discutidos os resultados, a relação água/precursor sólido foi de 0,45 (sendo que foram considerados como precursores sólidos somente RCV e CFC). Cinco proporções diferentes de RCV/CF foram estudadas: 100/0 (controle), 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50. Foi utilizada a mesma quantidade de ativador alcalino (hidróxido e silicato de sódio) dos estudos preliminares em massa. Entretanto, devido à redução de água (relação água/precursor sólido de 0,50 para 0,45), a nova concentração de Na^+ foi de $8,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ e a relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução se manteve constante em 1,30. O hidróxido de cálcio foi adicionado em 5% da massa de precursor sólido (RCV + CFC). Para argamassas, a relação precursor sólido/areia foi de 1:2,50.

As amostras serão chamadas pela nomenclatura “x/y”, onde x é o valor da proporção de RCV na amostra, enquanto y é referente à proporção de CFC. Sendo assim, as amostras serão chamadas de 100/0, 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50.

4.3.7 Ensaios realizados

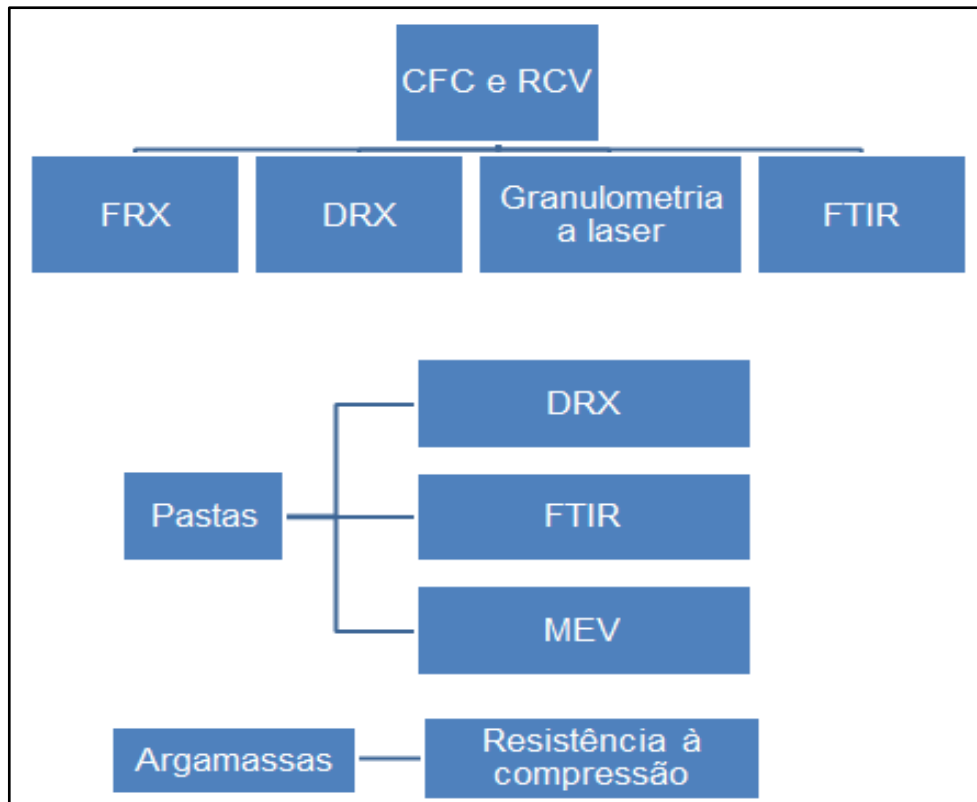
No ensaio com pastas, o FTIR foi realizado para as amostras 100/0, 75/25 e 50/50 a temperaturas de 65 °C após 1, 3 e 7 dias e a temperatura de 25 °C após 3, 7, 28 e 90 dias, com umidade relativa de 90-95%. Para os ensaios de DRX e MEV, foram avaliadas as amostras 100/0 e 50/50 após 7 dias de cura a 65 °C e 90 dias de cura a 25 °C a uma umidade relativa de 90-95%.

Em relação às argamassas, foram avaliadas todas as proporções propostas: 100/0, 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50. Para cada uma proporção, foram rompidos 3 corpos-de-prova à flexão uma determinada idade de cura, onde então realizou-se a ruptura das 6 metades para avaliar a resistência à compressão. Os dados de flexão não foram considerados neste trabalho. O ensaio de compressão axial foi realizado nos corpos-de-prova nas idades de 1, 3, 7 dias com temperatura de cura a 65 °C e

nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias com temperatura de cura a 25 °C de acordo com a norma NBR 13279/2005, utilizando o equipamento descrito no item 4.2.7.

O organograma dos ensaios está representado pela Figura 21.

Figura 21 - Organograma da caracterização dos precursores e dos ensaios realizados nas pastas e argamassas



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelos ensaios realizados. O item 5.1 mostra os resultados de caracterização físico e químico dos precursores. Já o item 5.2 ilustra os resultados de resistência à compressão das argamassas do estudo definitivo (variação da relação RVC/CFC e manutenção das quantidades de hidróxido de sódio, silicato de sódio e hidróxido de cálcio). Por fim, o item 5.3 descreve os resultados microscópicos de pastas do estudo definitivo.

5.1 Caracterização dos precursores sólidos

Neste item será descrito a caracterização da cinza de cana-de-açúcar (CFC) e do resíduo de cerâmica vermelha (RCV). Os ensaios utilizados foram: FRX, DRX, Granulometria a laser e FTIR.

5.1.1 Caracterização da cinza de folha de cana-de-açúcar

5.1.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química da cinza da folha de cana-de-açúcar foi feita por meio do ensaio de Fluorescência de Raios-X, o resultado está na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da cinza de folha de cana-de-açúcar (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Cl	Outros	PF*
58,6	9,0	8,4	4,6	1,6	5,4	1,9	0,7	3,3	6,5

*Perda ao fogo

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos mostram que o material é composto majoritariamente por sílica (58,6%), seguido por outros óxidos em menor quantidade: Al₂O₃ (9,0%), Fe₂O₃ (8,4%), K₂O (5,4%) e CaO (4,6%). Os principais óxidos para os aglomerantes ativados alcalinamente são os SiO₂, Al₂O₃ e CaO, já que são estes que formam os produtos de reação mais importantes.

Ferreira et al. (2017), em um estudo sobre a pozalanicidade da cinza de folha de cana-de-açúcar, variaram a temperatura de calcinação (600-900°C) e relataram quantidade de SiO₂ entre 61,0-64,7%, de Al₂O₃ entre 8,6-9,2% e de CaO entre 3,8-5,2%, além da perda ao fogo, que variou no intervalo de 0,9-3,0%. No trabalho de Calligaris et al. (2015), a CFC utilizada possui 61,0% de SiO₂, 9,2% de Al₂O₃, 4,4% de CaO e perda ao fogo de 2,1%. Frías et al. (2017) utilizaram uma cinza produzida em laboratório e outra proveniente da indústria, ambas a partir da folha e do bagaço da cana-de-açúcar misturadas. As composições químicas encontradas foram de 49,8 e 60,1% de SiO₂, 7,5 e 12,5% de Al₂O₃, 3,1 e 11,1% de CaO e perda ao fogo de 1,0 e 5,1%, respectivamente.

Em comparação com a cinza deste trabalho, as quantidades dos principais óxidos obtidos foram próximas, mas com uma perda ao fogo um pouco maior. Isto pode ser atribuído pelo fato que para a produção da cinza não foi utilizando temperatura controlada. Os óxidos minoritários presentes nos trabalhos citados também foram semelhantes.

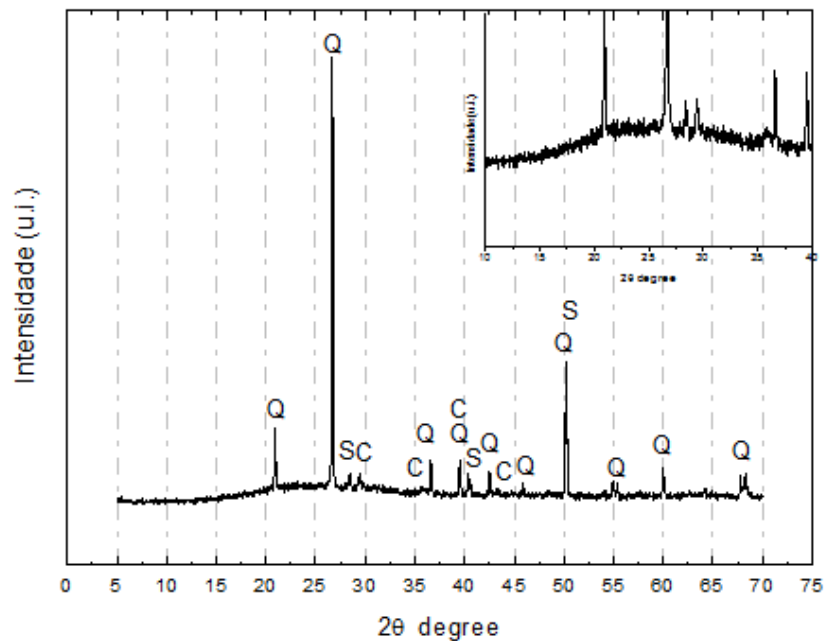
5.1.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para a determinação qualitativa da mineralogia do material, foi realizado o ensaio de Difração de Raios-X, mostrado na Figura 22.

O difratograma apresentado mostra que o material possui um desvio da linha base entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, visto principalmente na ampliação, o que caracteriza a presença de fase amorfa na CFC. Entretanto, o material também apresenta fases cristalinas identificados como quartzo (SiO₂, PDF Card #0000789), Silvita (KCl, PDF Card #0003201) e Calcita (CaCO₃, PDF Card #0000098).

O desvio da linha base característico dos materiais amorfos também foi encontrado por Calligaris et al. (2015) e Ferreira et al. (2017). Além de o último ter relatado fases cristalinas de quartzo, calcita e silvita.

Figura 22 - Difração de Raios-X da cinza de folha de cana-de-açúcar.
(Legenda: Q: Quartzo; S: Silvita; C: Calcita)



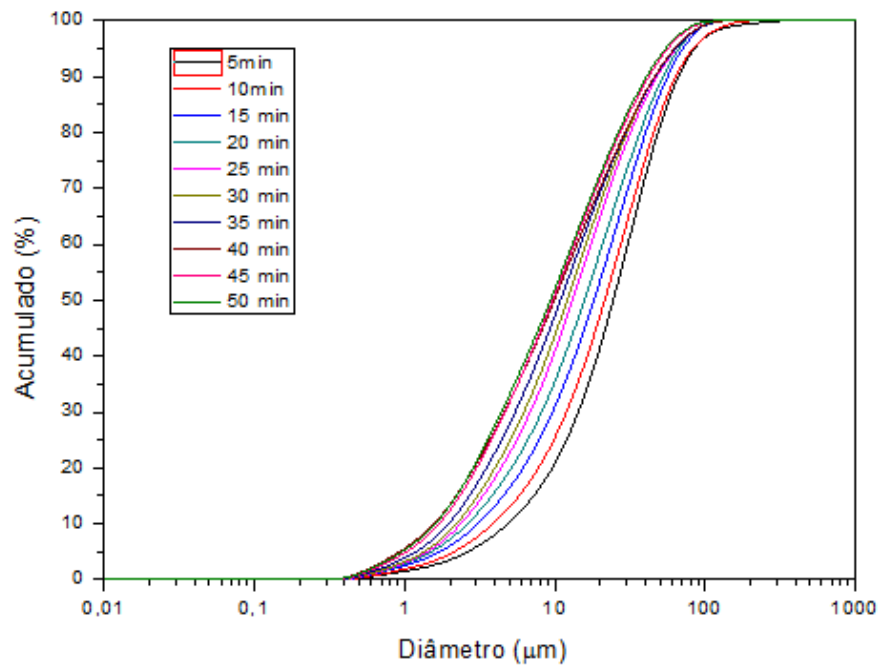
Fonte: Próprio autor.

5.1.1.3 Granulometria a laser

De acordo com Calligaris et al. (2015), a velocidade das reações químicas é proporcional à superfície específica do material, que varia inversamente com o tamanho da partícula. Portanto, o ensaio de granulometria a laser foi utilizado para definir qual o melhor tempo de moagem para alcançar o menor diâmetro.

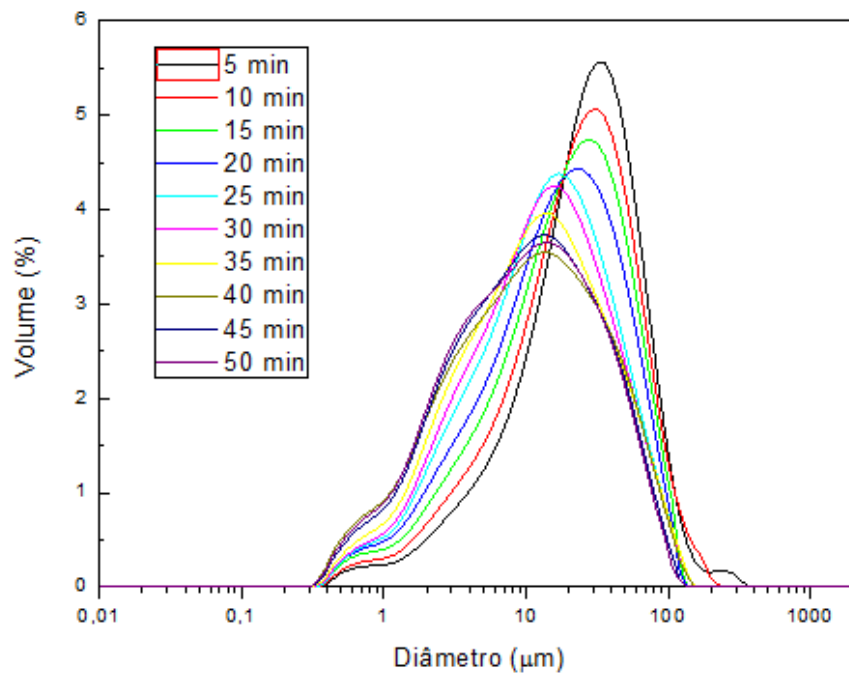
A Figura 23 mostra a distribuição granulométrica da cinza de folha de cana-de-açúcar (CFC) em volume passante acumulado para os tempos de moagem realizados (5-50 minutos), e a Figura 24 representa a distribuição granulométrica pela curva derivada do volume passante acumulado. Pode-se observar, a partir das Figura 23 e Figura 24, que quanto maior o tempo de moagem, a curva se desloca de volume se desloca em direção a menores diâmetros.

Figura 23 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado da CFC para diferentes tempos de moagem



Fonte: Próprio autor.

Figura 24 - Distribuição granulométrica pela derivada do volume passante acumulado da CFC para diferentes tempos de moagem



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3 apresenta os diâmetros (μm) em relação a cada volume passante acumulado em porcentagens de 10, 50 e 90%, além do diâmetro médio calculado para cada tempo de moagem. Pode-se verificar que o tempo que resulta no menor diâmetro é o de 50 minutos, em que apresenta diâmetro médio de 18,77 μm , além de 90% das partículas apresentam-se abaixo de 46,18 μm e 50% abaixo de 10,58 μm .

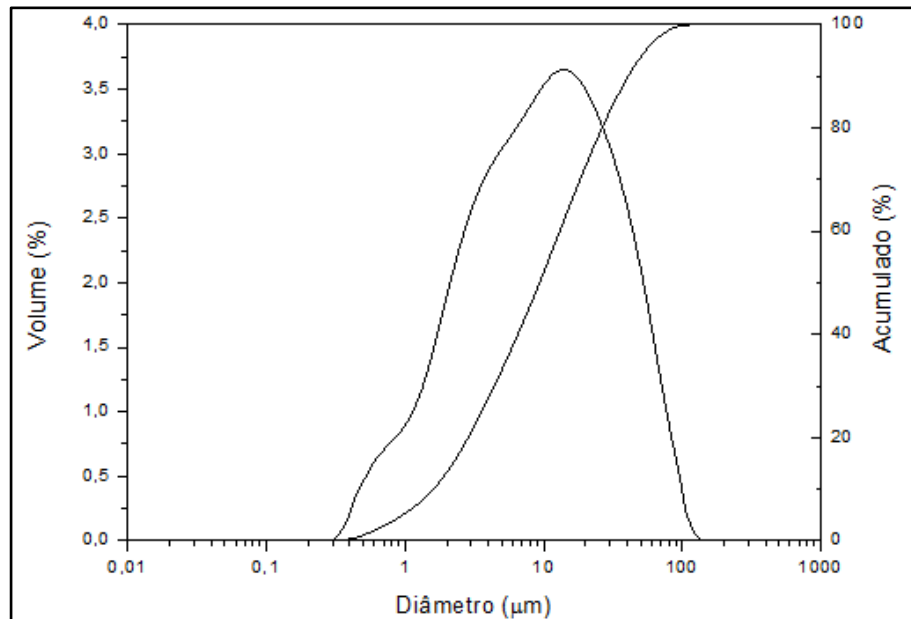
Tabela 3 – Diâmetros (μm) relativos às porcentagens passantes para cada tempo de moagem

Tempo de Moagem	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d _{méd}
5 minutos	5,52	27,78	75,19	36,49
10 minutos	4,39	24,37	72,25	33,08
15 minutos	3,48	20,63	63,61	27,94
20 minutos	2,97	17,81	59,42	25,35
25 minutos	2,68	14,87	54,15	22,73
30 minutos	2,51	13,71	52,46	21,62
35 minutos	2,22	12,38	52,79	20,97
40 minutos	1,78	11,24	52,21	20,15
45 minutos	1,92	10,99	47,72	18,77
50 minutos	1,82	10,58	46,18	18,16

Fonte: Moraes (2015)

A Figura 25 apresenta a distribuição granulométrica em volume passante acumulado e sua derivada da CFC por 50 minutos de moagem, que foi o tempo escolhido para a produção da cinza neste trabalho por apresentar o menor diâmetro e assim, maior superfície específica.

Figura 25 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado e sua derivada da CFC por 50 minutos de moagem

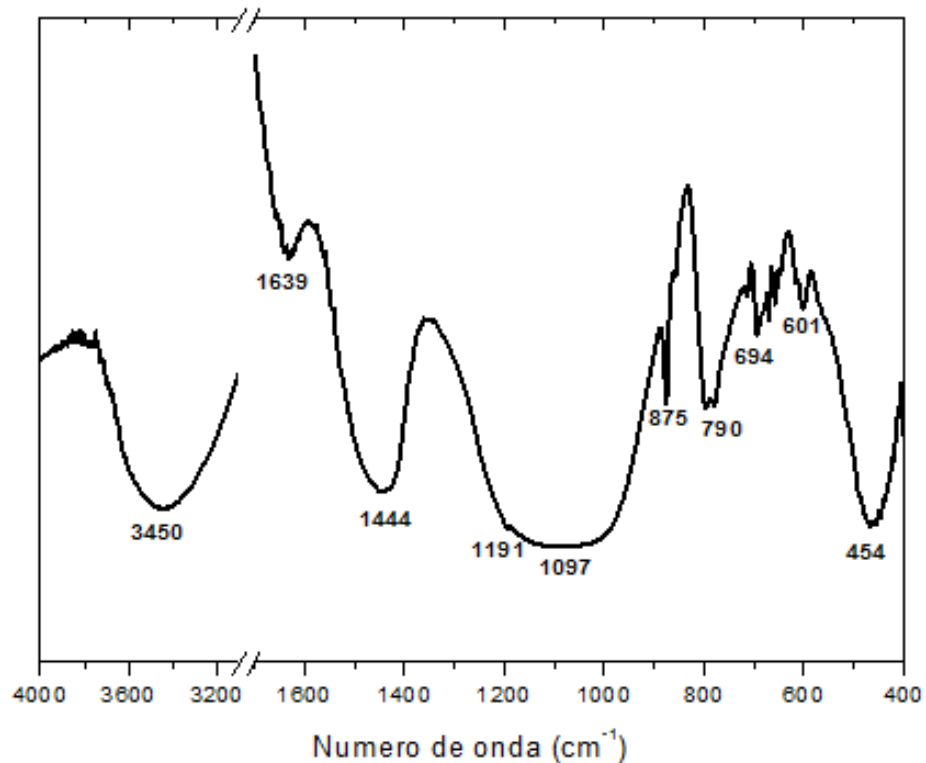


Fonte: Próprio autor.

5.1.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O resultado do ensaio de FTIR da CFC está representado na Figura 26. As análises foram feitas de acordo com Moraes et al. (2015) e Robayo et al. (2016). As bandas com valores em 454 , 601 e 790 cm^{-1} são devido às vibrações de flexão das moléculas de Si-O-Al e das ligações dos tetraedros SiO_4^{4-} . As bandas em 694 e 1097 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento de Si-O-Si. A banda em 1639 cm^{-1} é devido à vibração pela deformação das ligações das moléculas H-O-H e a banda em 3450 cm^{-1} corresponde às vibrações do estiramento das ligações de O-H. Por fim, as bandas em 875 e 1444 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico das ligações de O-C-O da molécula de CO_3^{2-} devido à provável presença de matéria orgânica ou carbonatos. Pode-se concluir, portanto, que o resultado de FTIR comprova o caráter silicoso do material, como apontado no ensaio de FRX.

Figura 26 - FTIR da cinza de folha de cana-de-açúcar



Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Caracterização do resíduo de cerâmica vermelha

5.1.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química do resíduo de cerâmica vermelha (RCV) está na Tabela 4. Pode-se observar que 65,5% do material é composto por SiO_2 e 21,0% Al_2O_3 , com presença minoritária de outros óxidos como: Fe_2O_3 (7,0%), K_2O (1,8%) e TiO_2 (1,8%).

No trabalho de Robayo et al. (2016), foi encontrado composição química semelhante, com 65,9% de SiO_2 , 20,1% de Al_2O_3 e 0,7% de CaO . Rakhimova e Rakhimov (2015) estudaram quatro tipos diferentes de resíduo de cerâmica vermelha e foram reportados valores entre 73-77% de SiO_2 , 9-12% de Al_2O_3 e 1,5-2,9% de CaO . Já Reig et al. (2013) e Keppert et al. (2018), encontraram uma quantidade menor de SiO_2 com 49,9 e 58,8%, além de 16,6 e 19,6% de Al_2O_3 e uma quantidade maior de CaO com 9,7 e 6,9%, respectivamente. Essas distinções de algumas composições podem ser explicadas pela diferente composição química da argila que foi usada como

matéria prima, além também da presença de impurezas. Os óxidos minoritários presentes nos trabalhos citados também foram semelhantes.

Tabela 4 - Composição química resíduo de cerâmica vermelha (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Outros	PF*
65,5	21,0	7,0	0,4	0,19	1,8	0,2	1,8	0,51	1,6

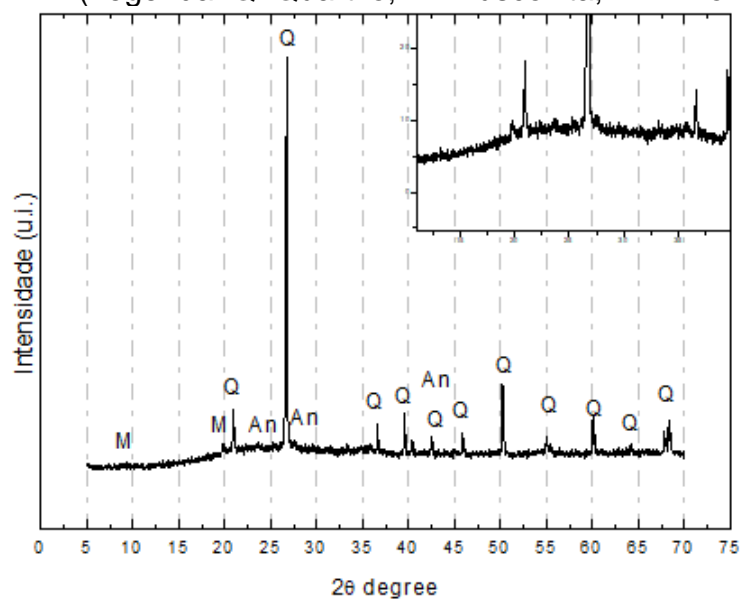
*Perda ao fogo

Fonte: Próprio autor.

5.1.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de Difração de Raios-X está ilustrado na Figura 27. Como primeira análise, na ampliação pode-se verificar que o material possui desvio da linha base entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, que é característico de material amorfo. Os picos identificados foram referentes às seguintes fases cristalinas: quartzo (SiO₂, PDF Card #0000789), Muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀(OH)₂), PDF Card #0000854) e Anortita (CaAl₂Si₂O₈, PDF Card #0019662). Keppert et al. (2018), Robayo et al. (2016) e Pacheco-Torgal e Jalali (2010) também reportaram o desvio da linha base, além de picos de quartzo, muscovita e anortita.

Figura 27 - Difração de Raios-X do resíduo de cerâmica vermelha.
(Legenda: Q: Quartzo; M: Muscovita; An: Anortita)

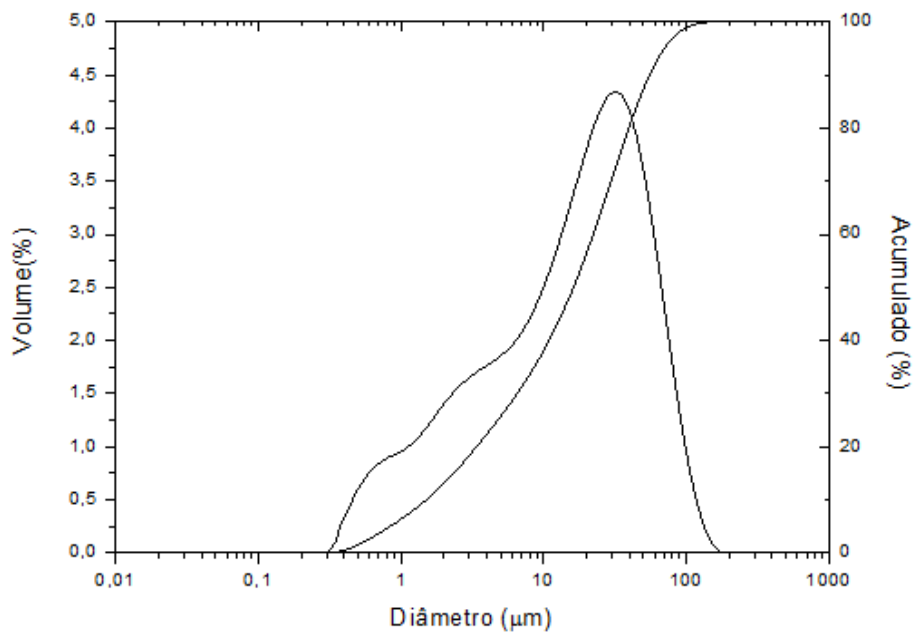


Fonte: Próprio autor

5.1.2.3 Granulometria a laser

O resíduo de cerâmica vermelha foi moído por 50 minutos. O resultado da curva granulométrica por volume passante acumulado e sua derivada está mostrada na Figura 28. A Tabela 5 resume os diâmetros (μm) em relação a cada porcentagem do volume passante acumulado (10, 50 e 90%), além do diâmetro médio calculado. Pode-se ver que o diâmetro médio é de 26,22 μm , além de 90% das partículas apresentam-se abaixo de 62,63 μm e 50% abaixo de 18,31 μm . Os resultados são semelhantes com o trabalho de Reig et al. (2013), o qual apresenta diâmetro médio de 21 μm e $d(0,9)$ de 56,2 μm .

Figura 28 - Distribuição granulométrica em volume passante acumulado e sua derivada do RCV para o tempo de 50 minutos



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Diâmetros (μm) relativos às porcentagens para cada tempo de moagem

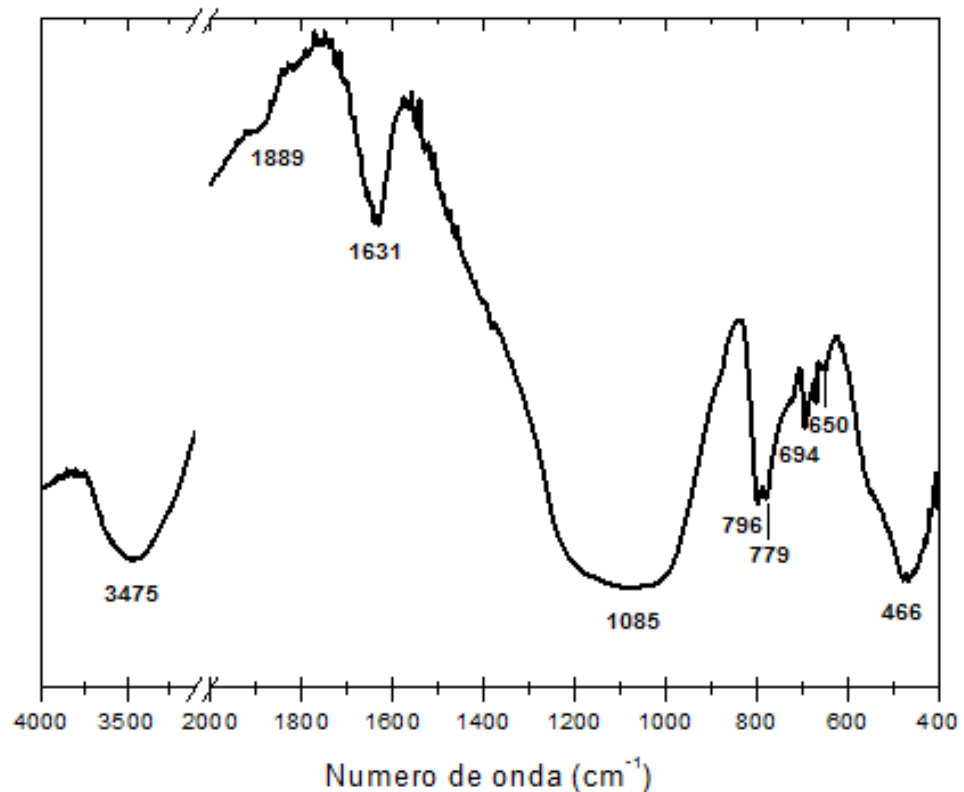
Tempo de moagem	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d _{méd}
50 minutos	1,71	18,31	62,63	26,22

Fonte: Próprio autor.

5.1.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O resultado do ensaio de FTIR do RCV está na Figura 29. As análises foram feitas de acordo com Reig et al. (2013) e Robayo et al. (2016). As bandas com valores em 466, 650, 779 e 796 cm^{-1} são devido às vibrações de flexão das moléculas de Si-O-Si e Si-O-Al. As bandas em 694 e 1085 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento de Si-O-Si. A banda em 1631 cm^{-1} é devido à vibração pela deformação das ligações das moléculas H-O-H e a banda em 3475 cm^{-1} corresponde às vibrações do estiramento das ligações de O-H. Portanto, como esperado pelo ensaio de DRX, a maior parte das bandas se relacionam com as ligações de Si-O e Si-O-Al, que são os principais óxidos determinados pelo ensaio de FRX.

Figura 29 - FTIR do resíduo de cerâmica vermelha



Fonte: Próprio autor.

5.2 Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar a base de resíduo de cerâmica vermelha em argamassas

Neste item, serão mostrados os resultados de resistência à compressão de argamassas para as amostras 100/0, 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50. A Tabela 6 apresenta a média e o desvio padrão os resultados de resistência à compressão obtidos no estudo definitivo para os tempos de cura de 3, 7, 28 e 90 dias para 25 °C e 1, 3 e 7 dias para 65 °C.

Tabela 6 – Resultados de resistência à compressão das argamassas 100/0, 87,5/12,5, 75/25, 62,5/37,5 e 50/50 após 3, 7, 28 e 90 dias de cura (25 °C) e 1, 3 e 7 dias de cura (65 °C) e seus respectivos desvios padrão

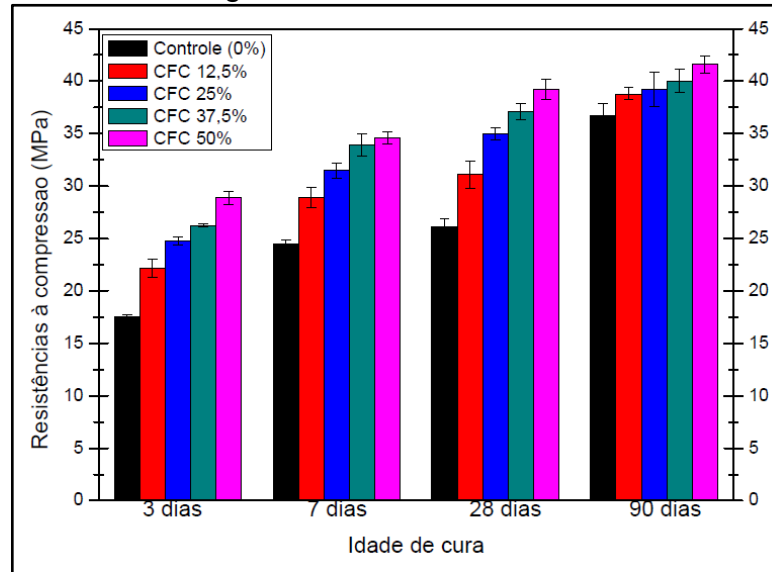
Amostras (RCV/CFC)	Tempo de cura						
	25°C				65°C		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	1 dia	3 dias	7 dias
100/0	17,5 ± 0,2	24,5 ± 0,4	26,2 ± 0,7	36,8 ± 1,1	19,4 ± 0,2	25,5 ± 0,9	26,2 ± 0,2
87,5/12,5	22,2 ± 0,9	28,9 ± 0,9	31,1 ± 1,3	38,8 ± 0,6	23,3 ± 1,0	30,8 ± 1,2	31,8 ± 0,7
75/25	24,8 ± 0,4	31,5 ± 0,7	35,0 ± 0,6	39,2 ± 1,7	30,2 ± 1,1	39,3 ± 0,5	39,6 ± 0,6
62,5/37,5	26,3 ± 0,2	33,9 ± 1,1	37,1 ± 0,8	40,0 ± 1,1	30,2 ± 0,2	40,2 ± 1,3	40,4 ± 1,5
50/50	28,9 ± 0,6	34,6 ± 0,6	39,2 ± 0,9	41,6 ± 0,8	30,5 ± 0,7	41,0 ± 1,2	42,5 ± 1,7

Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 mostra as resistências à compressão em função do tempo de cura das argamassas curadas a 25°C. Pode-se observar que todas as argamassas aumentaram a resistência com o aumento do tempo de cura. A CFC foi benéfica no sistema RCV/CFC, já que todas as substituições em todas as idades apresentaram valores maiores de resistências em relação ao controle, destacando que a argamassa contendo 50% de CFC aos 90 dias possui a maior resistência com 41,6 MPa. A Figura 31 destaca as resistências em função da substituição (%) do RCV pela CFC a 25°C. Nota-se que as argamassas com maior quantidade de CFC (25, 37,5 e 50%) atingiram resistências à compressão maiores que 25 MPa com somente 3 dias de cura. Além disso, aos 28 dias, estas argamassas atingiram 90% da resistência à compressão quando comparadas aos resultados de 90 dias. Por outro lado, o controle e a substituição de 12,5% ainda apresentaram um salto de resistência à compressão dos 28 aos 90 dias, chegando a um ganho de resistência 28,8 e 19,8%. Estes resultados indicam que a presença da CFC acelera o ganho de resistência à compressão, o que

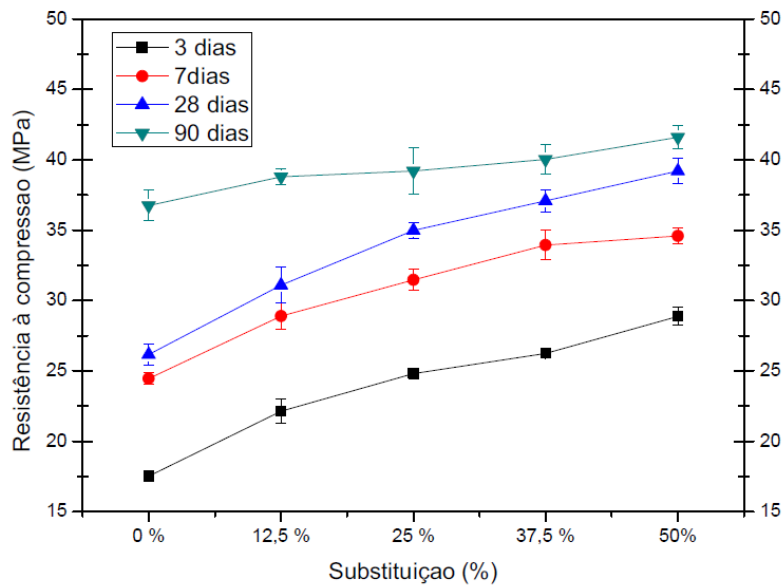
sugere uma maior reatividade do que a RCV a idades curtas. Aos 90 dias, todas as argamassas apresentaram valores variando de 36,7 MPa (controle) a 41,6 MPa (50%). Isto indica que os dois resíduos possuem comportamento similar depois de 90 dias de cura.

Figura 30 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 25°C



Fonte: Próprio autor.

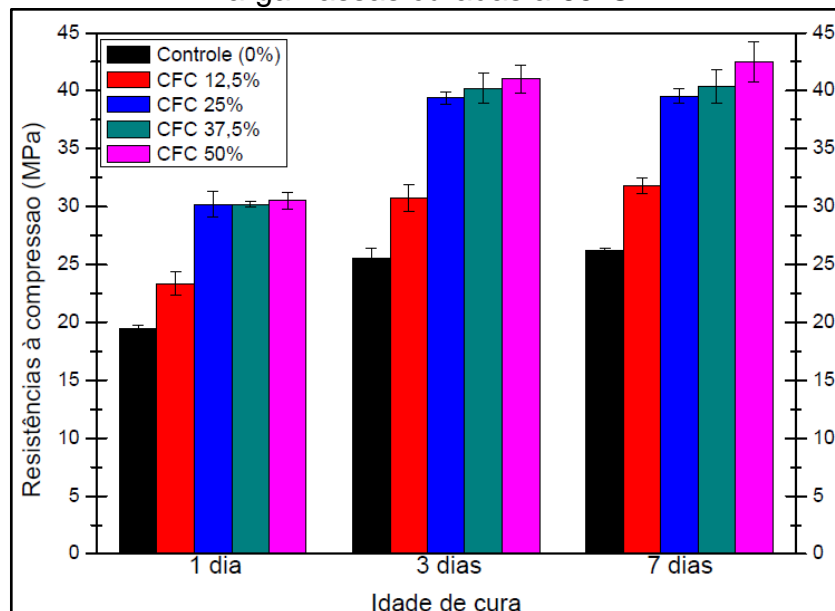
Figura 31 - Resistência à compressão em função da substituição (%) do RCV por CFC para as argamassas curadas a 25°C



Fonte: Próprio autor.

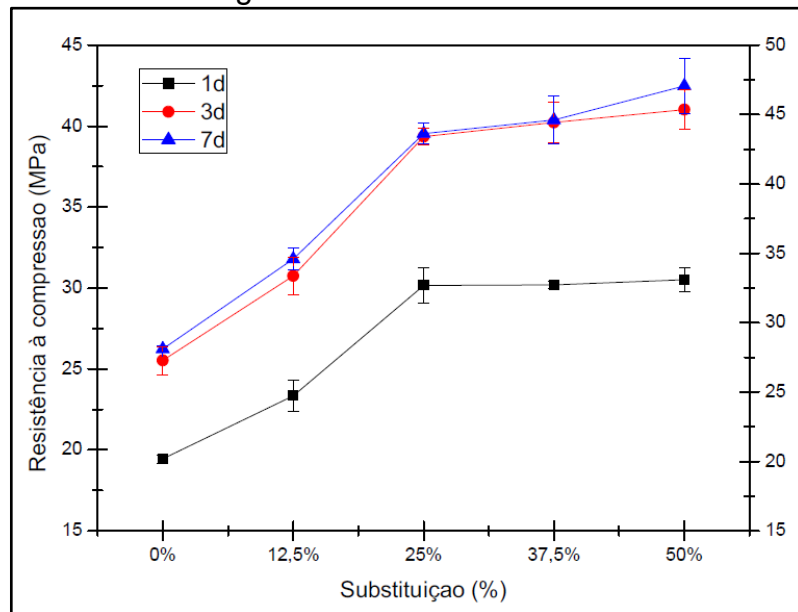
A Figura 32 ilustra os resultados de resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 65°C. As argamassas curadas à esta temperatura tiveram o mesmo comportamento do que às argamassas curadas à temperatura ambiente: a presença de CFC resultou em melhor comportamento mecânico. Observa-se que todas as argamassas praticamente atingiram a máxima resistência à compressão aos 3 dias de cura. A Figura 33 representa as resistências mecânicas em função da porcentagem de substituição (%) do RCV pela CFC. Nesta figura, destaca-se que as argamassas contendo 25, 37,5 e 50% de CFC apresentaram resultados similares entre eles, mas superiores às quantidades de 0 e 12,5%.

Figura 32 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 65°C



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 - Resistência à compressão em função do tempo de cura para as argamassas curadas a 65°C

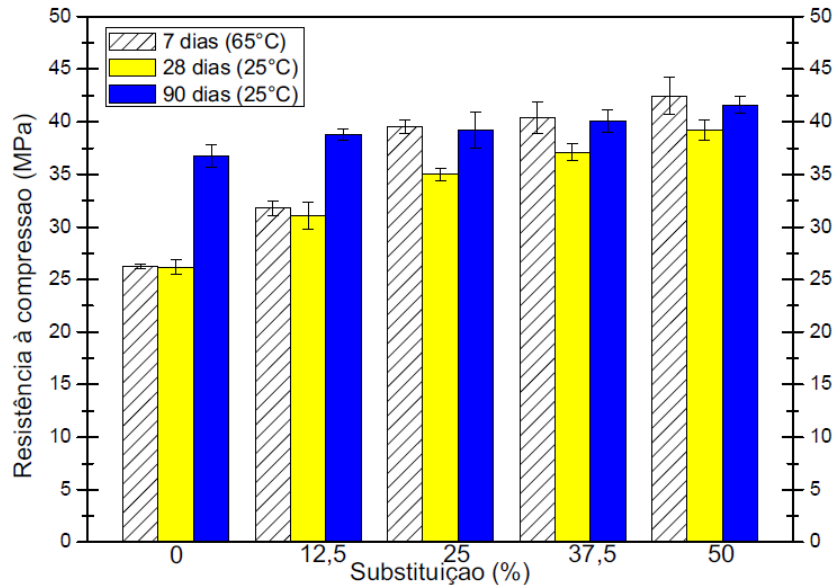


Fonte: Próprio autor.

Para comparar o comportamento das resistências das argamassas em relação à temperatura de cura, é mostrada a Figura 34. Observa-se que, para as argamassas a partir de 25% de CFC, com 7 dias de cura a 65°C, as resistências praticamente se igualam com a da cura de 90 dias a 25°C. Já para a argamassa controle e 12,5% de CFC, com 7 dias de cura a 65°C, as resistências se comparam com as aquelas obtidas com 28 dias de cura a 25°C. Outro fato que pode ser observado é que a diferença entre a menor e maior resistência à compressão à temperatura de 65 °C após 7 dias de cura, referentes aos resultados do 100/0 (26,2 MPa) e 50/50 (42,5 MPa), respectivamente, foram mais discrepantes do que a diferença observada na temperatura ambiente para as mesmas proporções após 90 dias de cura (36,7 e 41,6 MPa, respectivamente). Estes resultados mostram que a presença de CFC a temperaturas mais altas é benéfica para as argamassas RCV/CFC.

Portanto, como evidenciado por outros autores como Tuyan, Andiç-Çakir e Ramyar (2018), Robayo et al. (2016) e Rashid et al. (2017), as argamassas seguiram ganhando resistência até os 90 dias a temperatura de 25°C, enquanto que para temperatura elevada o ganho de resistência acontece de maneira mais rápida, se estabilizando as 3 dias de cura.

Figura 34 – Comparação das resistências em função da substituição (%) do RCV pela CFC de argamassas curadas a temperatura de 25°C e 65°C



Fonte: Próprio autor.

5.3 Estudo da cinza de folha de cana-de-açúcar a base de resíduo de cerâmica vermelha em pastas

Neste item são mostrados os resultados de microestrutura dos ensaios DRX, FTIR e MEV para justificar os resultados observados de resistência à compressão.

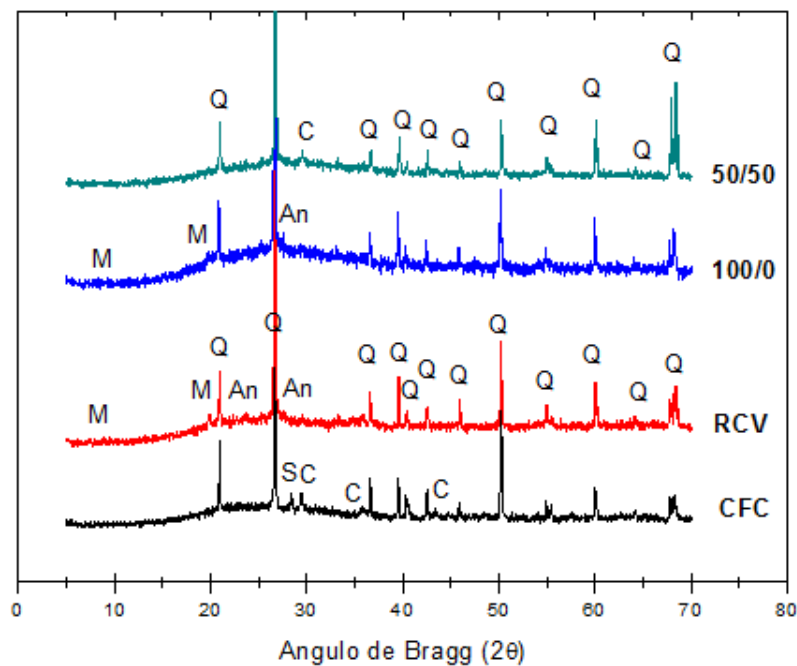
5.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas DRX das matérias primas e das pastas (RCV/CFC) 100/0 (referência) e 50/50 curadas por 90 dias a 25°C estão mostrados na Figura 35. Como primeira observação, o desvio da linha base que nos precursores acontece entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, tanto para a pasta referência (100% RCV) quanto para a pasta 50/50 o desvio se desloca para aproximadamente $2\theta = 17$ e $2\theta = 39^\circ$. De acordo com Moraes et al. (2016), este comportamento é devido a formação de géis cimentantes. Apesar de não ter sido identificado a formação de novas fases cristalinas, os picos relativos ao quartzo, o mineral predominante, permaneceram nas pastas ativadas, mostrando ser não reativo. Os trabalhos desenvolvidos por Reig et al. (2013a) e Reig et al. (2013b) apresentaram resultados semelhantes. Os picos de quartzo também se mantiveram após a ativação, além de ter sido encontrado poucas diferenças entre as

fases cristalinas da matéria prima e das pastas ativadas. A presença de sílica oriunda do silicato de sódio faz com que as amostras sejam menos suscetíveis a formação de fases cristalinas (DUXSON et al., 2007; PROVIS et al., 2014). Nas pastas também não foram identificados picos de hidróxido de cálcio, o que mostra que ele reagiu totalmente.

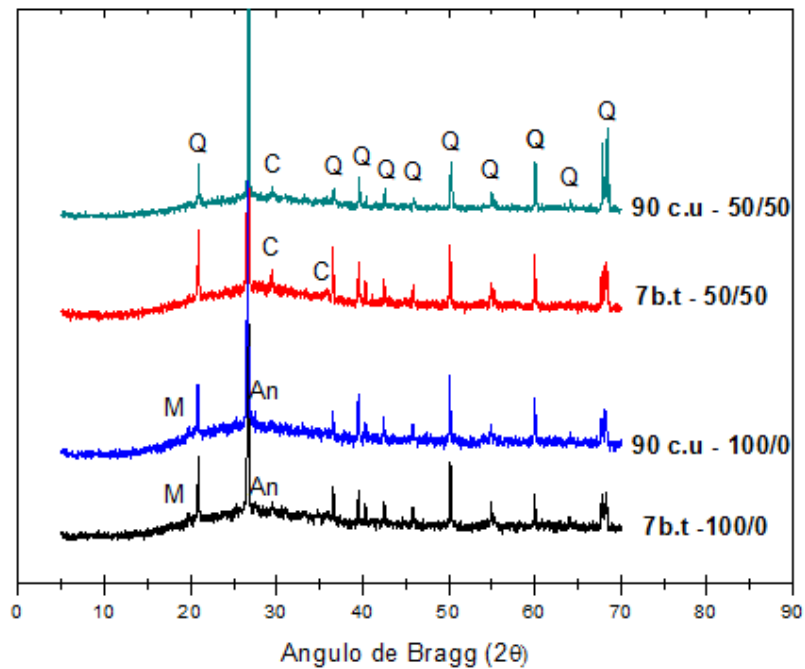
A Figura 36 ilustra as pastas 100/0 e 50/50 para 90 dias de cura a 25°C e para 7 dias de cura a 65°C. Pode-se observar que a temperatura não modificou as fases cristalinas e o desvio da linha base nas amostras. O resultado é condizente com o trabalho de Sun et al. (2013), em que os pesquisadores variaram a temperatura em pastas ativadas alcalinamente utilizando resíduo cerâmico e relataram que, para as temperaturas até 600 °C, os resultados foram muito similares.

Figura 35 - Análise de DRX dos precursores (CFC e RCV) e das pastas 100/0 e 50/50 curadas por 90 dias a 25°C. (Legenda: Q: Quartzo; S: Silvita; C: Calcita; M: Muscovita; An: Anortita)



Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Análise de DRX das pastas 100/0 e 50/50 curadas por 90 dias a 25°C e 100/0 e 50/50 curadas por 7 dias a 65°C. (Legenda: Q: Quartzo; C: Calcita; M: Muscovita; An: Anortita)

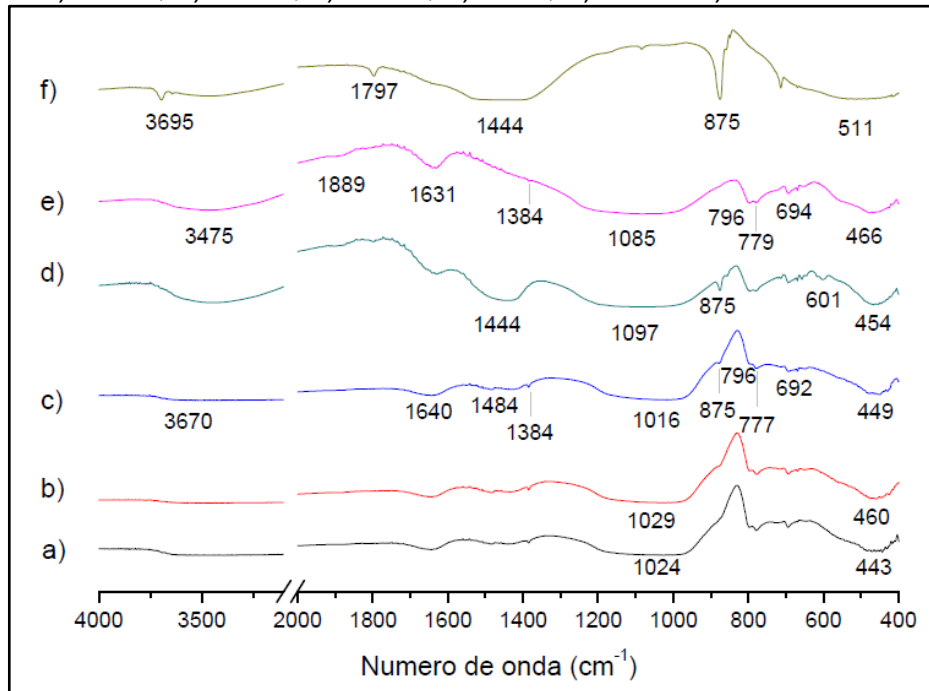


Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 37 mostra os espectros dos precursores sólidos (RCV e CFC), do hidróxido de cálcio e das pastas com 90 dias de cura a 25°C. Inicialmente, nota-se que as bandas de FTIR das pastas estão mais em direção a menores valores de número de onda do que dos precursores sólidos. Isto sugere a formação de produtos C(N)-A-S-H durante a ativação alcalina, já que, segundo Hajimohammadi; Provis; Van deventer (2011), as vibrações de estiramento assimétrico devido as ligações Si-O-T fazem com que novas bandas cresçam a menores número de onda. O pico em 3695 cm^{-1} da pasta de hidróxido de cálcio não apareceu nas pastas, confirmando o resultado do DRX onde mostra que todo o Ca(OH)_2 reagiu nas pastas.

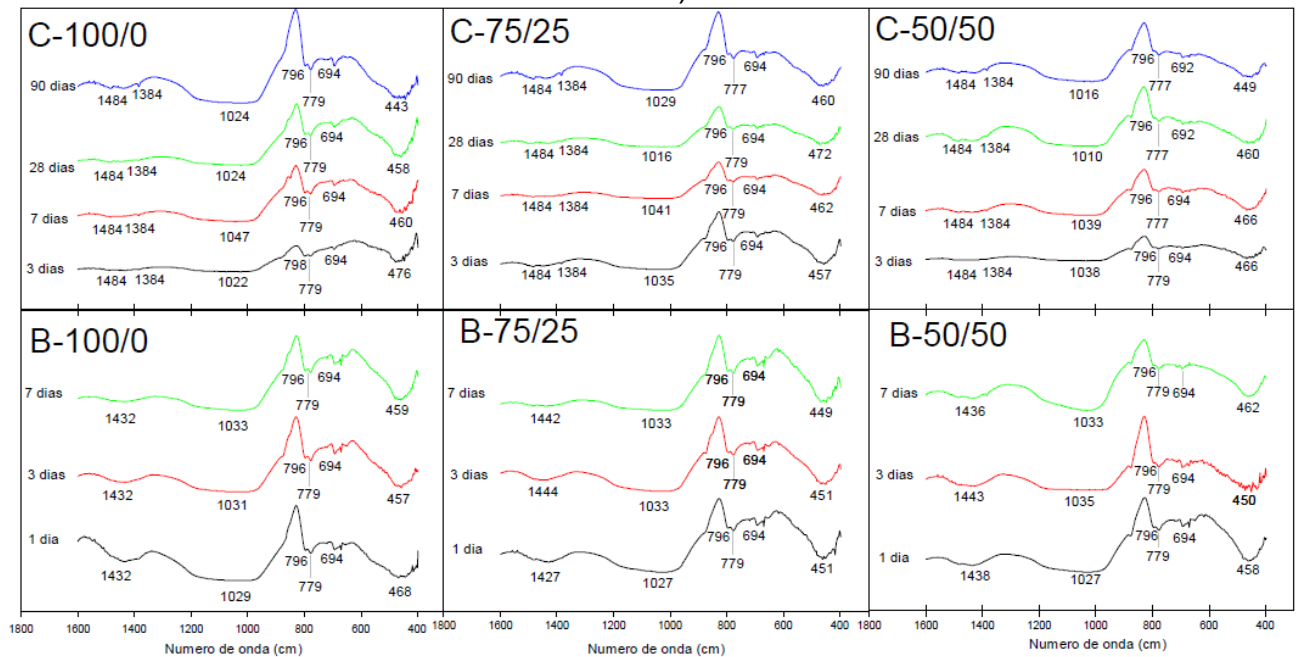
Figura 37 - FTIR dos aglomerantes e das pastas (RCV/CFC) curadas por 90 dias a 25°C: a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) CFC, e) RCV e f) hidróxido de cálcio



Fonte: Próprio autor.

A Figura 38 ilustra os resultados do FTIR para as pastas em relação às porcentagens de cinza de cana-de-açúcar (0, 25 e 50%) curadas em câmara úmida a 25°C (C- RCV/CFC) e em banho térmico a 65°C (B-RCV/CFC). Pode-se notar que, para as pastas curadas a temperatura ambiente, a banda se desloca para menores valores de número de onda, indicando a formação de produtos de hidratação. Isso fica claro quando é observado o desenvolvimento da resistência mecânica das argamassas curadas a temperatura ambiente, onde elas cresceram com a idade de cura. Já para as pastas curadas a maiores temperaturas, se nota pouca variação no deslocamento das bandas, justificado pela pouca variação de resistência mecânica nas idades de cura analisadas.

Figura 38 - FTIR para as pastas em relação às porcentagens de CFC (0, 25 e 50%) curadas em câmara úmida a 25°C (C- RCV/CFC) e em banho térmico a 65°C (B- RCV/CFC)

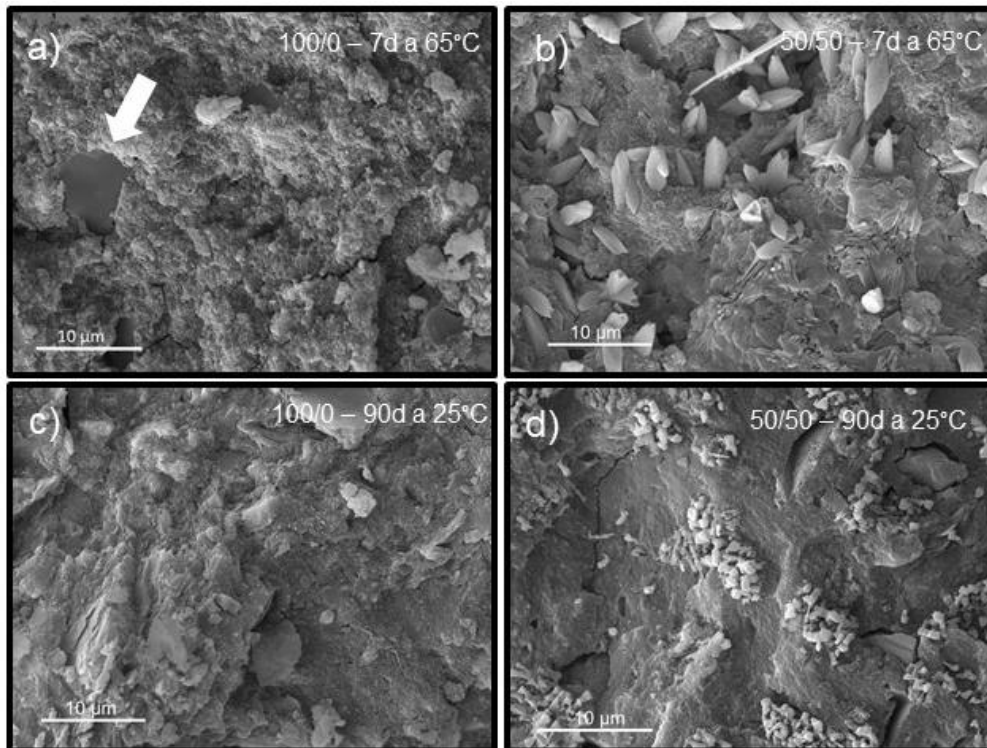


Fonte: Próprio autor.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 39 mostra as pastas 100/0 e 50/50 curadas após 7 dias de cura a 65 °C e 90 dias a 25 °C. A pasta controle (0% de CFC) aos 7 dias a uma temperatura de 65°C (Figura 39a) apresenta uma superfície relativamente densa, porém porosa, com algumas partículas sem reagir, indicada na figura, cercada por produtos de reação; já aos 90 dias a 25°C (Figura 39c), a superfície aparenta ser mais homogênea e menos porosa. Ambas as imagens possuem uma superfície em camadas. A Figura 39b e d, representam as pastas com 50% de CFC curadas a 7 dias a 65°C e a 90 dias a 25°C, respectivamente. Pode-se observar que elas apresentam uma superfície muito mais densa e homogênea do que as pastas controle, possuindo uma estrutura em uma única camada.

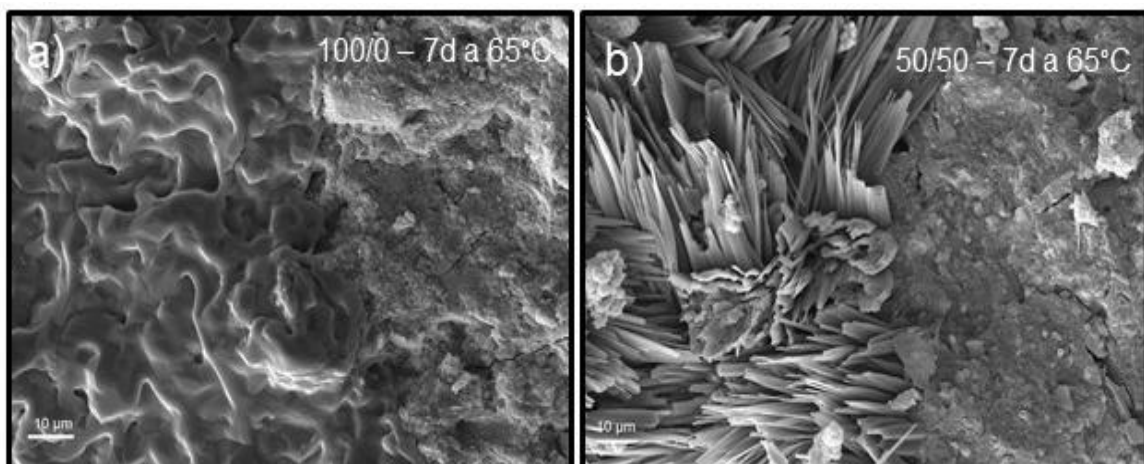
Figura 39 - MEV das pastas controle e com 50% de CFC, com proporções RCV/CFC de: a) 100/0 - 7 dias a 65°C, b) 50/50 - 7 dias a 65°C, c) 100/0 - 90 dias a 25°C e d) 50/50 - 90 dias a 25°C



Fonte: Próprio autor

A Figura 40 mostra diferentes estruturas nas pastas controle e 50/50 para 7 dias de cura a 65°C. A Figura 40a, destaca a interseção entre duas fases amorfas na pasta controle. Já na Figura 40b, a imagem destaca uma estrutura mais amorfa e outra semi-cristalina para a pasta contendo 50% de CFC.

Figura 40 – Diferentes produtos nas pastas curadas por 7 dias a 65°C: a) 100/0 e b) 50/50



Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

As análises microestruturais das pastas e do ensaio de resistência à compressão das argamassas mostraram que a cinza de folha de cana-de-açúcar melhorou os resultados em relação ao controle.

As resistências mecânicas cresceram tanto com o tempo de cura quanto com o aumento da substituição do RCV pela CFC, atingindo resistência máxima de 41,6 MPa aos 90 dias a 25°C e 42,49 MPa aos 7 dias a 65°C, para a argamassa 50/50. A presença da CFC se mostrou benéfica nos resultados mecânicos, principalmente até 28 dias, onde se atingiu quase a totalidade da resistência mecânica final aos 90 dias. Por outro lado, as argamassas com mais quantidade de RCV mostraram crescimento de resistência mecânica continuamente até os 90 dias de cura. Observou-se também que a temperatura acelera a formação dos produtos, e conseqüentemente o ganho de resistência. As argamassas com 25-50% de CFC tiveram um desenvolvimento muito semelhante, com as resistências aos 3 dias de cura a 65°C equiparando-se com as de 90 dias de cura a 25°C.

Os ensaios para a análise da microestrutura convergiram com os resultados mecânicos. No ensaio de DRX realizado nas pastas a 25°C e a 65°C mostraram o deslocamento do desvio da linha base de $2\theta = 15-35^\circ$ para $2\theta = 17-39^\circ$, indicando que houve a formação de géis cimentantes. Notou-se também, não ter desenvolvido nenhuma nova fase cristalina. No ensaio de FTIR, houve um deslocamento das bandas identificadas em nas matérias primas, ocasionando na diminuição dos valores, significando que houve formação de produtos hidratados. Por fim, no ensaio de MEV, as pastas com 50% de CFC apresentaram uma superfície mais densa do que o controle (0% de CFC), coincidindo com a maior resistência mecânica observada nas argamassas.

Portanto, a cinza de folha de cana-de-açúcar possui um excelente potencial para utilização como aglomerante ativado alcalinamente, contribuindo com a valorização dos resíduos.

7 PROPOSTAS FUTURAS

A fim de dar continuidade a este trabalho e expandir os conhecimentos na área de novos precursores para ativação alcalina, sugere-se:

- Realizar um estudo sobre o efeito de hidróxido de cálcio no aglomerante composto por RCV/CFC;
- Analisar as pastas e argamassas variando-se a concentração de Na^+ , a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, água/precursor sólido e quantidade de hidróxido de cálcio;
- Estudar o efeito da cura para outras temperaturas;
- Realizar estudos de durabilidade;
- E, por fim, realizar estudos de aplicação com o material proposto nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. **Estudo técnico setorial da cerâmica vermelha**. [S. l.], 2016. Disponível em: <[http://www.abdi.com.br/Estudo/05prova_página_única - Cerâmica Vermelha.pdf](http://www.abdi.com.br/Estudo/05prova_página_única_-_Cerâmica_Vermelha.pdf)>. Acesso em: 10 maio 2018.

AHMARI, S.; ZHANG, L. The properties and durability of alkali-activated masonry units. In: PACHECO-TORGAL, F. et al. (Ed.) **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars And Concretes**. Sawston: Woodhead, 2015. Cap. 24, p. 643-660.

ALIABDO, A. A.; ELMOATY, A. E. M. A.; SALEM, H. A. Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance. **Construction And Building Materials**, Amsterdam, v. 123, p. 581-593, 2016.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA - ANICER. Site. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br/>>. Acesso em: 10 maio 2018.

AQUINO, G. S. et al. Sugarcane straw management and its impact on production and development of ratoons. **Industrial Crops And Products**, Amsterdam, v. 102, p. 58-64, 2017.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBRNM 30**: agregado miúdo: determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 52**: agregado miúdo: determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009, p. 1-6.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. p.1-6.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA RECICLAGEM DE RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL E DEMOLIÇÃO. **Pesquisa setorial**. [S. l.], 2015. Disponível em: <http://abrecon.org.br/pesquisa_setorial/>. Acesso em: 07 maio 2018.

BERNAL, S. A. et al. Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Oxford, v. 91, n. 9, p.2365-2388, 2016.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KRIVENKO, P. V.; KAVALEROVA, E.; PALACIOS, M.; SHI, C. **Binder chemistry: high-calcium alkali-activated materials**. In: PROVIS, J.; van DEVENTER, J. S. J. *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report*. New York, London: Springer, 2014.

BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) and CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos). **Sugar cane-based bioethanol: energy for sustainable development**. Rio de Janeiro, 2008.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. **Trajetórias de mitigação e instrumentos de políticas públicas para alcance das metas brasileiras no acordo de paris**. Brasília, DF, 2017. 66 p.

CALLIGARIS, G. A. et al. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 98, p. 44-50, 2015.

CASTALDELLI, V. N. et al. Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders. **Fuel**, Oxford, v. 174, p. 307-316, 2016.

CHOO, H. et al. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 125, p.21-28, 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar: primeiro levantamento, maio 2018**. Brasília, DF, 2018. 66 p. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

CRISTELO, N. et al. Stabilisation of construction and demolition waste with a high fines content using alkali activated fly ash. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 170, p. 26-39, 2018.

CYR, M.; IDIR, R.; ESCADEILLAS, G. Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash and municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 243, p. 193-203, 2012.

DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. Oxford: Woodhead, 2009.

DUXSON, P. Geopolymer precursor design. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. Oxford: Woodhead, 2009. p. 1-461.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; van DEVENTER, J. S. J. *Geopolymer technology: the current state of the art*. **Journal of Materials Science**, New York, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

- DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 37, n. 12, p.1590-159, 2007.
- FAIRBAIRN, E. M. R. et al. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, n. 9, p. 1864-1871, 2010.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 91, n. 1-3, p.111-119, 2006.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, jun. 2005.
- FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PUERTAS, F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. **Advances In Cement Research**, London, v. 15, n. 3, p. 129-136, jul. 2003.
- FERREIRA, E. G. A. et al. Assessment of Greener Cement by employing thermally treated sugarcane straw ashes. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 141, p.343-352, jun. 2017.
- FRÍAS, M. et al. Advances on the development of ternary cements elaborated with biomass ashes coming from different activation process. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 73-80, abr. 2017.
- FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**, Kidlington, v. 27, n. 4, p.533-538, jan. 2007. .
- GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F. et al. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. United Kingdom: Elsevier, 2014. Cap. 2. p. 19-47.
- GHARZOUNI, A. et al. Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability. **Journal of Non-crystalline Solids**, Amstedam, v. 484, p.14-25, 2018.
- GÖRHAN, G.; ASLANER, R.; ŞINIK, O. The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste. **Composites Part B: Engineering**, Kidlington, v. 97, p. 329-335, 2016.
- HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 357, n. 2, p.384-392, 2011.

HOSSAIN, A. et al. Properties of concrete containing vitreous calcium aluminosilicate pozzolan. **Transportation Research Record**: Journal of the Transportation Research Board, Thousand Oaks, v. 2070, p. 32-38, 2008.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY – IAE. **Cement Technology Roadmap 2009 carbon emissions reductions up to 2050**. [S. l.], 2009. Disponível online em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

ISTUQUE, D. B. et al. Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). **Materials Letters**, Amsterdam, v. 180, p. 192-195, 2016.

JAFER, H. et al. Stabilisation of soft soil using binary blending of high calcium fly ash and palm oil fuel ash. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 152, p. 323-332, 2018.

KEPPERT, M. et al. Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 161, p.82-89, set. 2018.

KOMNITSAS, K. et al. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 26, n. 2, p. 368-376, 2015.

KRIZAN, D; ZIVANOVIC, B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements. **Cement And Concrete Research**, Kidlington, v. 32, n. 8, p.1181-1188, 2002.

KRÓL, M. et al. Influence of alkali metal cations/type of activator on the structure of alkali-activated fly ash – ATR-FTIR studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 198, p.33-37, 2018.

LEAL, M. R. L. V. et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 53, p.11-19, 2013.

LEMOS, S. V. et al. Economic efficiency of two baling systems for sugarcane straw. **Industrial Crops And Products**, Amsterdam, v. 55, p. 97-101, 2014. .

LISBOA, I. P. et al. Guidelines for the recovery of sugarcane straw from the field during harvesting. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 96, p. 69-74, 2017.

LUCAS, E. A. et al. Clay-based construction and demolition waste as a pozzolanic addition in blended cements. Effect on sulfate resistance. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 127, p.950-958, nov. 2016.

MCLELLAN, B. C. et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, n. 9-10, p.1080-1090, 2011.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. **Construction And Building Materials**, Amsterdam, v. 127, p. 183-198, 2016.

MOHAMMADHOSSEINI, H. et al. Enhanced performance for aggressive environments of green concrete composites reinforced with waste carpet fibers and palm oil fuel ash. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 185, p. 252-265, 2018.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity a ssesment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 140, p.10-19, jun. 2017.

MORAES, J.C.B. et al. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 94, p. 670-677, 2015.

MORAES, J.C.B. et al. Effect of sugar cane straw ash (SCSA) as solid precursor and the alkaline activator composition on alkali-activated binders based on blast furnace slag (BFS). **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 144, p. 214-224, jul. 2017.

MORAES, J.C.B. et al. Increasing the sustainability of alkali-activated binders: The use of sugar cane straw ash (SCSA). **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 124, p.148-154, 2016.

MORAES, J.C.B. **Study on sugar cane straw ash (SCSA) in alkali-activated binders**. 2017. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2017.

MOUKANNAA, S. et al. Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 185, p.891-903, 2018.

NEPOMUCENO, M. C. S.; ISIDORO, R. A. S.; CATARINO, J. P. G. Mechanical performance evaluation of concrete made with recycled ceramic coarse aggregates from industrial brick waste. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 165, p. 284-294, 2018.

OLIVEIRA, D. C. G. et al. Physical and mechanical performance of mortars with ashes from straw and bagasse sugarcane. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials And Metallurgical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 1, p.1-4, 2015.

OSS, H. G.; PADOVANI, A. C. Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. **Journal of Industrial Ecology**, Hoboken, v. 7, n. 1, p. 93-126, 2003.

PACHECO-TORGAL, F. Introduction fo Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. In: PACHECO-TORGAL, F. et. al. (Ed.). **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Sawston: Woodhead, 2014. p. 1–18.

PACHECO-TORGAL, F. Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. In: PACHECO-TORGAL, F. et. al. (Ed.). **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Sawston: Woodhead, 2015. p.1-16.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 5, p.832-838, 2010.

PASSUELLO, A. et al. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal Of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 166, p. 680-689, nov. 2017.

PAYÁ, J. et al. Reuse of aluminosilicate industrial waste materials in the production of alkali-activated concrete binders. In: PACHECO-TORGAL, F. et. al. (Ed.). **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Sawston: Woodhead, 2015. p. 487-518.

PEREIRA, A. M. et al. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 10, p.13012-13024, 2015.

PEREIRA-DE-OLIVEIRA, L. A.; CASTRO-GOMES, J. P.; SANTOS, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 31, p. 197-203, 2012.

PEYNE, J. et al. Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: A thermal and FTIR spectroscopy study. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 152, p. 794-803, 2017.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J.; van DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. Sawston: Woodhead, 2009.

PROVIS, J. L. et al. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 83, n. 7, p. 853-860, 2005.

PROVIS, J. L. et al. Binder chemistry - Low -calcium alkali-activated materials. In: PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S. J. **Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report**: Springer, 2014. Cap. 4. p. 135-179.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, p. 1-9, 2017.

PROVIS, John L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**, Dordrecht, v. 47, n. 1-2, p. 11-25, 2013.

PUERTAS, F. et al. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 30, n. 9, p. 798-805, 2008.

RAKHIMOVA, N. R.; RAKHIMOV, R. Z. Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste. **Materials & Design**, London, v. 85, p. 324-331, 2015.

RASHID, K. et al. Experimental and analytical selection of sustainable recycled concrete with ceramic waste aggregate. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 154, p. 829-840, 2017.

REIG, L. et al. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 63, p. 214-222, 2014.

REIG, L. et al. Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 4, n. 4, p.729-736, 2013.

REIG, L. et al. Compressive strength and microstructure of alkali-activated mortars with high ceramic waste content. **Ceramics International**, Kidlington, v. 43, n. 16, p. 13622-13634, 2017.

REIG, L. et al. Influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW). **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 65, p. 177-185, 2016.

REIG, L. et al. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 43, p. 98-106, 2013.

REIG, L. et al. Use of Ceramic Sanitaryware as an Alternative for the Development of New Sustainable Binders. **Key Engineering Materials**, Pfaffikon, v. 668, p. 172-180, 2015.

ROBAYO, R. A. et al. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 128, p.163-169, 2016.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; MEJÍA-ARCILA, J. M.; GUTIÉRREZ, R. M. Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 166, p. 242-252, 2017.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; RIVERA, J. F.; GUTIÉRREZ, R. M. Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 149, p.130-138, set. 2017.

RODRÍGUEZ, E. D. et al. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, Oxford, v. 109, p. 493-502, 2013.

SCREMIN, L. B. **Desenvolvimento de um sistema de apoio ao gerenciamento de resíduos de construção e demolição para municípios de pequeno porte**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SEBRAE / ESPM (Brasil) (Comp.). **Cerâmica vermelha: estudos de mercado**. [S. l.]: Sebrae, 2008. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/wp-content/uploads/2015/09/ESTUDO-CERAMICA-VERMELHA.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2018.

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

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; DELLA, R. **Alkali-Activated cements and concretes**. London: Taylor & Francis, 2006. 388 p.

SUN, Z. et al. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 49, p. 281-287, 2013.

TASHIMA, M. M. et al. Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS). **Bulletin of Materials Science**, Amsterdam, v. 36, n. 2, p. 245-249, 2013.

TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)**. 2012. 454 f. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de València, València, 2012.

TASHIMA, M. M. et al. Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste. **Journal Of Sustainable Cement-based Materials**, v. 1, n. 3, p.83-93, 2012a.

TASHIMA, M.M. et al. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). **Materials Letters**, v. 80, p.50-52, ago. 2012.

TEIXEIRA, S.R. et al. Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. **Journal of Environmental Management**, London, v. 134, p. 15-19, 2014.

TUYAN, M.; ANDIÇ-ÇAKIR, Ö.; RAMYAR, K.. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B: Engineering**, Kidlington, v. 135, p. 242-252, 2018.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA. **Produção de cana-de-açúcar, 2004/2005 - 2014/2015**. [S. l.], 2014. Available in: <<http://www.unicadata.com.br>>. Accessed in: 14 maio 2018.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, Peter. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, Kidlington, v. 29, p. 89-104, 2012.

VASCONCELOS, A. L. S. et al. Greenhouse gas emission responses to sugarcane straw removal. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 113, p. 15-21, 2018.

WANG, Y. ; ZHAO, J. Comparative study on flame retardancy of silica fume-based geopolymer activated by different activators. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 743, p.108-114, 2018.

WANG, J. et al. Influence of the combination of calcium oxide and sodium carbonate on the hydration reactivity of alkali-activated slag binders. **Journal Of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 171, p. 622-629, 2018.

WBCSD. **World Business Council for Sustainable Development**. [S. l.], 2018. Disponível em: <<http://www.wbcscement.org/index.php>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

ZAHARAKI, D.; GALETAKIS, M.; KOMNITSAS, K. Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 121, p. 686-693, 2016.

ZHANG, L.; AHMARI, S. ; ZHANG, J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, n. 9, p. 3773-3781, 2011.