

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ADRIANA MARIA PEREIRA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DA CINZA DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO AGLOMERANTE PARA A
PRODUÇÃO DE MATRIZES CIMENTANTES**

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

Área de Conhecimento: Estruturas

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki

Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima

Ilha Solteira
2014

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P436a	Pereira, Adriana Maria. Análise da viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como aglomerante para a produção de matrizes cimentantes / Adriana Maria Pereira. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2014 207 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Estrutura, 2014 Orientador: Jorge Luís Akasaki Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima Inclui bibliografia 1. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 2. Pozolana. 3. Aglomerante ativado alcalinamente. 4. Resistência à compressão. 5. Durabilidade.
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Análise da viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como aglomerante para a produção de matrizes cimentantes

AUTORA: ADRIANA MARIA PEREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MAURO MITSUUCHI TASHIMA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL, Área: ESTRUTURAS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI

Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOSE LUIZ PINHEIRO MELGES

Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JORGE JUÁN PAYÁ BERNABEU

Universitat Politècnica de València / ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón

Data da realização: 11 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais
Alice Maria Pereira e Irineu
Joaquim Pereira, exemplos de vida
e as minhas irmãs Daniela e
Elaine.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, meu mentor, por me dar coragem, sabedoria, força espiritual e pelas oportunidades concebidas a mim.

Aos meus pais Alice e Irineu, meus apoiadores e razão da minha luta. Obrigada pelo incentivo incondicional. A base da minha vida.

As minhas irmãs Daniela e Elaine, aos cunhados Marcos e Maurício, aos sobrinhos Ingrid Isabella e Felipe pelo apoio e carinho.

A minha querida Tia Cida, por ter me apoiada nos momentos mais difíceis.

Ao professor Raul e a minha amiga Karina e sua família, obrigada pelo incentivo.

Ao meu orientador, incentivador e amigo Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki, obrigada pela oportunidade e pela confiança.

Ao meu coorientador e amigo Mauro Mitsuuchi Tashima por compartilhar seus conhecimentos.

Aos Prof. Dr. José Luiz Pinheiro Melges e Prof. Dr. Jordi Payá Bernabeu, pelas valiosas contribuições e pelo acompanhamento nos trabalhos laboratoriais, o que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos que cultivei ao longo destes últimos anos. E um agradecimento especial ao meu grande amigo João Victor Fazzan pelo companheirismo, amizade, incentivo e momentos de descontração.

A família Fazzan, em especial a Dona Hortência, Lázaro e Zenaide, pelo acolhimento e carinho.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Civil, cuja dedicação permitiu a realização dos ensaios desenvolvidos durante o período de estudo: Flávio, Gilson, José Cavassano, Natália, Mário e Ronaldo.

Aos colegas do grupo MAC, em especial ao Alan, Danilo, Fabiano, Maria Julia, Renato e Roger, pela ajuda no preparo dos materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao ICITECH (Instituto de Ciência y Tecnología del Hormigón), da Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Espanha. Ressaltando a importância dos seguintes profissionais, cujo empenho possibilitou o desenvolvimento de parte dos resultados: María Victoria Borrachero Rosado, José María Monzó Balbuena, Lourdes Soriano.

Ao Instituto Federal de São Paulo, Campus de Presidente Epitácio; e aos colegas e amigos da equipe IFSP, que sempre apoiaram o desenvolvimento do trabalho.

“Por isso não tema, pois estou contigo; não tenha medo, pois sou o seu Deus. Eu o fortalecerei e o ajudarei; eu o segurarei com a minha mão direita vitoriosa.”

Isaias 41:10

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, devido a sua alta produção, enormes quantidades de cinza de bagaço cana-de-açúcar são geradas após a fabricação de álcool e açúcar. A fim de encontrar uma aplicação sustentável para este material residual, este trabalho avalia a produção e utilização de cinza de bagaço cana-de - açúcar (CBC), tanto na produção de aglomerantes com cimento Portland e também em aglomerantes ativados alcalinamente.

As propriedades físicas e químicas de CBC foram avaliadas e, os resultados obtidos demonstraram que a CBC apresentou um baixo teor de matéria orgânica (4,4 %) e um elevado teor de SiO_2 (78,6 %). A análise por meio do DRX mostrou a presença de fases cristalinas na CBC, sendo o quartzo a fase principal cristalina e a sua presença pode ser atribuída contaminação do bagaço por impurezas do solo.

O uso de CBC em substituição parcial ao cimento Portland foi analisado para diferentes porcentagens e tempos de cura. A Reatividade pozolânica da CBC também foi determinada em pastas hidróxido de cálcio / CBC e pastas de cimento Portland / CBC por meio de análise termogravimétrica (TGA). Os resultados confirmaram a reatividade pozolânica da CBC.

Para a produção de argamassas e pastas ativadas alcalinamente, trabalhou-se com uma mistura de escória de alto-forno / CBC. Diferentes porcentagens de CBC na faixa de 0-50 % e diferentes tipos de soluções ativadoras foram usadas neste estudo, tais como: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e solução de silicato de sódio. As argamassas ativadas alcalinamente apresentaram resistência à compressão variando de 15-50 MPa, após 90 dias de cura à temperatura ambiente. A análise microestrutural para pastas e argamassas ativadas alcalinamente foram realizadas utilizando diversas técnicas instrumentais, tais como: TGA, FTIR, DRX, SEM e PIM.

Para a análise da durabilidade das argamassas ativadas alcalinamente, selecionou-se algumas misturas que foram ensaiadas por meio de ataque ácido (HCl, HAc e NH_4Cl) e ataque de sulfato (Na_2SO_4 e MgSO_4). Os resultados obtidos foram comparados com uma argamassa de cimento Portland e observou-se que dependendo do tipo de ataque e da solução ativadora, os aglomerantes ativados alcalinamente podem apresentar aumento na resistência à compressão até mesmo depois de 200 dias de ataque.

Palavras-chave: Cinza de bagaço da cana-de-açúcar. Pozolana. Aglomerante ativado alcalinamente. Resistência à compressão. Durabilidade.

ABSTRACT

Brazil is the biggest worldwide sugar cane producer and, due to its high production, huge amounts of sugar cane bagasse ash are generated after alcohol and sugar manufacture. In order to find out a sustainable application for this waste material, this work assesses the production and use of sugar cane bagasse ash (SCBA) both in Portland cement blended and also in alkali-activated binders.

Physical and chemical properties of SCBA were assessed and, obtained results showed that SCBA presented low organic matter (4.4%) and a high SiO_2 content (78.6%). XRD pattern showed the presence of crystalline phases in the SCBA, mainly quartz assigned to the soil impurities.

The use of SCBA in Portland cement blended mortars was achieved in different percentages and for different curing time. Pozzolanic reactivity of SCBA was also determined in calcium hydroxide/SCBA pastes and Portland cement/SCBA pastes by means of thermogravimetric analysis (TGA) for different curing time. The results confirmed the pozzolanic reactivity of SCBA.

SCBA was also used in binary systems blast furnace slag/SCBA for the production of alkali-activated binders. Different percentages of SCBA in the range 0-50% and different types of activating solutions such as sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium silicate solution were used in this study. Compressive strength mortars in the range 15-50 MPa were yielded after 90 curing days at room temperature. Microstructural analyses for alkali-activated binders were performed using several instrumental techniques such as TGA, FTIR, XRD, SEM and MIP.

The durability of selected alkali-activated mortars were tested both in acid attack (HCl, HAc and HN_4Cl) and sulfate attack (Na_2SO_4 and MgSO_4). The obtained results were compared to a Portland cement mortars and depending on the attack and on the activating solution, alkali-activated binders can present increment on the compressive strength even after 200 days of attack.

Keywords: Sugar cane bagasse ash. Pozzolan. Alkali-activated binder. Compressive strength. Microstructural analysis. Durability aspect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concepção do modelo de geopolimerização	34
Figura 2 - Pirâmide de valorização para resíduos agrícolas e agropecuários	41
Figura 3 - Aspectos químicos relevantes para o uso das cinzas de resíduos agrícolas.....	42
Figura 4 - Análise granulométrica do agregado miúdo - areia natural.....	45
Figura 5- Procedimento para obtenção da CBC	52
Figura 6 - Coleta e secagem do bagaço de cana-de-açúcar	53
Figura 7- Processo de lavagem da CBC	54
Figura 8 - Processo de calcinação.....	55
Figura 9 - Processo de peneiramento das cinzas	56
Figura 10 - Resíduo de cinza descartado e CBC pronta para passar pelo processo de moagem.	57
Figura 11 - Processo de moagem da CBC	57
Figura 12 - CBC utilizada para a confecção das argamassas	58
Figura 13 - Equipamento para ensaio de FRX	59
Figura 14 - Equipamento para ensaio de DRX.....	59
Figura 15 - Equipamento para ensaio de ADL	60
Figura 16 - Microscópio eletrônico.	61
Figura 17 - Equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier.	62
Figura 18 - Prensa manual	62
Figura 19 - Equipamento de Análise Termogravimétrica (TGA).	63
Figura 20 - Porosímetro intrusão de mercúrio.....	65
Figura 21 - Medida de pH e temperatura.....	66
Figura 22 - Argamassadeira.....	67
Figura 23 - Mesa vibratória.	68
Figura 24 - Câmera úmida.....	69
Figura 25 - Ensaio de consistência	70
Figura 26 - Prensa para ensaio mecânico	70
Figura 27 - Parâmetros analisados.....	71
Figura 28 - Programa experimental.....	73
Figura 29 - Difractogramas da CBC, CBC lavada e da BFS	79
Figura 30 - Comparação dos difratogramas da CBC e da CBC lavada.....	80
Figura 31 - Distribuição Granulométrica da CBC moída por 50 minutos	82

Figura 32 - Distribuição Granulométrica da CBC lavada moída por 50 minutos	83
Figura 33 - Curva comparativa discreta entre as cinzas CBC e CBC lavada.....	84
Figura 34 - Curva comparativa acumulativa entre as cinzas: CBC e CBC lavada.....	84
Figura 35 - Distribuição Granulométrica da BFS.....	85
Figura 36 - Morfologia das partículas de CBC	86
Figura 37 - Espectro FTIR da BFS e da CBC	87
Figura 38 - Curvas TG e DTG para a BFS	89
Figura 39 - Curvas TG e DTG para a CBC	89
Figura 40 - Curvas TG e DTG para a CBC lavada.....	90
Figura 41 - Consistência das argamassas com cimento Portland e CBC	96
Figura 42 - Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e CCA	98
Figura 43 - Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e MK	99
Figura 44 - Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e SA.....	99
Figura 45 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC.	101
Figura 46 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 10%.	103
Figura 47 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 15%.	104
Figura 48 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 20%.	104
Figura 49 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 30%.	105
Figura 50 - Índice de atividade resistente para argamassas com diversos teores de CBC.	107
Figura 51 - Índice de atividade resistente para argamassas com diversos teores de CCA, MK e SA, em relação às argamassas com CBC.	108
Figura 52 - Porcentagem do ganho de resistência para argamassas com diferentes proporções de CBC.....	110
Figura 53 - Produtos de hidratação de pastas de cimento com 33% CBC com 28 dias de cura	113

Figura 54 - Produtos de hidratação da pasta de cal com CBC (3 Ca (OH) ₂ : 7 CBC: 8 água) curada à 20°C e a 40°C.....	114
Figura 55 - Produtos de hidratação da pasta de cal com 33% CBC lavada curada a 20°C e a 40°C.....	115
Figura 56 - FTIR para pastas de cimento Portland e CBC, nas proporções de 0%, 15%, 25%, 33% e 50% aos 28 dias.....	116
Figura 57 - FTIR para pastas de cal e 30% de CBC curado a temperatura de 20°C, aos 3, 7, 28 e 90 dias.....	118
Figura 58 - Curvas TG e DTG para a pasta com 0% de CBC.....	121
Figura 59 - Curvas TG e DTG para a pasta com 25% de CBC.....	121
Figura 60 - Curvas TG e DTG para a pasta com cal/CBC curado a 20°C	124
Figura 61 - Curvas TG e DTG para a pasta com cal/CBC curado a 40°C	124
Figura 62 - Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com NaOH.....	130
Figura 63 - Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com KOH.....	131
Figura 64 - Influência do ativador, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente.....	132
Figura 65 - Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com NaOH e Na ₂ SiO ₃	133
Figura 66 - Comparação entre os geopolímeros ativados com NaOH e NaOH+Na ₂ SiO ₃	134
Figura 67 - Micrografias de pasta com 25% de CBC ativadas com NaOH	137
Figura 68 - Micrografias de pasta com 33% de CBC ativadas com NaOH	137
Figura 69 - Micrografias de pasta com 0% de CBC ativadas com NaOH e Na ₂ SiO ₃	138
Figura 70 - Micrografias de pasta com 33% de CBC ativadas com NaOH e Na ₂ SiO ₃	138
Figura 71 - Micrografias de pasta com 0% de CBC ativadas com KOH	139
Figura 72 - Micrografias de pasta com 25% de CBC ativadas com KOH	139
Figura 73 - Distribuição dos poros das argamassas curadas há 90 dias	141
Figura 74 - FTIR para as pastas ativadas com NaOH	143
Figura 75 - FTIR para as pastas ativadas com KOH	144
Figura 76 - FTIR para as pastas ativadas com NaOH+ Na ₂ SiO ₃	145
Figura 77 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas KOH00%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.....	147

Figura 78 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - KOH25%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.	147
Figura 79 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH00%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.	148
Figura 80 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH25%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.	148
Figura 81 - Análise termogravimétrica de pasta geopoliméricas - NaOH33%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.	149
Figura 82 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH50%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.	149
Figura 83 - Comparação da resistência à compressão dos geopolímeros com CBC e CBC lavada.....	153
Figura 84 - Resistência Mecânica dos geopolímeros que passaram por tratamento térmico	157
Figura 85 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com e sem pré-ativação com NaOH e 25%, 33% e 50% de CBC.	160
Figura 86 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com pré-ativação com NaOH e geopolímeros com NaOH e Na ₂ SiO ₃	161
Figura 87 - Comparação das resistências à compressão.....	164
Figura 88 - Comparação das resistências à compressão.....	165
Figura 89 - Comparação da resistência à compressão dos geopolímeros com CBC, CCA, SA e MK.....	169
Figura 90 - Misturas analisadas por meio de ensaios de degradação acelerada.....	170
Figura 91 - Perda de resistência à compressão, após 200 dias de ataque por ácidos.	175
Figura 92 - Geopolímeros atacados com HCl, após 200 dias.....	176
Figura 93 - Comparação da perda de massa entre geopolímeros com e sem CBC, com a argamassa de cimento Portland	176
Figura 94 - Perda de massa para os geopolímeros atacados por soluções ácidos por um período de 200 dias.....	177
Figura 95 - Imagem do corpo de prova atacado por NH ₄ Cl: Argamassa de cimento Portland	178
Figura 96 - Imagem dos corpos de provas atacados por NH ₄ Cl: Geopolímeros ativados com NaOH.....	179

Figura 97 - Imagem dos corpos de provas atacados por NH_4Cl : Geopolímeros ativados com $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	179
Figura 98 - Imagem dos corpos de provas atacados por NH_4Cl : Geopolímeros ativados com KOH	180
Figura 99 - Imagem dos corpos de provas atacados por HAc : Argamassa de cimento Portland.....	180
Figura 100 - Imagem dos corpos de provas atacados por HAc : Geopolímeros ativados com NaOH	181
Figura 101 - Imagem dos corpos de provas atacados por HAc : Geopolímeros ativados com $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	181
Figura 102 - Imagem dos corpos de provas atacados por HAc : Geopolímeros ativados com KOH	182
Figura 103 - Imagem dos corpos de provas atacados por HCl : Argamassas de cimento Portland.....	182
Figura 104 - Imagem dos corpos de provas atacados por HCl : Geopolímeros ativados com NaOH	183
Figura 105 - Imagem dos corpos de provas atacados por HCl : Geopolímeros ativados com $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	183
Figura 106 - Imagem dos corpos de provas atacados por HCl : Geopolímeros ativados com KOH	184
Figura 107 - Análise das frentes de ataque para os diversos ácidos.....	186
Figura 108 - Corpos de provas submetidos a ataques de sulfatos	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização física do agregado miúdo - areia natural.	45
Tabela 2 - Caracterização do Cimento CP V-ARI Plus Holcim.....	46
Tabela 3 - Caracterização físico-química da CCA.	48
Tabela 4 - Caracterização físico-química do metacaulim	49
Tabela 5 - Caracterização físico-química da sílica ativa	49
Tabela 6 - Especificações técnicas do medidor de pH	66
Tabela 7 - Sequência de mistura para as argamassas a base de cimento Portland	68
Tabela 8 - Análise da perda ao fogo da CBC.	76
Tabela 9 - Composição química da CBC e da BFS (em %).....	77
Tabela 10 - Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para os diferentes tempos de moagem da CBC	81
Tabela 11 - Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para os diferentes tempos de moagem da CBC lavada	82
Tabela 12 - Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para a BFS.	86
Tabela 13 - Perda de massa total das curvas TG, para a CBC, CBC lavada e BFS.	90
Tabela 14 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e CBC.	93
Tabela 15 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e CCA.	94
Tabela 16 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e MK.....	94
Tabela 17 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e SA	94
Tabela 18 - Ensaio de consistência.....	95
Tabela 19 - Consistência CCA	97
Tabela 20 - Consistência MK	97
Tabela 21 - Consistência SA	97
Tabela 22 - Propriedades mecânicas de argamassas com diferentes teores de CBC.	101
Tabela 23 - Propriedades mecânicas de argamassas com diferentes teores de CCA, MK e SA.....	102
Tabela 24 - Valores de perda total de massa (%) e a perda de massa devido à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (H) aos 90 dias.....	120
Tabela 25 - Fixação de cal e o teor de água combinada aos 90 dias	120
Tabela 26 - Parâmetros para a análise da atividade pozolânica das misturas com Cal e CBC aos 91 dias.	123

Tabela 27 - Dosagem dos geopolímeros ativados	127
Tabela 28 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 0%, 25%, 33% e 50% de CBC.	129
Tabela 29 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com KOH	130
Tabela 30 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH + Na ₂ SiO ₃	133
Tabela 31 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH + Na ₂ CO ₃	135
Tabela 32- Absorção.....	136
Tabela 33 - Porosidade total das argamassas ativadas alcalinamente	140
Tabela 34 - Perda de massa por meio da análise termogravimétrica.....	150
Tabela 35 - Dosagem dos geopolímeros produzidos com CBC lavada	152
Tabela 36 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 25% de CBC lavada.....	153
Tabela 37 - Dosagem dos geopolímeros com cura térmica.....	156
Tabela 38 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com NaOH e com 25% de CBC curada a 65°C.....	156
Tabela 39 - Dosagem dos geopolímeros pré-ativados e geopolímeros com cura térmica	159
Tabela 40 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas pré-ativadas com NaOH e com 25%, 33% e 50% de CBC.	159
Tabela 41- Propriedades mecânicas das argamassas.....	164
Tabela 42 - Dosagem dos geopolímeros com CCA, MK e SA ativados com NaOH	168
Tabela 43 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 25% de MK, SA e CCA.....	169
Tabela 44 - Soluções para ensaio de durabilidade.....	171
Tabela 45 - Valores referenciais de pH	171
Tabela 46 - Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por HCl.	172
Tabela 47 - Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por NH ₄ Cl.....	173
Tabela 48 - Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por HAC.	174

Tabela 49 - Perda de massa para os geopolímeros atacados por soluções ácidos por um período de 200 dias.....	177
Tabela 50 - Frente de ataca em mm, das amostras atacadas com ácido.	185
Tabela 51- Soluções de sulfato para ensaio de durabilidade.	187
Tabela 52 - Análise da resistência à compressão das argamassas atacadas por sulfatos aos 300 dias.....	188
Tabela 53 - Variação da massa para as argamassas atacadas com sulfato de magnésio e de sódio aos 300 dias.....	189
Tabela 54 - Variação dimensional das amostras atacadas por sulfato aos 300 dias.....	190

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Considerações Iniciais	18
1.2	Relevância do Tema	19
1.3	Apresentação do trabalho.....	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivos Gerais	25
2.2	Objetivos Específicos.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Aspectos gerais.....	26
3.2	Adições minerais em aglomerantes a base de cimento Portland.....	27
3.2.1	<i>Atividade Pozolânica</i>	28
3.2.2	<i>A cinza de bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral.....</i>	29
3.3	Ativação alcalina.....	31
3.3.1	<i>Durabilidade</i>	37
3.3.2	<i>Ativação alcalina da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	39
3.4	Sustentabilidade.....	40
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
4.1	Seleção e caracterização dos materiais	44
4.1.1	<i>Agregado Miúdo</i>	44
4.1.2	<i>Caracterização do cimento Portland</i>	46
4.1.3	<i>Água de amassamento</i>	47
4.1.4	<i>Materiais pozolânicos e hidráulicos alternativos</i>	47
4.1.4.1	<i>Cinza de casca de arroz (CCA).....</i>	47
4.1.4.2	<i>Metacaulim (MK)</i>	48
4.1.4.3	<i>Sílica Ativa (SA)</i>	49
4.1.5	<i>Ativadores alcalinos.....</i>	50
4.1.5.1	<i>Hidróxido de sódio (NaOH)</i>	50
4.1.5.2	<i>Hidróxido de Potássio (KOH).....</i>	50
4.1.5.3	<i>Silicato de sódio (Na₂SiO₃)</i>	50
4.1.5.4	<i>Carbonato de sódio (Na₂CO₃).....</i>	51

4.1.6	Outros reagentes químicos	51
4.1.6.1	<i>Vaselina</i>	51
4.1.6.2	<i>Acetona</i>	52
4.2	Produção da cinza do Bagaço de cana-de-açúcar	52
4.2.1	<i>Coleta e secagem do bagaço de cana-de-açúcar</i>	53
4.2.2	<i>Lavagem do bagaço de cana-de-açúcar</i>	53
4.2.3	<i>Calcinação do bagaço de cana-de-açúcar</i>	54
4.2.4	<i>Peneiramento e moagem das cinzas</i>	56
4.3	Caracterizações físico-químicas dos materiais	58
4.3.1	<i>Fluorescência de raios X - FRX</i>	58
4.3.2	<i>Difração de raios X - DRX</i>	59
4.3.3	<i>Análise granulométrica por meio da Difração a laser - ADL</i>	60
4.3.4	<i>Microscopia eletrônica por varredura - MEV</i>	60
4.3.5	<i>Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier - FTIR</i>	61
4.3.6	<i>Análise Termogravimétrica - TGA</i>	63
4.3.7	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio - PIM</i>	65
4.3.8	<i>Medidas de pH</i>	66
4.4	Procedimentos para produção de aglomerante	67
4.4.1	<i>Argamassas ativadas alcalinamente</i>	71
4.5	Programa Experimental	72
	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO Erro! Indicador não definido.	
5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (CBC) E DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO (BFS)	75
5.1	Caracterização física e química dos materiais	75
5.1.1	<i>Fluorescência de raios X</i>	76
5.1.2	<i>Difração de raios X</i>	78
5.1.3	<i>Análise de distribuição granulométrica de partículas por difração a laser (ADL)</i>	81
5.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	86
5.1.5	<i>Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	87
5.1.6	<i>Análise Termogravimétrica - TGA</i>	88
5.1.7	<i>Conclusões</i>	91
6.1	Aspectos gerais	92
6.2	Dosagens das argamassas de cimento Portland	92

6.2.1	<i>Dosagens das argamassas de cimento Portland e CBC</i>	92
6.2.2	<i>Dosagens das argamassas de cimento Portland e outras pozolanas</i>	93
6.3	Propriedade dos aglomerantes no estado fresco	95
6.3.1	<i>Consistência das argamassas de cimento Portland e CBC</i>	95
6.3.2	<i>Consistência das argamassas de cimento Portland e outras pozolanas</i>	96
6.3.3	<i>Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e CCA, MK e SA.</i>	98
6.4	Propriedades Mecânicas	100
6.4.1	<i>Resistência à compressão dos aglomerantes de cimento Portland e CBC</i>	100
6.4.2	<i>Resistência à compressão dos aglomerantes de cimento Portland e outras adições minerais</i>	102
6.4.3	<i>Comparação das resistências mecânicas das argamassas de cimento Portland...</i>	103
6.4.3.1	<i>Índice de Atividade Resistente - IAR</i>	106
6.4.3.1.1	<i>Índice de Atividade Resistente para a CBC</i>	107
6.4.3.1.2	<i>Índice de Atividade Resistente das demais pozolanas</i>	108
6.4.4	<i>Ganho de resistência (SG)</i>	109
6.5	Conclusões em relação às propriedades mecânicas	110
7	O COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL DE MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND E CAL COM CBC	112
7.1	Aspectos Gerais	112
7.2	Microscopia eletrônica de Varredura - MEV	112
7.2.1	<i>Microscopia eletrônica de Varredura para pasta de cimento Portland e Cinza de bagaço de cana-de-açúcar</i>	112
7.2.2	<i>Microscopia eletrônica de Varredura para pasta de cal (Ca (OH)₂) e Cinza de bagaço de cana-de-açúcar</i>	113
7.3	Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier - FTIR	116
7.4	Análise Termogravimétrica - TGA	119
7.4.1	<i>Cimento Portland</i>	119
7.4.2	<i>Cal hidratada</i>	122
8	PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE TENDO COMO FONTE DE SILICATO A CBC	126
8.1	Aspectos gerais	126
8.2	Dosagens dos geopolímeros	126

8.3	Propriedades Mecânicas	128
8.3.1	<i>O hidróxido de sódio como ativador alcalino</i>	<i>128</i>
8.2.2	<i>O hidróxido de potássio como ativador alcalino</i>	<i>130</i>
8.3.3	<i>O hidróxido de sódio e o silicato de sódio como ativador alcalino</i>	<i>132</i>
8.3.4	<i>O hidróxido de sódio e o carbonato de sódio como ativador alcalino</i>	<i>135</i>
8.4	Absorção.....	135
8.5	Propriedades Microestruturais	136
8.5.1	<i>Considerações gerais</i>	<i>136</i>
8.5.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	<i>137</i>
8.5.3	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)</i>	<i>140</i>
8.5.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada De Fourier (FTIR)</i>	<i>142</i>
8.5.5	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	<i>146</i>
8.6	Conclusões.....	150
9	A INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE LAVAGEM DA CBC NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS	152
9.1	Dosagem	152
9.2	Propriedades mecânicas dos aglomerantes produzidos com CBC lavada.....	152
10	A INFLUÊNCIA DA PRÉ-ATIVAÇÃO E DO BANHO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE	155
10.1	Aspectos gerais.....	155
10.2	A influência da temperatura de cura para argamassas ativadas alcalinamente	155
10.3	Análise da pré-ativação alcalina, em argamassas com cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....	158
10.3.1	<i>Dosagem.....</i>	<i>158</i>
10.3.2	<i>Propriedades mecânicas.....</i>	<i>159</i>
10.3.3	<i>Conclusões</i>	<i>161</i>
11	COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE PRODUZIDOS COM CBC COM AGLOMERANTES CONVENCIONAIS.....	163
11.1	Aspectos gerais.....	163
11.2	Propriedades mecânicas.....	163
11.3	Conclusões.....	166

12	COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE PRODUZIDOS COM CBC E POR FONTES DE ALUMINOSSILICATO COMERCIAIS.....	167
12.1	Aspectos gerais.....	167
12.3	Propriedades mecânicas.....	168
13	DURABILIDADE DOS AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE	170
13.1	Aspectos gerais.....	170
13.2	Soluções ácidas.....	171
13.2.1	<i>Preparo das soluções para ensaio de durabilidade</i>	171
13.2.1.1	<i>Resistência Mecânica</i>	172
13.2.1.2	<i>Perda de massa</i>	175
13.2.1.3	<i>Frente de ataque.....</i>	178
13.2.2	<i>Conclusões.....</i>	186
13.3	Sulfatos	187
13.3.1	<i>Preparo das soluções de sulfato para ensaio de durabilidade</i>	187
13.3.1.1	<i>Resistência Mecânica</i>	188
13.3.1.2	<i>Perda de massa</i>	189
13.3.1.3	<i>Variação dimensional.....</i>	190
13.3.2	<i>Conclusões</i>	191
13.4	<i>Conclusões finais em relação à durabilidade dos geopolímeros</i>	192
14	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	194
14.1	Conclusões finais.....	194
14.2	Propostas para continuidade do trabalho	195
	REFERÊNCIAS	196

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa é fruto da parceria internacional entre a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) - Campus de Ilha Solteira (Brasil) e Universitat Politècnica de València (UPV) (Espanha), sendo a mesma desenvolvida pelos seguintes grupos: MAC (Materiais Alternativos de Construção, UNESP) e pelo ICITECH (Instituto de Ciência y Tecnología del Hormigón, UPV).

Este trabalho está vinculado ao projeto CAPES/DGU N.266/12, intitulado: Novos conglomerantes baseados na ativação alcalina de cinzas de bagaço e de folha de cana-de-açúcar.

1.1 Considerações Iniciais

Segundo Aïtcin (2000), o concreto é o material industrial mais amplamente utilizado na construção e o segundo mais consumido no mundo, superado apenas pela água.

O Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC (2013) analisou consumo de cimento no período de 1970 até 2010, e observou-se que ocorreu um crescimento industrial da construção civil, a partir de 2005, sendo que o consumo aparente de cimento no Brasil chegou a 60 milhões de toneladas. Segundo o SNIC (2013) a venda de cimento no período de dezembro de 2012 a dezembro de 2013, no Brasil atingiram 69,9 milhões de toneladas, apresentando crescimento de 2,2% sobre igual período anterior.

No processo de fabricação do cimento Portland, uma grande quantidade de energia é consumida. No processo de descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3) para a obtenção do óxido de cálcio (CaO), cerca de 40% da matéria-prima se perde em forma de CO_2 (gás carbônico) diretamente para a atmosfera. O processo de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e o processo da queima dos combustíveis utilizados na fabricação do clínquer faz com que as indústrias de cimento sejam responsáveis por cerca de 7% da

emissão mundial de CO₂ na atmosfera, contribuindo significativamente para o aquecimento global. Estima-se que para cada tonelada de clínquer produzido no Brasil, há uma emissão de CO₂ na atmosfera equivalendo a 0,65 toneladas, ou seja, 650 quilos (TOLEDO FILHO et al., 2002). Logo uma das alternativas para a diminuição dos impactos causados pela produção de cimento Portland é o uso de adições minerais durante a fabricação do Clínquer, ou mesmo como substituição parcial ao cimento Portland, o que ocasiona uma diminuição significativa nas emissões de CO₂.

Roskovic e Bjegovic (2005) aponta que a diminuição da emissão de CO₂ na produção de cimento é mais viável, utilizando matérias-primas secundárias que precisa ser moído e/ou posteriormente adicionado ao cimento, ou seja, trabalhando com a substituição parcial do cimento na produção de pastas, argamassas e concreto, resultando na redução de CO₂ em 24,6%, ao passo que adicionar as adições minerais durante o processo de produção de clínquer a redução da emissão de CO₂ é de 4,3%, e ainda a substituindo, de 25% e 30% de clínquer por adições minerais, a emissão de CO₂ é reduzida em cerca de 20% e 29%, respectivamente.

1.2 Relevância do Tema

Juenger et al. (2011) afirma que há um interesse crescente no desenvolvimento, caracterização e aplicação de alternativas ao cimento Portland, associados à busca pela diminuição da emissão de CO₂ e pela consideração que o cimento Portland não é o aglomerante ideal para todas as aplicações de construção, uma vez que sofre problemas de durabilidade em ambientes altamente agressivos. Embora nos últimos anos tem-se conseguido melhorias no desempenho de ligantes cimentícios alternativos e um aumento da compreensão do comportamento mecânico e microestrutural, os estudos e usos ainda são limitados. Ainda segundo o autor, os aglomerantes álcalis-ativados oferecem a possibilidade de fazer aglomerantes alternativos quase inteiramente a partir de materiais residuais. No entanto, a produção desses tem sido particularmente desafiadora, devido principalmente ao estudo dos materiais e dos produtos a serem utilizados na composição; apesar disso, muitos avanços foram feitos, nos últimos anos, no desenvolvimento desses aglomerantes, tendo como resultado um aglomerante de grande capacidade resistente e de

possível uso em larga escala. Além disso, os aglomerantes ativados alcalinamente são apresentam potencial de crescimento e já existem no mercado mundial há algumas décadas.

Conforme Aïtcin (2000) cada vez que um dos parâmetros do processo de fabricação de cimento é modificado por qualquer motivo, será necessário levantar uma questão: qual será o resultado desta modificação na qualidade do concreto que irá ser feito com este novo cimento? Ainda segundo o autor, qualidade significa durabilidade e não apenas resistência; assim o desafio é a proposta de um novo material que consiga aliar essas duas propriedades.

De fato, a utilização de resíduos e subprodutos industriais na produção de materiais alternativos voltados para a construção civil apresenta-se como uma excelente alternativa para a redução do impacto ambiental já que este setor consome grande volume de recursos naturais.

Portanto, o presente trabalho se propõe a estudar duas alternativas que podem contribuir com preservação do meio ambiente:

- a) utilização de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral, em substituição parcial ao cimento Portland;
- b) uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de aglomerantes alternativos ao cimento Portland, os chamados aglomerantes ativados alcalinamente.

Neste sentido, é importante destacar que o bagaço de cana de açúcar é atualmente o resíduo agrícola de maior volume gerado no nosso país. Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (2012), a safra nacional de cana-de-açúcar, ultrapassa hoje mais 600 milhões de toneladas e estima-se que são gerados 174 milhões de toneladas de bagaço de cana, na de umidade de 50% (FIESP/CIESP, 2001). Tendo em vista a imensa quantidade de resíduo gerado pela indústria sucroalcooleira e que

não possui destinação adequada, o presente trabalho se propõe a estudar a possibilidade de uso desse resíduo no âmbito da construção civil dando ao resíduo um possível valor agregado.

A incorporação de pozolanas, especialmente de resíduos agroindustriais, vem sendo alvo de muitas pesquisas, pois, além de reduzir a emissão de CO₂, dá uma destinação para resíduos que inicialmente causariam problemas ambientais já que eram considerados rejeitos e não possuíam uma destinação adequada.

Vale ressaltar que nos meios científicos existem diversos trabalhos sobre a utilização da CBC como material pozolânico na produção de argamassas e concretos, porém os estudos das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, como matéria prima para a preparação de aglomerantes ativados alcalinamente, ainda são poucos. Portanto, os resultados aqui apresentados representam um avanço científico e tecnológico para a área da construção civil.

Segundo Pinto (2006), os geopolímeros são polímeros de origem mineral resultantes da investigação geoquímica, que ocorre através de uma reação exotérmica, o processo de geopolimerização envolve uma reação química que se produz num meio altamente alcalinos onde certos minerais como a sílica e a alumina irão reagir criando polímeros com ligações do tipo Si-O-Al-O. O produto final é um material polimérico que se encontra num estado amorfo e possui excelentes propriedades em termos de resistência mecânica e durabilidade. A qualidade do geopolímero depende essencialmente da natureza do material de origem.

A ativação alcalina de aglomerantes hidráulicos à base de cimento Portland e escórias de alto-forno vêm sendo realizada com sucesso desde a década de 40 em vários países do mundo. Desde 1979, Davidovits tem trabalhado com a caulinita como matéria-prima junto com álcalis como NaOH (Hidróxido de Sódio) e KOH (Hidróxido de Potássio) para a produção de geopolímeros (DAVIDOVITS, 1994).

1.3 Apresentação do trabalho

O trabalho foi dividido em quinze capítulos, descritos a seguir.

O primeiro capítulo apresenta a introdução do tema abordado, assim como a relevância científica e tecnológica do estudo. Ao final do capítulo foi apresentada a estrutura da dissertação.

O segundo capítulo expõe os objetivos da dissertação. Na primeira parte foi exposto os objetivos gerais e em seguida os objetivos específicos.

O terceiro capítulo abrange uma revisão bibliográfica, a respeito dos temas abordados no estudo, a saber: uso do cimento Portland, adições minerais para a produção de aglomerantes a base de cimento Portland, produção de aglomerantes obtidos através da ativação alcalina, versando sobre os tipos de ativadores, as condições ideais de preparação, comportamento mecânico, microestrutural, durabilidade e aplicação dos geopolímeros. Neste capítulo aborda-se ainda sobre a cinza de bagaço de cana-de-açúcar e a sua utilização em matrizes cimentantes.

O quarto capítulo aborda o programa experimental realizado. Mostra-se neste tópico a descrição dos materiais empregados e os procedimentos experimentais para preparação e caracterização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e demais materiais utilizados, dosagens, equipamentos e ensaios, utilizados nas pesquisas laboratoriais.

Os resultados e discussões do trabalho estão distribuídos do quinto ao décimo terceiro capítulo. O conteúdo de cada capítulo encontra-se descrito a seguir.

O quinto capítulo apresenta os resultados obtidos da caracterização física e química da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e da escória de alto forno. Para a caracterização foram utilizados os seguintes instrumentos: FRX, FTIR, MEV, DRX, ADL.

Trabalhou-se com matrizes convencionais, ou seja, produzidas apenas com Cimento Portland e com substituição parcial do cimento por adições minerais e matrizes de cal hidratada com cinza de bagaço de cana-de-açúcar, os resultados são apresentados no sexto e sétimo capítulo.

No sexto capítulo analisou a influência do tempo de cura e a proporção de CBC, nas propriedades das pastas e argamassas, mantendo constantes as relações: água/aglomerante e aglomerante/agregado.

No sétimo capítulo foi apresentados dados microestruturais dos aglomerantes de cimento Portland e CBC.

O oitavo capítulo apresenta os resultados dos aglomerantes ativados alcalinamente produzidos por meio de escoria de alto forno e CBC. Estudou-se a influência do tipo de ativadores NaOH, KOH e a mistura de NaOH+Na₂SiO₃ e NaOH+Na₂CO₃, nas propriedades dos aglomerantes ativados alcalinamente. Analisaram-se também neste tópico, outros parâmetros, a saber: variação do tipo de cura, relação água/aglomerante e porcentagem de CBC, nas misturas.

O nono capítulo apresenta a influência do processo de lavagem da CBC, na análise da resistência á compressão.

O décimo capítulo mostra os resultados da influência da pré-ativação e da temperatura de cura dos aglomerantes ativados, no comportamento mecânico ao longo do tempo. O intuito da pré-ativação foi determinar a influência da incorporação de silicatos solúveis nas argamassas ativadas.

O décimo primeiro capítulo traz a comparação da resistência mecânica de aglomerantes ativados alcalinamente tendo como fonte de óxido de silício a cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aglomerantes ativados alcalinamente produzidos a partir de fontes já comercializadas no Brasil.

O décimo segundo capítulo mostra a comparação dos aglomerantes ativados alcalinamente com os aglomerantes a base de cimento Portland.

O décimo terceiro capítulo mostra o comportamento dos aglomerantes ativados alcalinamente quando expostos a ambientes agressivos. O estudo focou na durabilidade dos aglomerantes ativados alcalinamente quando submetidos a frentes de ataques ácidos e de sulfatos. Como referência do comportamento dos aglomerantes ativados alcalinamente utilizou-se os aglomerantes a base de cimento Portland.

O décimo quarto capítulo expõe as considerações finais e as conclusões obtidas do trabalho de investigação, assim como as sugestões para pesquisas futuras que podem ser realizadas a partir da presente dissertação.

E por fim o décimo quinto capítulo apresenta as referências utilizadas ao longo da dissertação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a viabilidade do uso de cinzas de bagaço da cana-de-açúcar (CBC) como adição mineral na produção de aglomerantes aplicados a engenharia civil.

2.2 Objetivos Específicos

- a) realizar a caracterização físico-química das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) e da escória de alto-forno (BFS);
- b) estudar o efeito da substituição parcial do cimento Portland por CBC, nas propriedades mecânicas e microestruturais de pastas e argamassas;
- c) desenvolver a dosagem para a preparação de aglomerantes ativados alcalinamente utilizando a CBC, analisando os parâmetros como: tipo de cura, ativador alcalino, relação água/aglomerante;
- e) avaliar o comportamento mecânico, microestrutural e de durabilidade das pastas e argamassas ativadas alcalinamente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica dos principais assuntos tratados nesta dissertação: uso de adições minerais em aglomerantes a base Cimento Portland e aglomerantes ativados alcalinamente.

3.1 Aspectos gerais

Para cada tonelada de cimento Portland produzido emite-se cerca de uma tonelada de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera (NEVILLE, 1997). Algumas ações têm sido realizadas pelas indústrias de cimento para diminuir o impacto na produção de cimento como a utilização de adição mineral como a escória de alto-forno, fíler e pozolanas, durante o processo de fabricação.

Outra possibilidade é a substituição parcial do cimento por adições minerais, durante o processo de produção das argamassas e concreto. Para isso é necessário conhecer os componentes formadores do clínquer e a suas reações de hidratação

Os produtos da reação de hidratação estão indicados a seguir.

- a) silicato tricálcico ou alita (C_3S);
- b) silicato dicálcico ou belita (C_2S);
- c) aluminato tricálcico (C_3A);
- d) ferroaluminato tetracálcico (C_4AF);
- e) cal livre (CaO);
- f) periclásio (MgO);
- g) sulfatos alcalinos (NEVILLE, 1997, KIHARA; CENTURIONE, 2005, CORDEIRO, 2006).

3.2 Adições minerais em aglomerantes a base de cimento Portland

A NBR11172 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1992) define adição mineral com sendo um produto de origem mineral que podem ser adicionadas aos cimentos, argamassas e concretos com a finalidade de alterar suas características. A utilização de adição mineral está relacionada diretamente com a alteração dos processos físicos e químicos dos produtos envolvidos. Dal Molin (2005) afirma que a eficácia da adição mineral está diretamente relacionada com: porcentagem utilizada, condições de cura, composições química, mineralógica e granulométrica. Influenciando também na redução do consumo de energia para a produção de cimento.

Nos dias de hoje, os resíduos agrícolas e industriais, como a cinza de casca de arroz, cinza do bagaço de cana-de-açúcar, escórias de alto-forno, sílica ativa, metacaulim, estão sendo estudados para serem utilizados como adição mineral na preparação de matrizes cimentícias. A sílica ativa é um subproduto industrial do processo de produção das ligas de ferrosilício ou silício. O metacaulim é uma adição mineral alumino-silicosa derivado da calcinação de argilas caulínicas. As escórias granuladas de alto-forno são subprodutos não metálicos oriundos da indústria de ferro gusa. A cinza volante é um subproduto originado da queima de carvão mineral para a produção de energia elétrica.

Essas adições podem ser classificadas em adições minerais hidráulicas, adições minerais pozolânicas ou adições não reativas, dependendo das suas propriedades e características.

As adições não reativas ou inertes são aquelas que não apresentam nenhum tipo de reação com o cimento, estando relacionadas unicamente ao efeito físico dos compósitos, ou seja, está ligado ao empacotamento da mistura.

As adições minerais pozolânicas são materiais com altos teores de sílica (SiO_2) e / ou alumina (Al_2O_3), que quando utilizados sozinhos não apresentam nenhuma atividade cimentícia, porém quando a adição se apresenta em pequenas partículas, com elevada superfície específica e que na presença de água, começam a reagir à temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio presente no cimento formando silicatos e aluminatos de cálcio,

tipicamente encontrados nos produtos da hidratação do cimento Portland (NBR 12653, ABNT 2012). As adições minerais pozolânicas que mais se destacam são: as cinzas volantes, a sílica ativa, a cinza de casca de arroz e a cinza do bagaço de cana de açúcar, subprodutos agrícolas e o metacaulim.

A reatividade desses materiais pode ser medida através de diferentes formas, sendo o índice de atividade pozolânica, o mais usual NBR 5752, ABNT 2012; NBR 5751, (ABNT, 2012). Este ensaio consiste em comparar uma argamassa referência com outra argamassa produzida a partir da substituição parcial do cimento Portland por um material pozolânico.

As adições minerais hidráulicas são materiais que apenas na presença da água possuem a capacidade de formar produtos cimentantes, sendo esta propriedade potencializada na presença da cal ou de condições alcalinas. As escórias de alto forno, proveniente do processo de produção do ferro gusa, é um exemplo de adição mineral hidráulica.

3.2.1 Atividade Pozolânica

Sabe-se que a atividade pozolânica se refere à reação entre a sílica (SiO_2) e/ou alumina (Al_2O_3) da pozolana com o hidróxido de cálcio, que é liberado pela hidratação do cimento, em presença de água, formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos de cálcio hidratados (A-C - H) e/ou silico aluminatos de cálcio hidratados (S-A-C-H) (MACEDO, 2009).

A NBR 12653 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 2012) faz algumas exigências para classificar um material pozolânico. Ela determina um valor mínimo de 70% para a soma dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, perda ao fogo máxima de 10% e índice de atividade pozolânica com cimento, aos 28 dias em relação ao controle, de no mínimo de 75%. Porém Macedo et. al 2009, cita alguns estudos, como o de Tashima (2006), que mostram que as reações pozolânicas estão ligadas a

presença de SiO_2 e/ou Al_2O_3 , no estado amorfo, e não apenas na quantidade de óxidos presentes.

3.2.2 A cinza de bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral

O bagaço de cana-de-açúcar, gerado pelas usinas, constitui-se um dos maiores resíduo da agricultura brasileira. A cinza residual é geralmente utilizada como adubo nas próprias lavouras de cana-de-açúcar, no entanto essas cinzas são materiais de difícil degradação e com poucos nutrientes minerais (MANHÃES, 1999).

Os estudos (CORDEIRO et. al., 2008; FRIAS et. al., 2011) desenvolvidos na área da construção civil indicam que as cinzas do bagaço de cana-de açúcar apresentam uma composição química adequada ao emprego como adição mineral, principalmente no que se refere aos teores de dióxido de silício. E Segundo Fairbairn et al (2010) e Fairbairn et al (2012), o uso da cinza de bagaço de cana-de açúcar no mercado é inexistente, mesmo sendo um subproduto que possui balanço de emissão de CO_2 nulo. A CBC mostra ser um caminho, para a produção de aglomerantes ambientalmente corretos, levando em consideração seu comportamento físico-químico e mecânico.

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta índices superiores a 60% (em massa) de SiO_2 . O silício é absorvido do solo pelas raízes na forma de ácido monossílico (H_4SiO_4) e, após a saída da água das plantas por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. Outra possível fonte de sílica para a cinza é a areia (quartzo), oriunda da lavoura, que não é totalmente removida durante a etapa de processamento da cana-de-açúcar. Assim a presença de óxidos de silício nas amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar pode se dar de forma amorfa, ou de forma cristalina.

Martirena-Hernández et al. (1998) observaram, através de técnicas de difração de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, as reações em pasta composta de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e hidróxido de cálcio (30% de cinza e

70% de Ca [OH]₂), a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como principal produto formado nas reações pozolânicas.

Segundo Cordeiro (2006) a atividade pozolânica de uma cinza do bagaço de cana-de-açúcar foi investigada através do monitoramento, por termogravimetria, do hidróxido de cálcio em pastas de cimentos, os resultados mostraram que a CBC apresentava elevada atividade pozolânica tanto com cimento Portland quanto com cal, apesar do alto teor de carbono em sua constituição química (maior que 10%) e arranjo estrutural cristalino.

Segundo, Ganesan et al (2007), o cimento Portland pode ser substituído por CBC, até a porcentagem de 20%, sem ocorrer à perda das principais propriedades dos concretos e argamassas, neste estudo foi observado também a aumento da resistência inicial e aumento da resistência a ataques por cloretos.

Para Morales et al.(2009) a temperatura de calcinação tem uma influência direta sobre a reatividade pozolânica das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, alternado a composição mineralógica da CBC, e a morfologia e composição das partículas individuais. Morales et al.(2009), trabalhou com duas temperaturas de calcinação (800°C e 1000°C), e observou que as matrizes produzidas a partir da cinza calcinada a 1000°C, foram as que apresentaram maiores reatividade pozolânica.

Para Cordeiro et al 2009, a aplicação da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, para ser eficaz em argamassa e concreto exige, primeiro, o uso controlado de moagem e processos de classificação que lhe permitam atingir a finura e homogeneidade adequadas. Foi investigado o papel do tipo de moinho e configuração do circuito de moagem em moagem em laboratório. Observou-se que, a atividade pozolânica da cinza não estava diretamente relacionada à sua finura. A incorporação de cinzas ultrafinas para a produção de concreto de alto em substituição parcial de cimento Portland (10, 15 e 20% em massa) não resultou em melhorias mecânicas, mas conseguiram-se bons resultados quanto à microestrutura das amostras.

Singh, Singh e Rai (2000) investigaram a deterioração química causada por ácido sulfúrico (H₂SO₄), medida por meio de expansões em prismas. Verificou-se que as expansões nas pastas contendo 10% de cinza do bagaço de cana-de-açúcar foram significativamente menores do que as expansões ocorridas nas pastas controle, sem adição.

Atribui-se essa melhora a reação pozolânica com o hidróxido de cálcio e a redução da permeabilidade ocorrida pela presença da cinza do bagaço de cana.

Ganesan, Rajagopal e Thangavel (2007) concluíram a adição da cinza de bagaço de cana-de-açúcar proporciona bom comportamento frente à penetração e íons cloreto.

Ressaltando que, a principal propriedade de uma pozolana, no caso a cinza de bagaço de cana-de-açúcar é a sua capacidade de reagir e se combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Assim, no cimento Portland, o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos reage com a pozolana, resultando em uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, que são os produtos mais estáveis do cimento Portland, responsáveis pela resistência e durabilidade das argamassas e concretos (OLIVEIRA et al., 2004).

3.3 Ativação alcalina

Segundo Davidovits 1982, 1991, 2008, a ativação alcalina é um processo químico de polimerização de uma mistura de uma fonte rica em aluminossilicato e uma solução de alto valor de pH, produzida a partir de um metal alcalino, gerando assim um material cimentante denominado de geopolímero, esse termo foi definido na década de 1970 pelo cientista francês e engenheiro Prof Joseph Davidovits.

A ativação alcalina de aglomerantes hidráulicos à base de cimento Portland e escórias de alto-forno vêm sendo realizada com sucesso desde a década de 40 em vários países do mundo.

Um dos primeiros registros sobre a ativação alcalina é de Purdon. O. (PURDON, 1940, citado por RODRIGUEZ; ERICH, 2009). Purdon, estudou qual seria o efeito do hidróxido de sódio (NaOH), na produção de soluções alcalinas de diversas concentrações (5,5% e 7,5%), na ativação de minerais constituído por Si e/ou Al. Para isso ele trabalhou com uma escória com a seguinte composição 41% de CaO, 30% de SiO₂ e

20.5% de Al_2O_3 , o resultado foi uma matriz de resistência de 27 MPa a um dia e 72 MPa, após 5 anos, isso ocorreu devido a dissolução de Si e Al, que provocou a precipitação de silicato cálcico hidratado (C-S-H) e aluminatos hidratados.

Desde 1979, Davidovits tem trabalhado com a caulinita como matéria-prima junto com álcalis como NaOH e KOH para a produção de geopolímeros. Segundo Davidovits (1994), os chamados geopolímeros ou polissialatos, terminologia adotada para abreviatura de poli-silicoaluminatos, foram descritos pela primeira vez em patentes pelo autor em 1981, onde são apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção. Os polissialatos apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante, em substituição ao cimento Portland. Logo, a potencialidade do uso dos álcalis abre novas oportunidades para a obtenção de cimentos especiais, com propriedades distintas daquelas apresentadas pelo cimento Portland convencional.

Para Davidovits e Davidovits (2001) e Barsoum et al. (2006) existem teorias que tentam relacionar que as estruturas antigas, mas precisamente as Pirâmides do Egito, foram produzidas a partir de processos de geopolimerização.

O exato mecanismo de reação dos geopolímeros ainda não está completamente entendido, embora isto dependa da matéria-prima e dos ativadores alcalinos. Apesar disto, muitos autores concordam que o processo consiste em um modelo de três passos: dissolução, orientação e endurecimento (PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

De acordo com Glukhovsky (1980), citado por Tashima (2012), o mecanismo da ativação alcalina é composto das reações de destruição-condensação, que inclui a destruição da matéria-prima (unidades estruturais de estabilidade fraca), interação com as estruturas de coagulação e a criação de estruturas condensadas, ou seja, a reação de geopolimerização é composta por 3 etapas, como pode ser vista de forma resumida a seguir.

1. Dissolução/ Hidrólise

Nesta etapa ocorre a dissolução e ruptura das ligações Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si, da fonte sólida de óxido de silício e de alumínio, por hidrólise. Gerando elementos ativos de aluminossilicato. Isso se deve ao aumento do pH. Segundo Xu y van Deventer (2000, 2002), ocorre o que eles chamam de reação química de hidratação, onde os íons hidroxila da superfície da fonte de silício e de alumínio se dissolvem, formando monômeros.

2. Reorganização

Na segunda etapa tem-se o acumulo dos produtos, que forma uma estrutura de coagulação e seguidamente ocorre o processo de poli condensação.

3. Polimerização

E por fim tem-se a formação do produto final da reação. Em que as partículas de aluminossilicato condensadas e os materiais ricos em aluminossilicato que não sofreram a reação, precipitam para formar o aglomerante.

O tempo necessário para a obtenção de soluções supersaturadas de aluminossilicato e a formação de gel em cada etapa de condensação, varia em função da reatividade da matéria-prima, da condição de ativação, do tipo e concentração da solução alcalina.

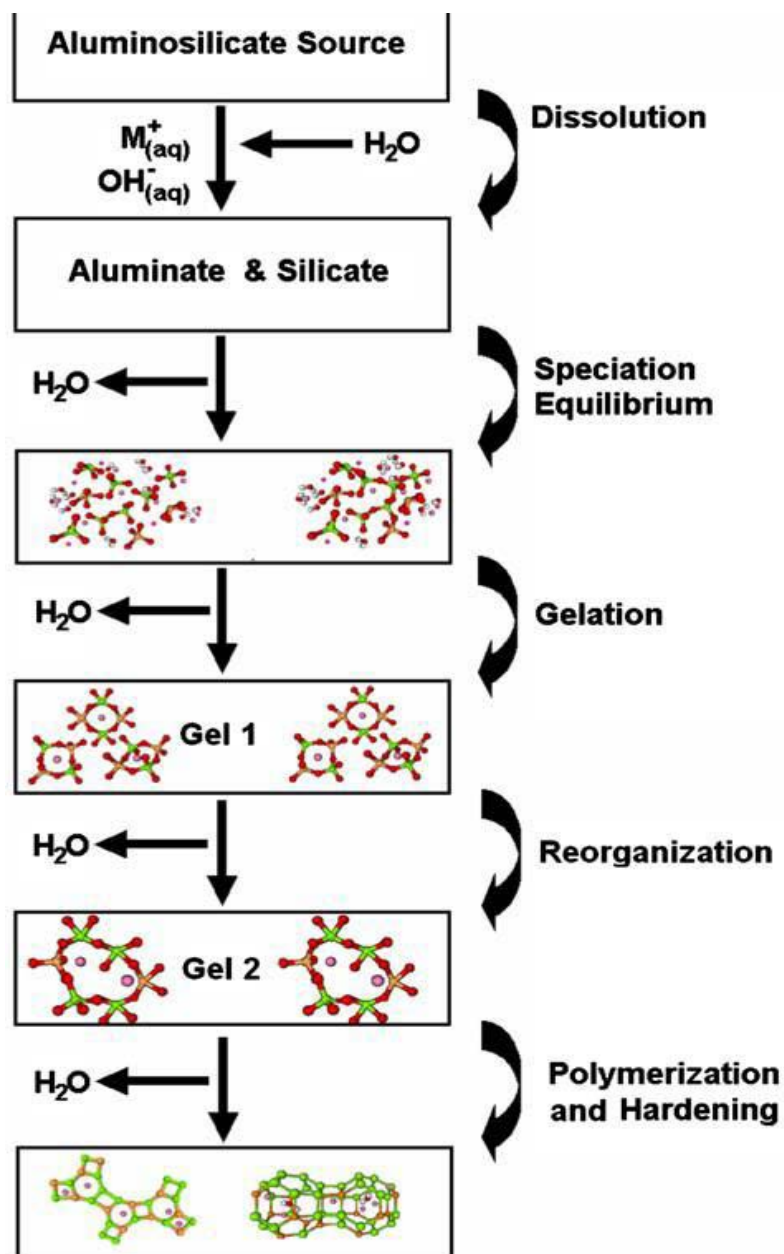
A cura e o endurecimento da matriz provoca a condensação dos géis formados, gerando redes tridimensionais, com estrutura similar a de uma zeolita e com um alto grau de amorficidade. Obtendo se assim a transformação para o estado sólido dos géis de aluminossilicato.

Os produtos dessa reação dependem também do ativador e da matéria-prima e do sistema (Si + Ca) que tem o gel CSH com principal produto da reação. Para o sistema (Si +

Al), os produtos da reação são zeolítas parecidas com polímeros (PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

O processo de geopolimerização pode ser observado por meio da figura 1, a seguir:

Figura 1 - Concepção do modelo de geopolimerização



Fonte: Duxson et al. (2006)

As influências nos resultado da produção de aglomerantes ativados alcalinamente podem ser influenciadas pela escolha da matéria prima, visto que a mesma pode sofrer uma variação da composição química, mineralogia, microestrutura e tamanho das partículas, e o outro fator seria a escolha do ativador alcalino, os ativadores tem a função de acelerar a solubilidade das fontes de aluminossilicato, o que favorece a formação de hidratos de baixa solubilidade e promove a formação de uma estrutura compacto a partir desses, assim o ativador pode variar quanto à alcalinidade, relação de Si/Cátion e Relações iônicas/cátion.

Os materiais inorgânicos ricos em aluminossilicato e com estrutura amorfa podem ser utilizados como matéria-prima no processo de ativação alcalina. De fato com essa afirmação, os resíduos agrícolas e industriais, mostram se como alternativa para a produção de aglomerantes álcali-ativados. Shi et al. (2011) também afirmaram que, teoricamente, todo material aluminossilicato pode ser ativado alcalinamente. Entretanto, alguns requisitos são necessários: alta solubilidade em meios básicos e alta disponibilidade de SiO_2 e Al_2O_3 no meio.

Duxson et al. (2006) afirmam que o tipo de cátion envolvido na reação de ativação afeta o desenvolvimento estrutural do sistema. Em geral, pode-se afirmar que a atuação do íon OH^- é de catalisador da reação e a atuação do cátion de metal alcalino é de formação estrutural do elemento.

Duxson et al. (2006) relataram que vários autores afirmaram que a variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica significativamente o grau de polimerização de espécies dissolvidas na solução silicato alcalino e que este grau tem participação fundamental na estrutura e nas propriedades do geopolímero sintetizado com estas soluções

O conhecimento atual sobre ativadores alcalinos mostram que hidróxidos e sílica solúveis são os mais apropriados para utilização em geopolímeros. Os ativadores alcalinos mais utilizados são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH e KOH) com silicato de sódio ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) ou silicato de potássio ($n\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$). As matérias primas a serem ativadas que contém em sua composição cálcio livre requerem concentrações mais altas dos ativadores alcalino (PACHECO-TORGAL et al., 2008b).

Segundo Pinto (2006), o fato dos geopolímerose apresentarem ultra-alta resistência inicial pode ser a solução para trabalhos que exigem rápida liberação para o uso, tais como

obras em pistas de aeroportos, vias de tráfego intenso e paradas rápidas para manutenção industrial. Produtos, com base em cimento geopolimérico, podem apresentar resistências à compressão maior que 15 MPa a 20°C e 22,5/24 MPa a 23,5/25°C em 4 horas após a sua aplicação. Aos 28 dias, podem ultrapassar 100 MPa. O calor radiante acelera a pega e o endurecimento (a 65°C apresenta em 1 hora 6,89 MPa e em 4 horas 41,34 MPa).

A cura do geopolímero, quando realizada a altas temperaturas (60 °C), fornece um produto mais resistente, pois a cura à alta temperatura acelera o processo de geopolymerização. Porém deve-se tomar cuidado com a perda de água já que esta também atua como um catalisador na polimerização. À temperatura ambiente, a cura do geopolímeros tem obtido sucesso ao usar matérias-primas calcinadas de origem geológica pura, como o metacaulim, segundo os pesquisadores Thaumaturgo, Mackenzie, Barbosa e Davidovits (HARDJITO et al., 2004).

Além da melhora das propriedades das matrizes, a produção de geopolimérico reduz o consumo de energia (já que não exige a clínquerização a 1450°C) e evita a emissão de CO₂ na atmosfera em até 90% - comparada à produção do cimento Portland (SKAF, 2008).

Os geopolímeros preparados com diferentes fontes de aluminossilicato apresentam as características macroscópicas similares, porém observou-se que a suas microestruturas e propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas variam muito, porque dependem predominantemente da matéria-prima a partir de qual são derivados. De fato Duxson et al. (2006) e Puertas et al. (2000), conclui que a variedade de propriedades e características (alta resistência mecânica, baixa retração, tempo de pega rápido ou lento, resistência a ácido ou ao fogo e baixa condutividade térmica) apresentadas em geopolímeros, é dependente das condições de processo, seleção da matéria-prima, concentração e escolha do ativador.

De acordo com Pacheco-Torgal et al. (2008b) e Fernandez-Jimenez et al. (1999), os parâmetros que mais influenciam na resistência mecânica de argamassas álcali-ativadas de escórias de alto forno são a natureza do ativador alcalino, a concentração do ativador, temperatura de cura e finura Blaine. E que a resistência à compressão dos geopolímeros tem influência quando se realiza a cura a alta temperatura. Pacheco-Torgal *et al.* (2008b)

analisou a perda de resistência ao longo do tempo, devido à presença de água no aglomerante endurecido, mantendo a característica de gel dos geopolímeros.

Além do caráter sustentável do material, Duxson et al. (2006) afirmaram que materiais gerados a partir de ativação alcalina de metacaulim ou cinza volante apresentaram rápido desenvolvimento de resistência mecânica, resistência ao fogo, estabilidade dimensional, resistência a ácidos e excelente aderência aos agregados, em relação a aglomerantes a base de cimento.

Tashima et al. (2013a), estudou a viabilidade da utilização de FCC (resíduo da indústria petrolífera) ativado com NaOH e curado a temperatura de 65°C Na produção de geopolímeros. As argamassas produzidas possuíam matrizes amorfas e com resistências superiores a 80 MPa.

Tashima et al. (2013b), analisou o potencial do VCAS ativado também com NaOH (resíduo provenientes da fabricação de fibras de vidras), os pesquisadores conseguiram resistências superiores a 70 MPa, após 3 dias de cura térmica. A matriz apresentou uma matriz amorfa, e com grande quantidade produtos do tipo (N, C) ASH.

Observa-se que como os resíduos, estudados por diversos pesquisadores, podem apresentar elevado desempenho e valorização.

3.3.1 Durabilidade

Para Pacheco-Torgal et al. (2012) a ativação alcalina de fontes de aluminossilicato é um processo químico complexo que envolve a dissolução de matérias primas, o transporte e/ou orientação e a poli condensação dos produtos da reação, isso gerou o interesse dos autores em estudar o comportamento das matrizes geopoliméricas, visto que diversas publicações afirmam que este novo material é susceptível de ter um elevado potencial para torna-se uma alternativa ao cimento Portland, no entanto percebeu-se que alguns autores afirmam que a durabilidade desse ligante não é comprovada.

Bakharev (2005a) investigou a durabilidade dos materiais geopolimérico fabricados com cinzas volantes, quando expostos a um ambiente de sulfato. Os testes envolveram a imersão de corpos de provas por período de cinco meses, em soluções de 5% sulfato de sódio e sulfato de magnésio. A evolução do peso, resistência à compressão, produtos de degradação e alterações microestruturais foram estudados. Para as amostras imersas na solução de sulfato de sódio, tiveram-se variações significativas de resistência, ocorreu com a redução da resistência de 18% no material preparado com silicato de sódio e 65% no material preparado com uma mistura de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio como ativadores alcalinos, enquanto que se teve um aumento de 4% na resistência das amostras ativados por hidróxido de sódio. Para a solução de sulfato de magnésio, ocorreu um aumento da resistência em 12% e 35% para as misturas ativadas com hidróxido de sódio e hidróxido de potássio mais hidróxido de sódio, e uma diminuição de 24% nas amostras ativadas com silicato. A deterioração mais significativa foi observada na solução de sulfato de sódio e verificou-se que isso pode estar ligado a migração de álcalis na solução. Na solução de sulfato de magnésio, a migração de álcalis para a solução e a difusão de magnésio e de cálcio para as zonas subsuperficiais foi observada em amostras preparadas usando silicato de sódio e uma mistura de hidróxidos de sódio e de potássio como ativadores. Observou-se então que o material preparado usando hidróxido de sódio teve o melhor desempenho, o que foi atribuído à sua estrutura polimérica estável.

Em 2005, Bakharev (2005b) apresentou um estudo sobre a durabilidade de materiais geopolimérico fabricado usando uma cinza e ativadores alcalinos, quando expostas a soluções de 5% de ácidos acético e sulfúrico. O desempenho dos materiais geopolimérico quando exposto a soluções ácidas foram superiores as amostras de ligantes a base de cimento Portland comum. No entanto, a degradação significativa da resistência foi observada em alguns materiais geopolimérico preparado com silicato de sódio e nos materiais ativados com uma mistura de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. A deterioração observada foi ligada a despolimerização de polímeros de aluminossilicato em meio ácido e a formação de zeólitos, em que em alguns casos, pode conduzir a uma perda significativa de resistência. O melhor desempenho foi observado no material geopolimérico preparada com hidróxido de sódio e curado a uma elevada temperatura. Assim, concluiu-se que a instabilidade de força em alguns geopolímeros é motivo de

preocupação na sua utilização como material de construção, e uma consideração cuidadosa devem ser dadas a este aspecto.

Fernandez-Jimenez et al. (2007), estudou a durabilidade de ativados alcalinamente, produzidos com cinza volante e comparou o desempenho com os ligantes a base de cimento Portland. As amostras dos ligantes foram expostas a diversos meios agressivos (água deionizada, a água do mar, o sulfato de sódio e as soluções ácidas) e analisou-se também à expansão induzida pela reação álcali - sílica. Os principais parâmetros estudados foram: perda de peso, resistência à compressão, as variações de volume, a presença dos produtos de degradação e análise microestrutural. Os resultados mostram que as pastas ativadas alcalinamente tiveram um comportamento satisfatório em ambientes agressivos e que as degradações destes materiais foram diferentes quando comparados com as pastas de cimento.

3.3.2 Ativação alcalina da cinza de bagaço de cana-de-açúcar

São poucas e recentes as investigações do uso de cinza de bagaço de cana de açúcar (CBC), como fonte de silicato para a produção de geopolímeros. Os artigos publicados a respeito estão revisados a seguir.

A análise da viabilidade da utilização da CBC, para a produção de geopolímeros foi relatado por Tippayasam et al. (2010). No estudo foram utilizadas soluções ativadoras produzidas a partir do Na_2SiO_3 e solução de NaOH, com concentração de 10M. Foram realizados estudos de resistência à compressão aos 8 dias, nas matrizes geopoliméricas com 20%, 50% e 80% de cinzas em substituição ao metacaulim, os resultados de resistência à compressão foram respectivamente de 11,13 MPa, 16,16 MPa e 2,63 MPa. Tippayasam et al. (2010) observou que os geopolímeros com 100% de cinzas apresentaram baixos valores de resistência e instabilidade na presença de água. Além dos ensaios mecânicos, foram analisadas também algumas propriedades físicas, como absorção de água, densidade e porosidade das matrizes. Comparando os traços de geopolímeros com 50% e 20% de CBC, observou-se que, ao se utilizar 50% de cinza na mistura, conseguem-

se menores valores de absorção de água, densidade e porosidade, valores esses da ordem de 2% para absorção de água e densidade e 3% de porosidade. Enquanto que para 20% de CBC, os valores foram da ordem de 4%, 2% e 7% respectivamente para absorção de água, densidade e porosidade.

Recentemente Castaldelli et al. (2013a) e Castaldelli et al. (2013b) utilizou cinza de bagaço de cana-de-açúcar para produção de geopolímeros, a cinza de bagaço de cana-de-açúcar utilizado apresentou uma alta porcentagem de quartzo e calcita, materiais cristalinos e um teor de matéria orgânica de 25%, porém como citado por Shi *et al* (2011), a cinza utilizada apresentou alta solubilidade. Foram produzidas pastas e argamassas com cinza e escória de alto forno, nas proporções de: 100 / 0, 85/15, 75/25 e 60/40 (escória / cinza). Utilizou-se como ativador o $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, a resistência das argamassas foi de 42 - 54 MPa aos 90 e 270 dias respectivamente. O estudo microestrutural mostrou a influência da temperatura de cura na formação da matriz do material, a temperatura de cura de 20° C, proporcionou uma diminuição dos poros e fortalecimento das ligações químicas dos géis formados.

3.4 Sustentabilidade

Nos itens anteriores deste capítulo foi apresentada uma revisão geral sobre o uso de adição mineral, no caso a cinza de bagaço de cana-de-açúcar, para a produção de matrizes cimentantes. Para finalizar essa revisão vale ressaltar alguns pontos interessantes sobre esse assunto citado por (PAYÁ, 2012).

Tem-se desenvolvido muitas opções sustentáveis, com baixo impacto e consumo de energia e de matéria prima, para que se possam aplicar diversos tipos de resíduos na fabricação de concreto. Em todos esses processos, a melhora, e a transformação, está ligada ao incremento da reatividade (Aumento de superfície específica e fração amorfa), bem como no desenvolvimento de novos aglomerantes (Aglomerantes ativados alcalinamente). O desenvolvimento e implantação deste processo permitirá oferecer ao mercado, alternativas, ao cimento Portland convencional, em que a contribuição da emissão de CO₂, seja verdadeiramente reduzida (PAYÁ, 2012, p. 43).

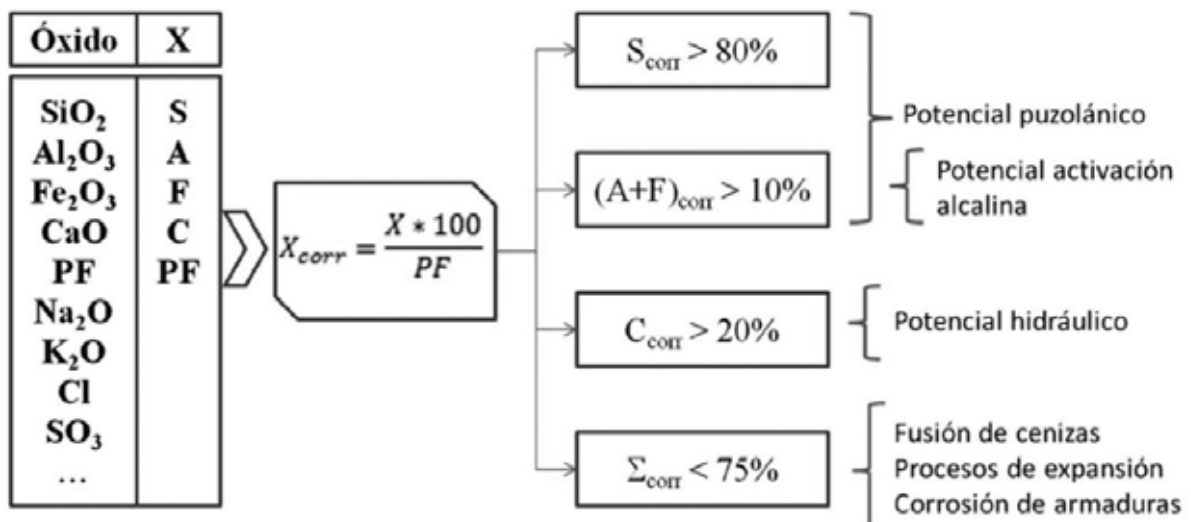
Finalizando as figuras 2 e 3 a seguir sintetiza a valorização e o aspecto relevante do uso de resíduos agrícolas na construção civil.

Figura 2 - Pirâmide de valorização para resíduos agrícolas e agropecuários



Fonte: Payá (2012).

Figura 3 - Aspectos químicos relevantes para o uso das cinzas de resíduos agrícolas



Fonte: Payá (2012).

Assim ao utilizar a CBC, na produção de aglomerantes consegue-se, um aumento ótima valorização do resíduo, a partir do uso do potencial do material, para a construção civil.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo da dissertação será apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento da parte experimental da pesquisa.

Foram produzidas pastas e argamassas a base de cimento Portland, a base de cal hidratada e ativada alcalinamente com cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC), na composição das misturas. Para a produção dos aglomerantes ativados alcalinamente trabalhou-se com uma mistura de escória de alto-forno (BFS) e CBC.

Para a validação da pesquisa, os resultados obtidos dos aglomerantes com CBC, foram comparados com aglomerantes produzidos com outros materiais que apresentam em suas composições químicas altos teores de silício e/ou alumínio, a saber: sílica ativa - SA, cinza da casca do arroz - CCA e metacaulim - MK. Esses materiais foram escolhidos após estudos prévios e por apresentarem potencial de utilização, já demonstrados por (BREW et al., 2007; PAYÁ et al., 2001; RAJAMMA et al., 2012; RODRÍGUEZ, 2010; TASHIMA et al., 2012a; VASCONCELOS et al., 2011; ZIVICA, 2006). Observa-se que os três materiais citados, são comercializados nos dias de hoje no mercado brasileiro da construção civil.

Nos itens 4.1 a 4.4 serão expostos respectivamente: a apresentação e caracterização dos materiais utilizados no trabalho, as etapas para a obtenção de CBC, os equipamentos e procedimentos utilizados durante ensaios de caracterização microestrutural e mecânica e por último os procedimentos para a produção de aglomerantes a base de cimento Portland e de aglomerantes ativados alcalinamente, respectivamente. No item 4.5, finalmente será apresentada a estrutura do programa experimental utilizado de acordo com os objetivos propostos.

4.1 Seleção e caracterização dos materiais

4.1.1 Agregado Miúdo

Na preparação das argamassas foi utilizado como agregado miúdo a areia natural, na qual passou pelos seguintes ensaios de caracterização:

- a) composição granulométrica pela NBRNM 248 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2003).
- b) teor de materiais pulverulentos pela NBR 46 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2003);
- c) massa específica e massa específica aparente pela NBRNM 52 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2009);
- d) absorção de água pela NBRNM 30 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2001).

O agregado utilizado possuía um teor de umidade inferior a 2%, os resultados da análise física e a curva da análise granulométrica encontra-se respectivamente na tabela 1 e figura 4. Para a confecção das argamassas, o agregado miúdo passou ainda por um processo de peneiramento, onde foi descartado todo o agregado que ficou retido na peneira de abertura de 2 mm. Esse processo influenciou na trabalhabilidade das argamassas produzidas.

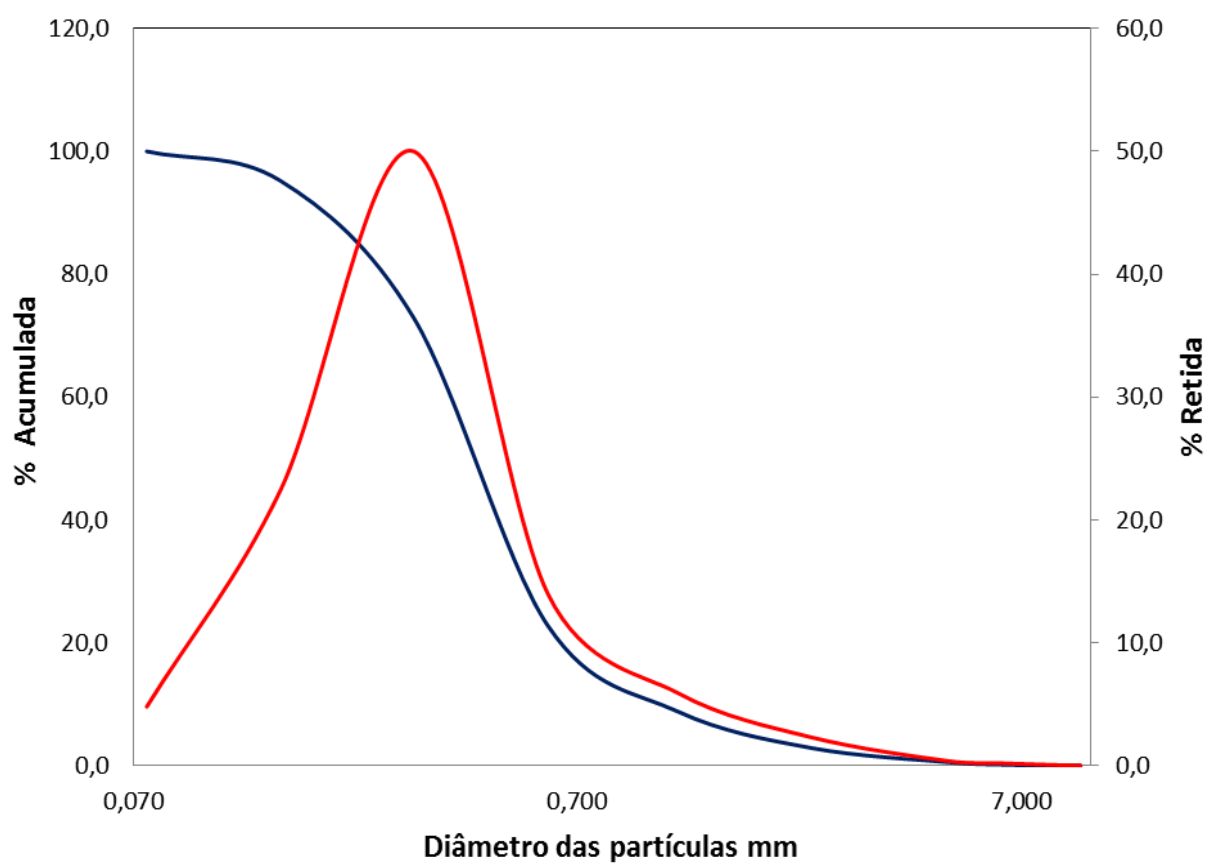
Tabela 1 - Caracterização física do agregado miúdo - areia natural

Φ máx. (mm)	Módulo de finura	Massa específica			Massa unitária (g/cm ³)		Absorção (%)	Pulverulento (%)
		S.S.S. (g/cm ³)	Seca (g/cm ³)	Aparente (g/cm ³)	Solta	4% de umidade		
2,36	2,03	2,6	2,61	2,59	1,492	1,074	0,34	0,48

 Φ - Diâmetro

S.S.S. - Saturado superfície seca.

Fonte: COMPANHIA ENERGÉTICA DE SÃO PAULO – CESP (2012).

Figura 4 - Análise granulométrica do agregado miúdo - areia natural

Fonte: COMPANHIA ENERGÉTICA DE SÃO PAULO – CESP (2012).

4.1.2 Caracterização do cimento Portland

Para os estudos de argamassas com cimento Portland foi utilizado o CP V ARI HOLCIM (Cimento Portland de Alta Resistência Inicial). Foram realizados ensaios, para determinar a composição química do cimento, verificou-se que o material está de acordo com a (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1991) - NBR 5733. O ensaio realizado na amostra esta listado a seguir:

- Análise química segundo a NBR 11578 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1997).

Na Tabela 2 estão os resultados dos ensaios realizados para o cimento CPV-ARI-Plus Holcim.

Tabela 2 - Caracterização do Cimento CP V-ARI Plus Holcim

Composição Química	%
SiO ₂	18,16
Al ₂ O ₃	7,01
Fe ₂ O ₃	2,57
CaO	62,95
Na ₂ O	0,18
K ₂ O	0,77
SO ₃	3,11
MgO	0,7
Equivalente Alcalino	0,69
Cal livre em CaO	1,67
Insolúveis	0,24
PF	4,07

PF - Perda ao fogo

Fonte: COMPANHIA ENERGÉTICA DE SÃO PAULO – CESP (2012).

4.1.3 Água de amassamento

A água de amassamento utilizada na preparação de argamassas foi proveniente da rede de distribuição de água pública da cidade de Ilha Solteira, São Paulo.

4.1.4 Materiais pozolânicos e hidráulicos alternativos

Nos próximos itens, será apresentada a caracterização físico-química, dos materiais pozolânicos, utilizadas nessa dissertação para validação de parte da pesquisa. A caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e da escória de alto-forno será apresentada no Capítulo 5.

4.1.4.1 Cinza de casca de arroz (CCA)

A tabela 3 a seguir fornece os dados da caracterização química da sílica da casca de arroz obtida comercialmente. Os valores da composição estão dentro da (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2012) - NBR 12653.

Tabela 3 - Caracterização físico-química da CCA

Composição química	% (em massa)
CaO	1,55
SiO ₂	92,79
Al ₂ O ₃	2,52
Fe ₂ O ₃	0,09
SO ₃	n.d.
MgO	0,61
K ₂ O	1,98
Na ₂ O	0,32
PF	0,1

PF - Perda ao fogo

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP (2010).

A CCA apresenta uma estrutura amorfa e rica em sílica e foi obtida pelo processo de combustão controlada, segundo o fabricante.

A CCA analisada apresenta um teor dos óxidos especificados acima de 95% valor esse que possibilita a utilização da CCA, como fonte de silicato, para a obtenção de aglomerantes ativados alcalinamente, assim como a utilização da cinza como material pozolânico. O valor de PF 0,1% atende as especificações da norma. A cinza estudada não apresenta teor de Al₂O₃ na sua composição, o que poderia contribuir para a formação de produtos de hidratação.

4.1.4.2 Metacaulim (MK)

A tabela 4 informa as características físicas e químicas do metacaulim (Metacaulim HP ultra) fornecido pelo fabricante. Os valores da composição estão dentro da (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010) - NBR 15894. Como já afirmados em diversas literaturas o metacaulim é uma fonte de aluminossilicato.

Tabela 4 - Caracterização físico-química do metacaulim

Propriedades Físico-Químicas	Valores típicos
SiO ₂	57%
Al ₂ O ₃	34%
CaO + MgO	< 0,1%
SO ₃	< 0,1%
Na ₂ O	< 0,1%
Eq. Alcalino Na ₂ O	< 1,5%
Fe ₂ O ₃	2%
TiO ₂	1,50%
Umidade	0,50%
PF	3%

PF - Perda ao fogo

Fonte: Metacaulim (2013)

4.1.4.3 *Sílica Ativa (SA)*

A tabela 5 informa as características físico-químicas da Sílica Ativa fornecido pelo fabricante.

Tabela 5 – Caracterização físico-química da sílica ativa

Características Físico-Químicas	
Massa específica	2.220 kg/m ³
Teor de SiO ₂	> 90%
Formato da partícula	Esférico
Φ médio da partícula	0,20 μm

Φ – Diâmetro

Fonte: Tecnosil (2013)

4.1.5 Ativadores alcalinos

Para a produção de solução alcalina, foram utilizados o sódio e o potássio nas formas de hidróxido, silicatos e carbonatos.

4.1.5.1 Hidróxido de sódio (NaOH)

Na preparação de soluções alcalinas para a produção de geopolímeros, foram utilizadas pastilhas de hidróxido de sódio da marca DINÂMICA. De acordo com as especificações do fabricante, o produto possui um grau de pureza de 97%.

4.1.5.2 Hidróxido de Potássio (KOH)

Na preparação de soluções alcalinas para a produção de geopolímeros, foram também utilizadas pastilhas de hidróxido de potássio da marca DINÂMICA. De acordo com as especificações do fabricante, o produto possui um grau de pureza de 85%, que foi levado em consideração no cálculo das concentrações necessárias para a preparação de soluções alcalinas.

4.1.5.3 Silicato de sódio (Na_2SiO_3)

Segundo as especificações do fabricante (DINÂMICA) o material é composto por 18% de Na_2O e 63% de SiO_2 .

Nas misturas que foram utilizadas soluções de silicato de sódio, foram adicionadas também pastilhas de hidróxido de sódio à solução.

A utilização das pastilhas de hidróxido com a solução de silicato, fez com que a proporção molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variasse.

4.1.5.4 Carbonato de sódio (Na_2CO_3)

Durante a pesquisa, foram realizadas soluções alcalinas compostas de hidróxido de sódio e carbonato de sódio da marca DINÂMICA, com teor de pureza de mínimo 99,5%, segundo o fabricante.

4.1.6 Outros reagentes químicos

Nos itens seguintes estão descritos outros reagentes químicos utilizados durante o desenvolvimento desta pesquisa, assim como suas especificações comerciais, fornecida pelos fabricantes (DINÂMICA).

4.1.6.1 Vaselina

A vaselina foi utilizada para criar uma película entre o geopolímero e a forma metálica, facilitando assim a retirada do corpo de prova do molde. A vaselina utilizada apresenta aspecto pastoso de cor branca levemente amarelada e densidade variando entre 0,82 a 0,86.

4.1.6.2 Acetona

A acetona (CH_3COCH_3) utilizada apresenta densidade de 0,7910 g/ml.

4.2 Produção da cinza do Bagaço de cana-de-açúcar

Esta seção apresenta as etapas dos ensaios laboratoriais, desde a coleta do bagaço de cana-de-açúcar até a obtenção da cinza. A figura 5 mostra o esquema do procedimento.

Figura 5 - Procedimento para obtenção da CBC



Fonte: Própria autora

4.2.1 Coleta e secagem do bagaço de cana-de-açúcar

O processo de obtenção da cinza inicia-se com a coleta do bagaço na usina sucroalcooleira COSAN, unidade GASA, pertencente ao grupo RAIZEN. Em seguida o material passa por um processo de secagem ao sol, por um período de 24 horas ou até o bagaço chegar a um teor de umidade de cerca 4%, conforme a figura 6.

Figura 6 - Coleta e secagem do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Própria autora

4.2.2 Lavagem do bagaço de cana-de-açúcar

A partir da colheita do bagaço nas usinas, determinaram-se dois procedimentos para obtenção da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Parte do bagaço passou apenas por um processo de secagem e combustão e parte passou por um processo de lavagem. O processo de lavagem pode ser observado na figura 7, a seguir.

Figura 7 – Processo de lavagem da CBC

Fonte: Própria autora

4.2.3 Calcinação do bagaço de cana-de-açúcar

Para a obtenção da CBC utilizada neste trabalho, foi utilizado um forno desenvolvido por Tashima (2003) ligado ao grupo de pesquisa em Materiais Alternativos de Construção - MAC/UNESP.

O forno tem uma capacidade de cerca de 30 Kg de bagaço de cana-de-açúcar. Deste processo, obtêm-se aproximadamente 0,7 Kg de cinza, ou seja, 2,2% do total do bagaço.

Realizou-se um processo de combustão não controlada, em que o tempo de combustão foi inferior a 24 horas. Após a secagem do bagaço de cana-de-açúcar, o material era depositado nos fornos, tomando-se o cuidado para deixar uma abertura no centro do forno, para a entrada de oxigênio. Após esse processo se inicia com o acendimento do fogareiro a gás, dando início ao processo de combustão. Colocou-se uma

tampa no forno durante todo o processo de queima e, depois de aproximadamente, 24 horas de queima se obtém a cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

O processo de combustão está ilustrado na figura 8.

Figura 8 – Processo de calcinação



Fonte: Própria autora

A etapa de produção da cinza de bagaço de cana-de-açúcar é de fundamental importância visto que o tempo e a temperatura de calcinação estão diretamente ligados a possível cristalização das partículas, o que pode ocasionar a perda de capacidade das cinzas reagirem com material cimentante.

4.2.4 Peneiramento e moagem das cinzas

Após o processo de combustão, a cinza foi peneirada. Utilizou-se a peneira de abertura 50 (0,3 mm), conforme a figura 9. Realizado o peneiramento para a separação das cinzas de combustão, a CBC foi submetida a um processo de moagem.

Figura 9 – Processo de peneiramento das cinzas



(a) Agitador de peneiras (b) peneira de abertura ABNT50

Fonte: Própria autora

Durante o processo de peneiramento, ocorreu um descarte de 0,53% de cinzas, a figura 10 mostra o resíduo da CBC e a cinza pronta para passar pelo procedimento de moagem.

Figura 10 - Resíduo de cinza descartado e CBC pronta para passar pelo processo de moagem

Fonte: Própria autora

Utilizou-se para essa etapa, um Moinho de bolas composto por 684 cilindros de aço cujo peso total está em torno de 52,5 kg, conforme mostra a figura 11. Em cada processo de moagem, foram colocados 5 kg do material, por um período de 50 minutos. Realizou-se também a coleta do material a cada 5 minutos, para realizar a análise da evolução dos tamanhos de partículas ao longo dos 50 minutos. A análise granulométrica da CBC pode encontra-se na seção 5.

Figura 11 – Processo de moagem da CBC

Fonte: Própria autora

A figura 12 apresenta a CBC, já peneirada e pronta para uso, na produção de argamassas.

Figura 12 - CBC utilizada para a confecção das argamassas



Fonte: Própria autora

4.3 Caracterizações físico-químicas dos materiais

4.3.1 Fluorescência de raios X - FRX

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é um ensaio quantitativo que, por dispersão de comprimento de onda, possibilita a determinação da composição química de amostras sólidas diversas. A análise da composição química por meio do FRX foi realizada para a cinza de bagaço de cana-de-açúcar e para a escória de alto-forno.

Juntamente com análise de FRX, realizou-se o ensaio de perda ao fogo, para a CBC. As amostras de cinzas foram submetidas a uma temperatura de 650°C, por 1 hora, para determinar a porcentagem de matéria orgânica presente e após esse procedimento as cinzas foram levadas novamente a mufla por mais 1 hora, na temperatura de 950°C, para determinar a porcentagem do teor de cinzas residuais e de carbonato de cálcio.

A figura 13 mostra o equipamento utilizado para realização do ensaio de FRX.

Figura 13 – Equipamento para ensaio de FRX



Fonte: Tashima (2012).

4.3.2 Difração de raios X - DRX

É uma das técnicas mais utilizadas na determinação de fases cristalinas e amorfas em diferentes tipos de materiais. O ensaio de DRX foi realizado para as amostras de CBC e escória de alto-forno.

Os dados foram obtidos a uma temperatura ambiente, usando uma geometria de Θ - 2Θ , com um intervalo de 2Θ de 5 a 60, com um passo de $0,02^\circ$. A figura 14 mostra o equipamento utilizado.

Figura 14 - Equipamento para ensaio de DRX



Fonte: Silva (2009).

4.3.3 Análise granulométrica por meio da Difração a laser - ADL

O ensaio de ADL permite determinar o tamanho de partículas. A figura 15 a seguir mostra o equipamento utilizado.

Figura 15 – Equipamento para ensaio de ADL



Fonte: Tashima (2012)

Para determinar o tempo de moagem ideal por meio do diâmetro médio das partículas e estudo da distribuição granulométrica da CBC utilizou-se o equipamento Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. A sensibilidade do equipamento varia entre 0,02 e 2000 micras. O aparelho utiliza como princípio de medição a dispersão de Fraunhofer e Mie e ainda possui o recurso de dispersão de partículas por ultrassom.

4.3.4 Microscopia eletrônica por varredura - MEV

A análise realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura serviu para averiguar a morfologia da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Utilizou-se um microscópio da marca JEOL do modelo JSM 6300 (Figura 16), na voltagem de 20 KV.

Figura 16 - Microscópio eletrônico



Fonte: Tashima (2012)

O equipamento BALTEC SCD 005 foi utilizado para fazer o procedimento de cobrimento com ouro das amostras, possibilitando assim uma melhora na condutividade elétrica dos materiais e consequentemente tendo como resultado imagens mais nítidas. Para tal. O procedimento consistiu em expor a amostra ao ouro durante 90 segundos, com uma intensidade de 40 mA, a uma distância de 5 mm e sob uma pressão de $2,4 \times 10^{-2}$ Mbar.

4.3.5 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier - FTIR

A caracterização qualitativa da CBC e da BFS, assim como das pastas ativas alcalinamente foram feitas por meio da espectroscopia no equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Utilizou-se um equipamento do modelo espectrômetro Mattson Genesis II F.T.I.R. (Figura 17), e os dados foram gerados pelo software WinFIRST - FTIR.

Figura 17 - Equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier

Fonte: Tashima (2012)

A análise foi realizada por meio de pastilhas produzidas através de uma prensa manual (figura 18), as pastilhas consistiam em uma mistura da adição/aglomerante com KBr puro na proporção de 1:200.

Figura 18 - Prensa manual

Fonte: Tashima (2012)

A interação desse tipo de radiação com a adição origina mudanças de estados vibracionais e rotacionais de suas moléculas. No intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} que o

espectro de infravermelho abrange o KBr não apresenta mudanças de estado das suas moléculas, proporcionando analisar somente as mudanças das adições.

4.3.6 Análise Termogravimétrica - TGA

Nesse ensaio, o equipamento utilizado foi um TGA 850 Mettler-Toledo que permite medir simultaneamente a curva termogravimétrica (TG) e a curva de térmico-diferencial (DTA) sem a necessidade de um material de referência (Single Differential Thermal Analysis, SDTA). Este equipamento, que possui uma balança horizontal com precisão de 0,1µg, um forno e sensores de temperatura que estão conectados com um computador, é ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Equipamento de Análise Termogravimétrica (TGA)



Fonte: Tashima (2012)

Na curva TG se avalia a variação de massa da amostra em função da temperatura e tempo, onde se é possível observar ganha ou perda de massa (variações estas características das reações químicas produzidas durante o experimento). Todor (1976) citado por Melo (2011) afirma que ao aquecer uma substância, esta sofre transformações nas quais algumas resultam em mudança de massa.

As informações sobre a velocidade dessa variação de massa em função da temperatura e tempo é mostrada pela curva derivada termogravimétrica (DTG). Este permite identificar com maior facilidade as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas ou também quando existem processos químicos com temperaturas muito próximas.

O procedimento para o ensaio consiste em preparar as pastas, moê-las e depois ensaia-las no equipamento.

As amostras analisadas passaram pelo processo de moagem e peneiramento para que as amostras possuíssem finura adequada (só o material passante na #80.µm foi utilizado). Esta finura é necessária para o ensaio, pois assim as reações sofridas pela amostra ocorrem à mesma temperatura e tempo e assim, se obtém saltos de perda de massa mais “verticais”. O processo de moagem foi realizado em presença de acetona e em seguida as amostras foram secas em estufa durante 30 minutos a 60 °C (este processo é realizado a fim de interromper os processos de hidratação do cimento).

Os ensaios realizados nas pastas de aglomerantes foram realizados com uma atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 75 ml/min. e uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min., sendo que o intervalo de temperatura do ensaio foi entre 35°C e 600°C..

A realização deste tipo de análise se faz necessária com a utilização de crisoles de alumínio de 100 µl com tampa selável com orifício. Isto porque, este orifício ajuda a obtenção de uma atmosfera autogerada, o que proporciona maior tempo em equilíbrio da amostra com sua fase gasosa. O resultado deste equilíbrio é uma melhor separação entre os processos de perdas de massa consecutivos e, conseqüentemente, um deslocamento de picos a temperaturas superiores.

4.3.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio - PIM

A porosimetria de intrusão de mercúrio é uma técnica utilizada para quantificar a distribuição de poros em um sólido. A distribuição dos poros é obtida pelo volume de mercúrio que penetrou na amostra para uma dada pressão.

A porosidade de algumas amostras de argamassa foi avaliada por análise de porosimetria de intrusão de mercúrio, o qual foi executado em uma Porosímetro Autopore IV 9500 de Micromeritics Instrument Corporation (Figura 20) com composto por uma variedade de pressões entre 13782Pa até 227.4MPa.

As amostras de argamassa foram testadas a uma pressão de 0,21 MPa a baixa pressão, e 227,4 MPa, a alta pressão.

Figura 20 - Porosímetro intrusão de mercúrio



Fonte: Tashima (2012)

4.3.8 Medidas de pH

Para a medição de pH e temperatura das às soluções, para os ensaios de durabilidade foi utilizado um medidor de pH, modelo mPA-210, com as especificações técnicas mostradas na tabela 6.

Tabela 6 – Especificações técnicas do medidor de pH

	Faixa de medição	Resolução	Precisão de leitura
pH	-2,000 a 20,000	+/- 0,001 pH	+/- 0,005 pH
Temperatura	-5 a 60°C	0,1°C	+/- 0,2°C

Fonte: Tecnopon (2013)

Sendo que o ambiente de trabalho, para a realização das leituras seguiam as especificações a seguir: temperatura ambiente de 5 a 35°C e umidade relativa do ar de 15 a 80%, para esse controle foi utilizado um medidor manual de umidade e temperatura. Todos os corpos de provas selecionados nesta etapa do trabalho foram submetidos a leituras de pH e temperatura, conforme a figura 21.

Figura 21 - Medida de pH e temperatura



Fonte: Própria autora

4.4 Procedimentos para produção de aglomerante

Os procedimentos referentes à produção, compactação e cura para os aglomerantes a base de cimento Portland e dos ativados alcalinamente, estão descritos a seguir. A Figura 4.22 mostra a argamassadeira utilizada na pesquisa.

Figura 22 - Argamassadeira



Fonte: Própria autora

O procedimento de produção de argamassa a base de cimento Portland e dos ativados alcalinamente está sequenciado na tabela 7.

Tabela 7 – Sequência de mistura para as argamassas a base de cimento Portland

	Procedimento realizado	Tempo de mistura (segundos)	Velocidade de mistura
Pasta	Solução alcalina ou água + Aglomerante	30	1 (124 rpm)
	Mistura manual	-	-
	-	30	2 (220 rpm)
Argamassa	Agregado miúdo	60	1
	Mistura manual	-	-
	-	30	2
	-	30	3 (450 rpm)
	Descanso da mistura	60	-
	-	60	2

Fonte: Própria autora

Para a compactação das argamassas utilizou-se uma mesa vibratória, conforme mostra a figura 4.20. Os corpos de provas, de dimensões 50 x 50 x 50 mm (figura 23) foram adensados por aproximadamente 1 minuto.

Figura 23 - Mesa vibratória.



Fonte: Própria autora

Após tal procedimento, os CP's foram levados à câmara úmida, à temperatura de 25°C, como mostra a figura 24, ou para cura térmica, a uma temperatura de 65°C.

Retiraram-se os corpos de prova das formas metálicas depois de 24 horas de cura, após a desmoldagem os corpos de prova retornaram para a câmara úmida, até a idade para realização dos ensaios. Atenta-se conforme será discutido nos capítulos futuros, que algumas misturas tiveram variação no tempo de desmoldagem.

Optou-se em manter a mesma relação agregado / aglomerante para as argamassas a base de cimento Portland e as argamassas ativadas alcalinamente, alterando apenas a relação água / aglomerante (ocorreu a redução da relação água/aglomerante, para as argamassas ativadas alcalinamente).

Figura 24 - Câmara úmida



Fonte: Própria autora

Para a análise das argamassas a base de cimento Portland no estado fresco, determinou-se o nível de consistência de acordo com o método prescrito pela norma NBR 13276 (ABNT, 2005), conforme figura 25.

Figura 25 – Ensaio de consistência



Fonte: Própria autora

Os corpos de provas foram submetidos a ensaios de resistência à compressão (Figura 26), para as idades estabelecidas, para cada tipo de amostra.

Figura 26 - Prensa para ensaio mecânico

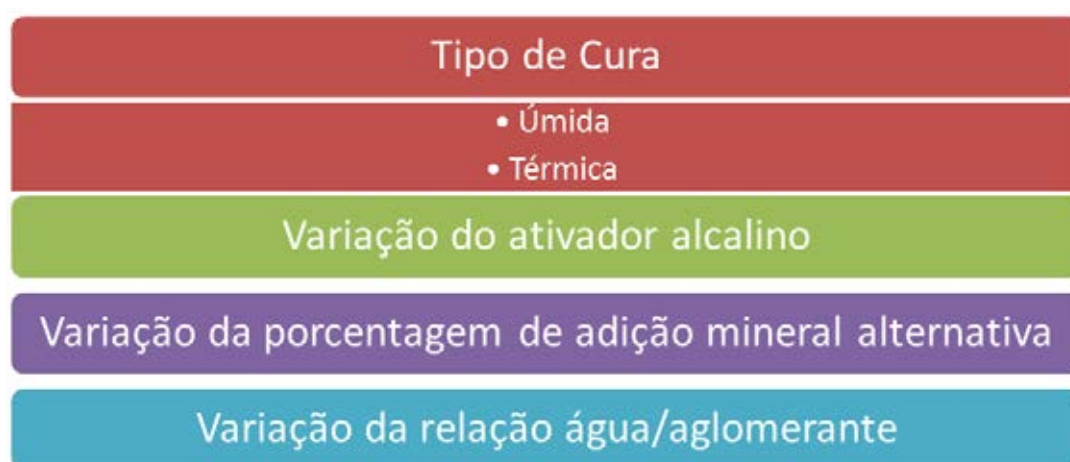


Fonte: Própria autora

4.4.1 Argamassas ativadas alcalinamente

Para a produção inicial de geopolímeros tendo como fonte de aluminossilicato a CBC, foi analisada alguns parâmetros conforme indica figura 27.

Figura 27 - Parâmetros analisados



Fonte: Própria autora

Todos os geopolímeros foram definidos como tendo na composição básica da mistura a BFS. Nas, misturas em que a BFS foi substituída parcialmente por uma pozolana, realizou se uma mistura prévia dos materiais, para garantir a homogeneização. Adotaram-se os geopolímeros produzidos a partir de escória de alto-forno, como referência, de acordo com o ativador utilizado.

Para os procedimentos referentes à produção, compactação e cura para as argamassas ativadas alcalinamente, foi utilizada também a norma UNE-EN 196-1. A norma, em questão refere a trabalhos com materiais a base de cimento Portland, no entanto os procedimentos descritos pela norma foram adaptados para a produção de argamassas geopoliméricas.

Os materiais utilizados como ativadores alcalinos (KOH, NaOH), são metais alcalinos, que durante o processo de geopolimerização se transformam em íons (K^+ , Na^+), na presença de água, esses álcalis apresentam grande solubilidade. Durante o processo de cura dos geopolímeros foi necessário que os mesmos ficassem longe do contato direto com a água, visto que os íons que não sofreram as reações podem ser perdidos na presença da água prejudicando a reação com o Si e o Al, levando a perda de material cimentício e afetando na resistência do material. Outro cuidado que se tomou no processo de produção foi evitar o contato com o ar nas primeiras idades de cura, visto que os corpos de provas apresentam NaOH e KOH, em sua superfície, e a reação de NaOH e o KOH, com o ar, pode gerar carbonatos e consequente perda de Na^+ e K^+ , que deveria reagir com os óxidos de silício e de alumínio. Assim realizada a compactação, os mesmos foram revestidos com uma película de plástico, evitando assim a evaporação da água e a carbonatação das amostras e após a desmoldagem seguiu-se o mesmo procedimento.

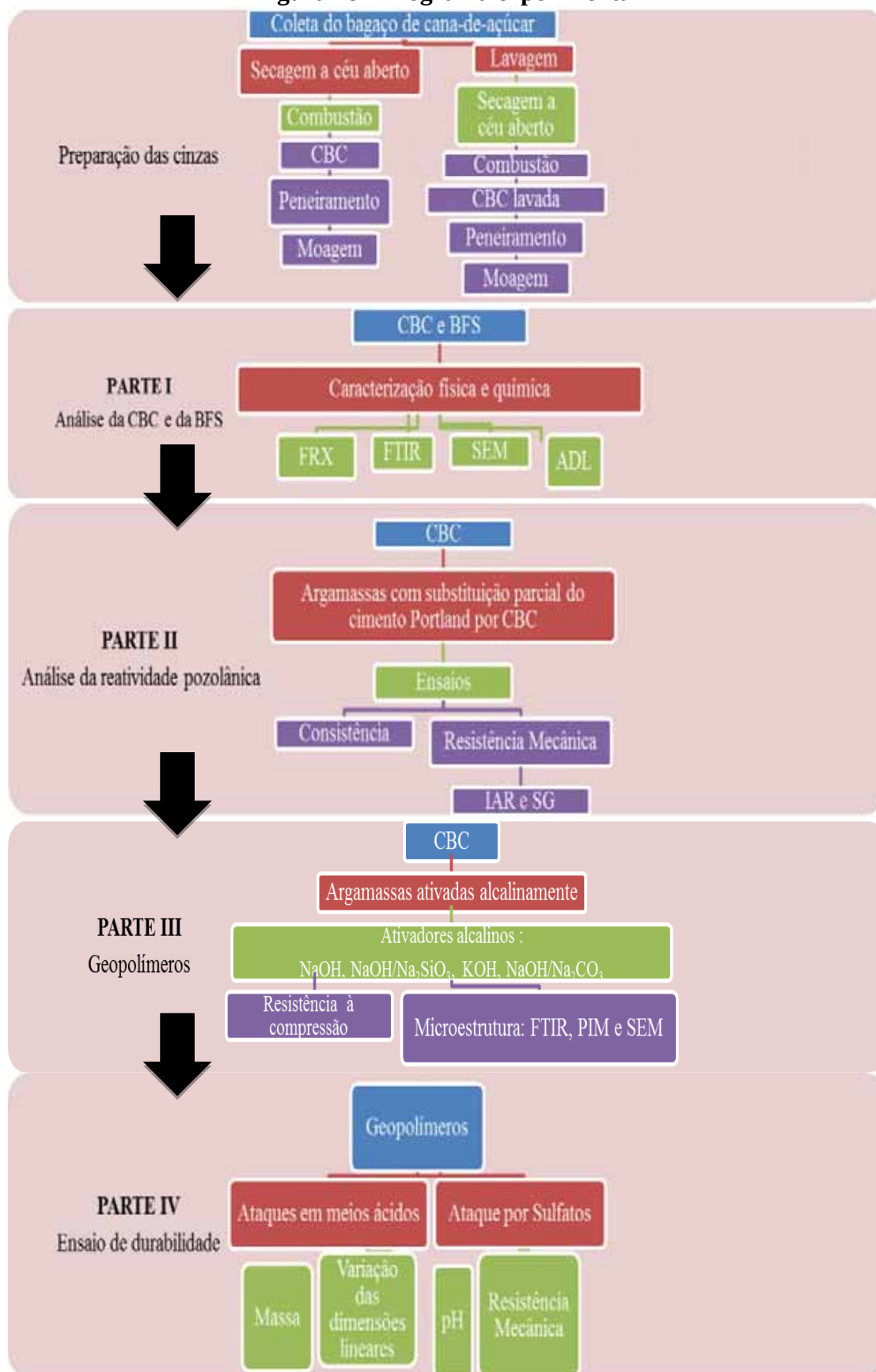
Na produção de geopolímeros, trabalhou-se também com a pré-ativação alcalina, esse procedimento será explanado no capítulo 10.

4.5 Programa Experimental

Este item do trabalho mostra o programa experimental da pesquisa. O desenvolvimento do trabalho foi dividido em quatro partes:

- Parte I - Caracterização física e química dos materiais de partidas, a saber: CBC e escória.
- Parte II - Preparação de aglomerantes a base de cimento Portland, com substituições minerais.
- Parte III– Preparação de aglomerantes ativados alcalinamente.
- Parte III - Análise de durabilidade de aglomerantes ativados alcalinamente.

A figura 28 apresenta o programa experimental.

Figura 28 - Programa experimental

Fonte: Própria autora

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Para facilitar a interpretação e a análise dos resultados, optou-se por dividir este item em forma de capítulos, mais precisamente 9 capítulos.

No capítulo 5 são apresentados os resultados da caracterização físico-química da CBC em estudo.

Nos capítulos 6 e 7 são apresentados os resultados relacionados com o uso da CBC como adição mineral na produção de aglomerantes a base de cimento Portland.

Para finalizar o estudo, os capítulos de 8 a 13 mostram os resultados obtidos sobre o uso da CBC na produção de aglomerantes ativados alcalinamente.

5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (CBC) E DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO (BFS)

5.1 Caracterização física e química dos materiais

Neste item será apresentada a caracterização da Cinza de bagaço de cana-de-açúcar - CBC e da Escória de alto-forno - BFS, por meio de ensaios de Fluorescência de raios X (FRX), Perda ao Fogo (PF), Difração de raios X (DRX), Análise da distribuição das partículas por difração a laser (ADL), Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Análise termogravimétrica (TGA).

Por meio das técnicas listadas, os materiais foram analisados quimicamente e fisicamente. Os procedimentos realizados para a caracterização dos materiais foram descritos no capítulo 4, desta dissertação.

A caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar é de suma importância, visto que a partir de ensaios microscópicos, pode se determinar a quantidade de óxidos, presente na amostra de cinza, sendo possível determinar assim o teor de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3), esse último aparece em menor quantidade na composição da cinza, fato já relato por diversos autores, com, por exemplo, (CORDEIRO et al., 2009; MORALES et al., 2009). A presença desses óxidos é uma condição necessária, para que o material seja considerado uma pozolana, no entanto essa condição não é suficiente. Desse modo, foi analisada também a influência do processo de moagem da cinza, visto que o material deve apresentar partículas finas e uma estrutura amorfa, para ser considerado um material pozolânico. A partir dessas características, tornou-se possível analisar a pozolanicidade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

5.1.1 Fluorescência de raios X

A análise química através da espectroscopia por FRX e por PF possibilitou a determinação da composição dos óxidos presentes na CBC e na BFS, assim como identificar a presença de carbono residual nas amostras. A tabela 8 apresenta a perda ao fogo da CBC.

Tabela 8 – Análise da perda ao fogo da CBC

Temperatura	Perda de massa %
650 °C	4,0
950 °C	0,4

Fonte: Própria autora

Os dados anteriores avaliam o teor de matéria orgânica, carbono e carbonatos, presentes em uma amostra de CBC, que corresponde a 4,4% da massa analisada. Um teor aproximado de 0,4% dessa amostra de cinza é atribuído à decomposição de carbonatos a temperatura de 650-950° C, apresentando, portanto um material com baixo valor de carbono residual.

A análise da amostra por meio do FRX possibilitou a caracterização química da CBC. A tabela 9 apresenta a caracterização química da CBC e da BFS, em porcentagens de óxidos.

Tabela 9 - Composição química da CBC e da BFS (em %)

Composição Química	BFS	CBC	CBC lavada
SiO ₂	33,0	78,6	77,1
Al ₂ O ₃	11,5	4,5	4,7
Fe ₂ O ₃	0,6	4,9	5,5
CaO	43,5	1,3	2,5
Na ₂ O	0,4	0,2	0,3
K ₂ O	0,4	2,4	1,0
SO ₃	1,9	0,7	0,6
Cl	0,1	0,1	0,1
TiO ₂	0,5	1,2	1,1
Outros	8,1	0,7	2,2
PF	0,1	4,4	5,1

PF - perda ao fogo

Fonte: Própria autora

Uma pozolana deve apresentar em sua composição química um teor mínimo de 50% da somatória dos óxidos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, segundo a ASTM C-618,2012. A CBC, analisada apresenta um teor dos óxidos especificados de 87,94%, valor este que atende a condição da norma e possibilita a utilização da CBC como fonte de silicato, para a obtenção de aglomerantes ativados alcalinamente. O teor de SO₃, considerando um contaminante, deve ser de no máximo 5% e o valor de PF de no máximo 6%, ainda segundo a ASTM C-618, 2012. Portanto, a CBC atendeu as especificações máximas. Quanto ao teor máximo de álcalis disponíveis, deve ser de 1,5%, para a CBC, o valor encontrado foi de 1,74%, valor 16%, maior do que o estipulado pela C-618 (AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM, 2012).

A cinza estudada apresenta uma porcentagem baixa de Al₂O₃ (4,47%), que poderia contribuir para a formação de produtos de hidratação, e também apresenta baixa porcentagem de CaO (1,34), que forneceria um caráter hidráulico à CBC. A composição da CBC lavada é similar a da CBC, que não passou pelo processo de lavagem. A CBC lavada apresentou em sua composição uma somatória dos óxidos de SiO₂ e Al₂O₃ de 81,70%.

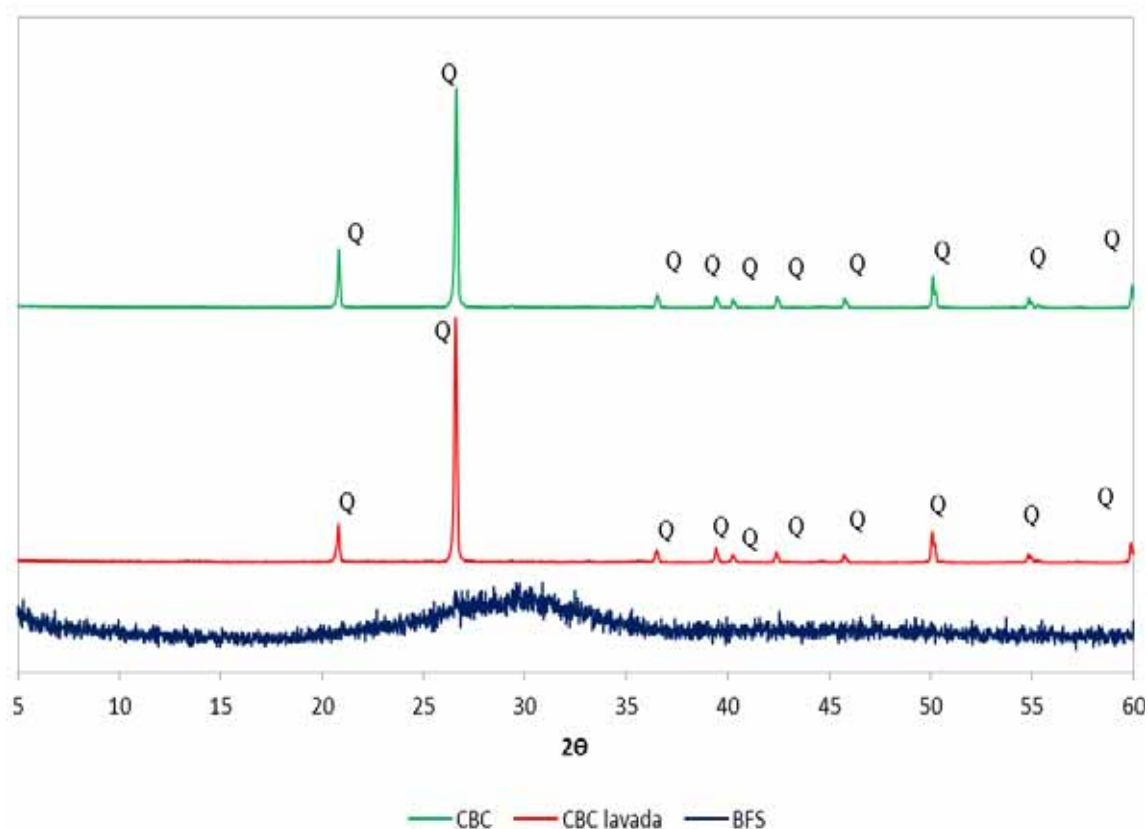
Quanto a BFS, pode-se observar uma porcentagem de 45,03% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ e 43,54% de CaO, garantindo um caráter hidráulico ao material.

Com base no elevado teor de SiO_2 , e segundo a literatura, como cita, Chen et al.(2009), Krivenko e Kovalchuk (2007)e Liu et al. (2010), a CBC, pode ser utilizada como material na produção de aglomerantes ativados alcalinamente.

No entanto apenas a presença desses óxidos não indica que o material apresente características pozolânicas e também adequadas para a utilização para a produção do novo aglomerante, portanto a CBC e a BFS, foram analisadas também quanto a suas fases cristalinas e a granulometria.

5.1.2 Difração de raios X

O ensaio de DRX possibilitou a análise da mineralogia dos materiais, identificando as faces cristalinas e amorfas das CBC e BFS. A figura 29 mostra os difratogramas da CBC e da BFS.

Figura 29 - Difratomogramas da CBC, CBC lavada e da BFS

Q – Quartzo

Fonte: Própria autora

Como pode ser visto na Figura 5.1 a CBC e a CBC lavada apresentam quartzo (PDFcard# R110108) como fase cristalina principal. Os picos de intensidade elevada impedem de observar a presença de fases amorfas no material, o qual é caracterizado por um desvio em relação à linha de base entre $2\theta=15^\circ$ e 35° .

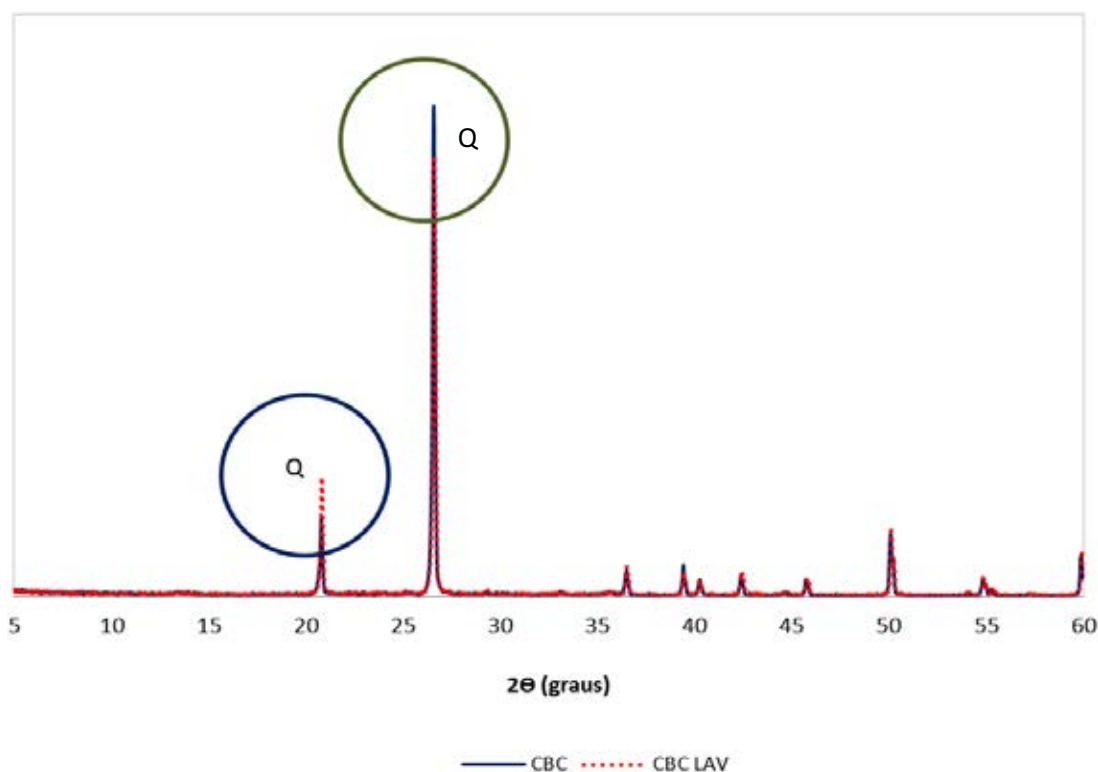
As cinzas em estudo não apresentam nenhum tipo de controle de ignição que poderia ter causado alguma cristalização de fase. No entanto, a presença de quartzo não pode ser atribuída apenas à cristalização da cinza do processo de combustão. A sua presença está relacionada com a do composto na amostra original, por meio de contaminação durante o processo de colheita do bagaço.

No difratograma da escória de alto-forno, observa-se nitidamente o halo de amorficidade, entre os ângulos de 2Θ 15-35°, característico dos materiais vítreos amorfos. Esse caráter amorfo, presente na escória, é um indicador do caráter reativo do material, fundamentalmente hidráulico.

Analizando ainda a figura 5.1, observa-se um elevado ruído de baixas intensidades, para a amostra de BFS, o que não ocorre com a análise da CBC e da CBC lavada.

O processo de lavagem da cinza ocasiona uma pequena redução no pico de cristalinidade que apresenta maior intensidade para um ângulo de $2\Theta \sim 26^\circ$, indicado pelo círculo verde (Figura 5.2), ao mesmo tempo tem-se um aumento do pico de menor, para o ângulo de $2\Theta \sim 20^\circ$, indicado pelo círculo azul, como pode ser observado na figura 30.

Figura 30 - Comparação dos difratogramas da CBC e da CBC lavada



Q – Quartzo

Fonte: Própria autora

5.1.3 Análise de distribuição granulométrica de partículas por difração a laser (ADL)

Foi possível analisar a distribuição das partículas das cinzas por meio da análise por ADL.

Para a CBC e CBC lavada, foi feito um estudo da influência do tempo de moagem na sua granulometria. As amostras foram analisadas para os seguintes tempos de moagem: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minutos. Partindo-se da suposição que as partículas apresentam formatos esféricos.

A Tabela 10 e 11 apresenta os diâmetros médios e a porcentagem das partículas que apresentam diâmetros menores que os especificados ($d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$; 10%, 50% e 90% das partículas respectivamente), para a CBC e para a CBC lavada.

Tabela 10 - Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para os diferentes tempos de moagem da CBC

Tempo de moagem	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Diâmetro médio (μm)
05 min	4,0	52,4	202,8	87,9
10 min	3,5	48,4	162,8	69,2
15 min	3,3	44,3	136,6	58,2
20 min	3,1	40,0	125,3	53,4
25 min	2,9	35,1	115,8	48,6
30 min	2,4	33,4	106,4	45,0
35 min	2,6	31,5	99,5	42,3
40 min	2,5	28,0	93,0	39,1
45 min	2,2	28,2	90,0	38,3
50 min	2,2	25,1	82,3	34,6

Fonte: Própria autora

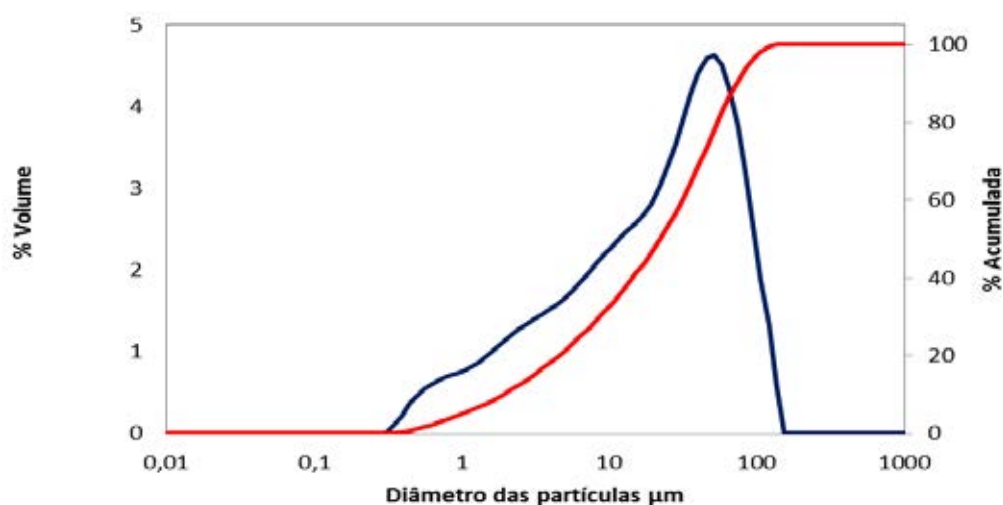
Tabela 11 - Diâmetro médio, d(0,1), d(0,5) e d(0,9) para os diferentes tempos de moagem da CBC lavada

Tempo de moagem	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Diâmetro médio (μm)
05 min	3,6	44,0	173,9	69,2
10 min	3,2	46,5	156,9	65,0
15 min	2,6	35,8	125,4	51,5
20 min	2,4	32,0	112,0	46,0
25 min	2,3	30,3	101,2	42,3
30 min	2,2	27,5	93,1	39,0
35 min	2,1	28,3	90,8	38,5
40 min	1,9	23,4	81,1	33,6
45 min	1,9	20,9	73,4	30,3
50 min	1,6	19,9	71,1	29,2

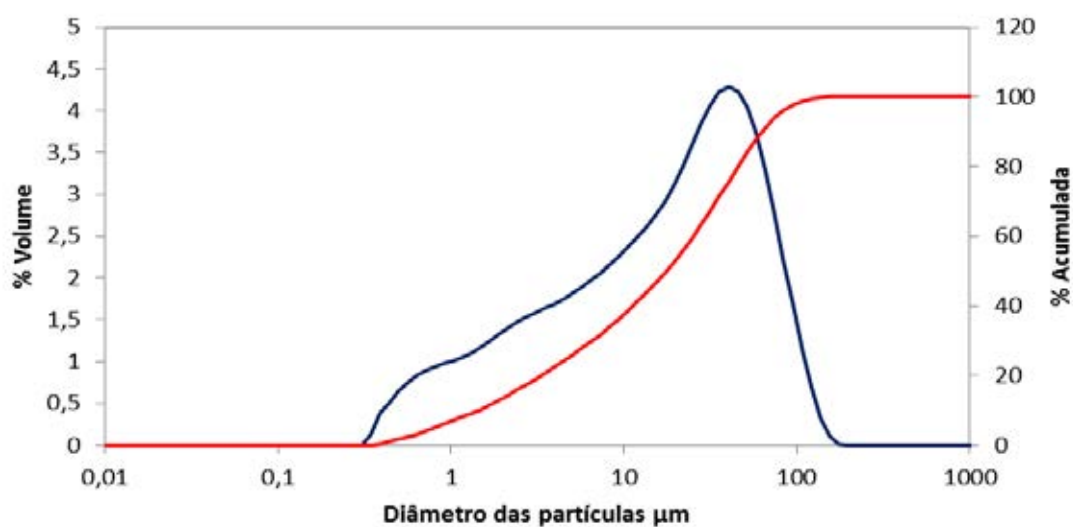
Fonte: Própria autora

Após comparação e análise dos resultados, foi verificado que os valores dos diâmetros médios a partir de 40 minutos de moagem eram muito próximos. Optou-se em trabalhar com a CBC e CBC lavada, moída por um período de 50 minutos. A curva granulométrica acumulada e discreta pode ser vista na figura 31 e 32 a seguir.

Figura 31 – Distribuição Granulométrica da CBC moída por 50 minutos



Fonte: Própria autora

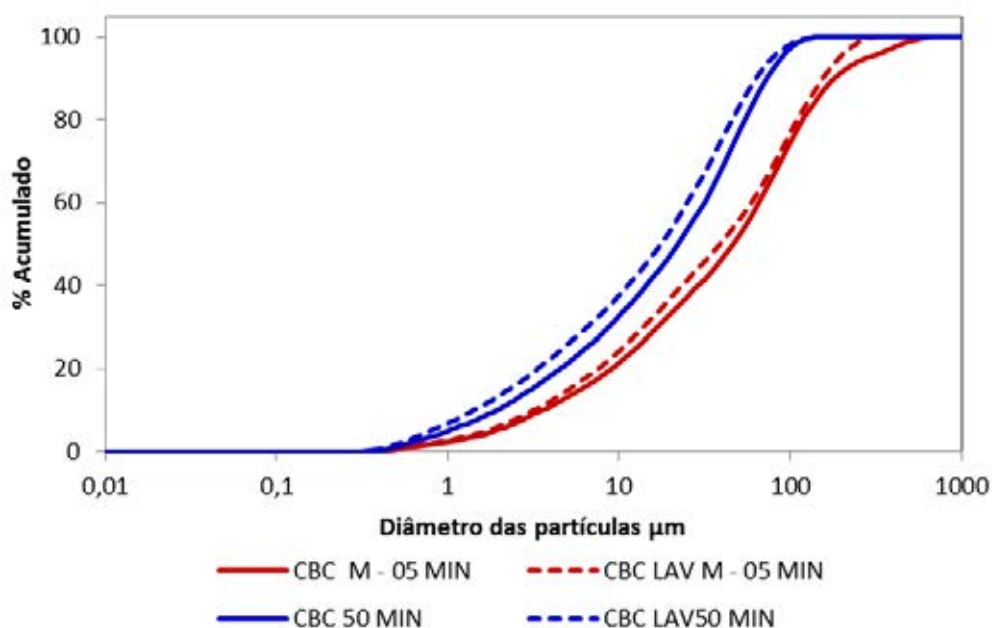
Figura 32 – Distribuição Granulométrica da CBC lavada moída por 50 minutos

Fonte: Própria autora

As cinzas analisadas apresenta uma distribuição assimétrica, sendo que 99% das partículas encontram-se no intervalo de 0,2 μm a 400 μm.

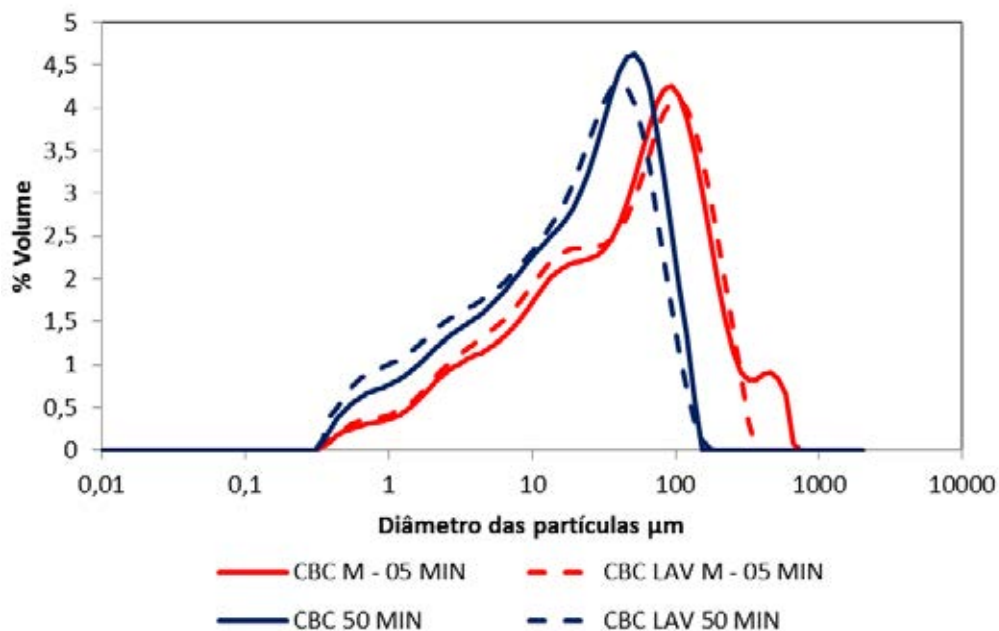
Foram selecionados alguns tempos de moagem (5 e 50 minutos) para a análise da granulometria entre a CBC e CBC lavada. As curvas discretas e acumulativas comparativas podem ser observadas nas figuras 33 e 34.

Figura 33 – Curva comparativa discreta entre as cinzas CBC e CBC lavada



Fonte: Própria autora

Figura 34 – Curva comparativa acumulativa entre as cinzas: CBC e CBC lavada

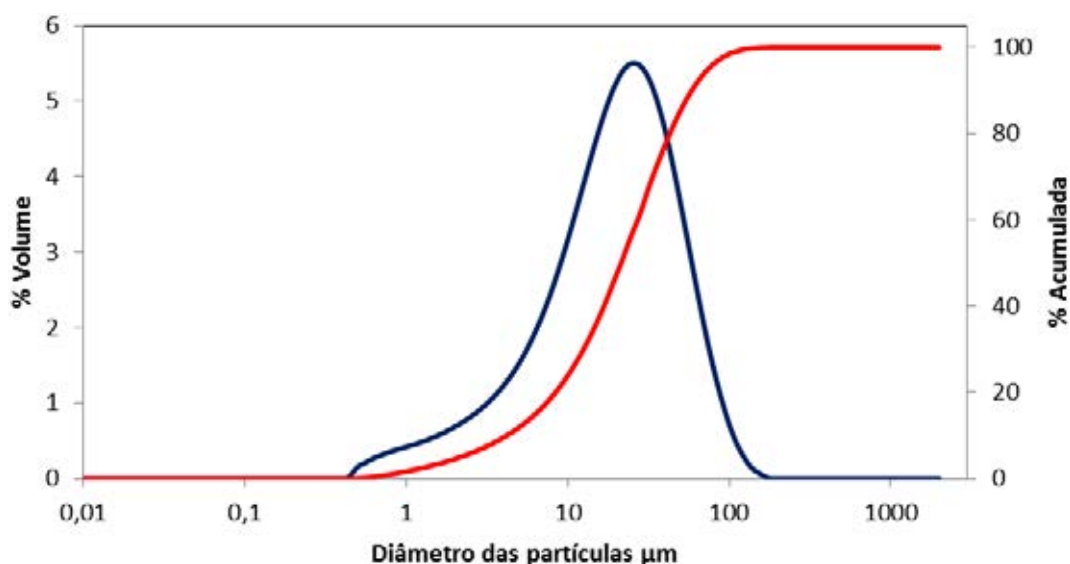


Fonte: Própria autora

Observa-se que um pequeno deslocamento para a esquerda das curvas granulométricas, referentes à CBC lavada (Figuras 5.5 e 5.6), isso ocorre devido à diminuição das partículas, essa redução foi de cerca de 20% do diâmetro aos 50 minutos de moagem. Deve-se a isso, pois no processo de lavagem conseguiu-se eliminar algumas partículas de Quartzo, presente na amostra, partículas essas que não sofreram redução de suas dimensões após o processo de moagem.

Na figura 35 pode-se observar a distribuição das partículas de BFS, mais de 99% da amostra de BFS, apresenta suas partículas nos intervalos de 0,2 μm a 100 μm .

Figura 35 – Distribuição Granulométrica da BFS



Fonte: Própria autora

A tabela 12 apresenta o valor do diâmetro médio e também as porcentagens $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$.

Tabela 12 - Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para a BFS.

$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Diâmetro médio (μm)
4,2	21,4	58,7	27,5

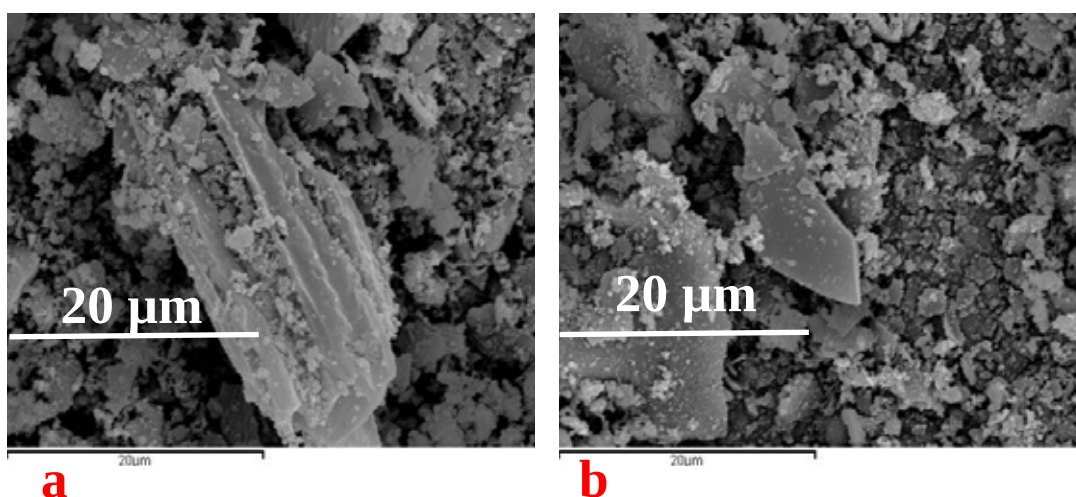
Fonte: Própria autora

Como se pode observar, a BFS apresenta um diâmetro médio de aproximadamente 27,502 μm , 90% das partículas apresentam diâmetros inferiores a 58,563 μm e 50% apresentam diâmetros inferiores a 21,426 μm .

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas de CBC está representada na figura 36.

Figura 36 – Morfologia das partículas de CBC



Fonte: Própria autora

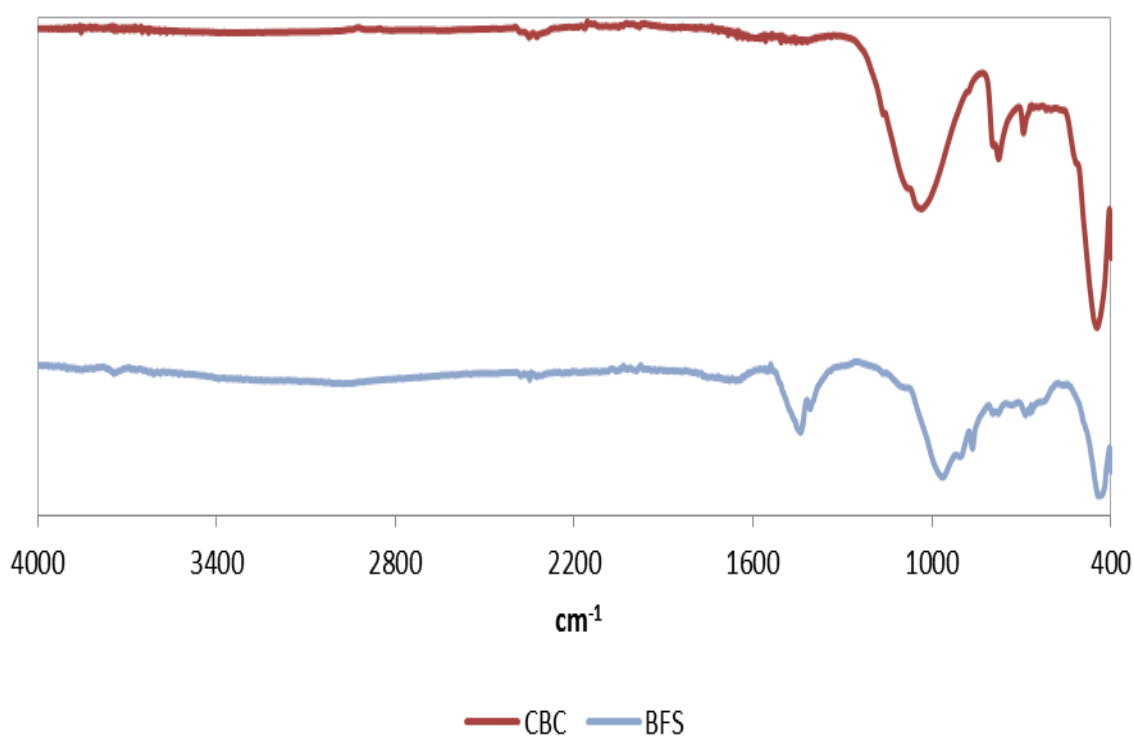
Pode-se analisar a partir das micrografias das figuras 5.8 a e b c, respectivamente para as partículas sem moer e moída 50 minutos, representadas em uma mesma escala, é visível, a diminuição das partículas e a alteração da textura das cinzas, causada pelo

processo de moagem. De modo geral as partículas apresentam formatos irregulares e superfícies ásperas.

5.1.5 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR para a CBC e BFS está representado na Figura 37.

Figura 37 – Espectro FTIR da BFS e da CBC



Fonte: Própria autora

O espectro para BFS mostrou dois picos acentuados, o primeiro centrado em 437cm^{-1} relacionado às cadeias de aluminossilicato Si (Al)-O-Si, o segundo pico centrado em 966cm^{-1} , é atribuído a vibrações de alongamento simétrico das ligações Si (Al)-O-Si, conforme Allahverdi, A. et al. (2010). Ocorre também a presença de picos menores (1442cm^{-1}) atribuídos às vibrações devido aos ânions de carbonato.

Para a CBC, o pico centrado em 1043cm^{-1} está relacionado com as vibrações assimétricas do alongamento das ligações do tipo Si (Al)-O-Si. Os picos correspondentes ao quartzo foram identificados para os espectros 773 , 696 e 439cm^{-1} . A presença de picos mais estreitos como o de banda 1043cm^{-1} , podem ser atribuídos a presença de matéria orgânica presente nas cinzas, devido provavelmente à presença de ligações do tipo C-O (SILVERSTEIN et. al., 1981).

5.1.6 Análise Termogravimétrica - TGA

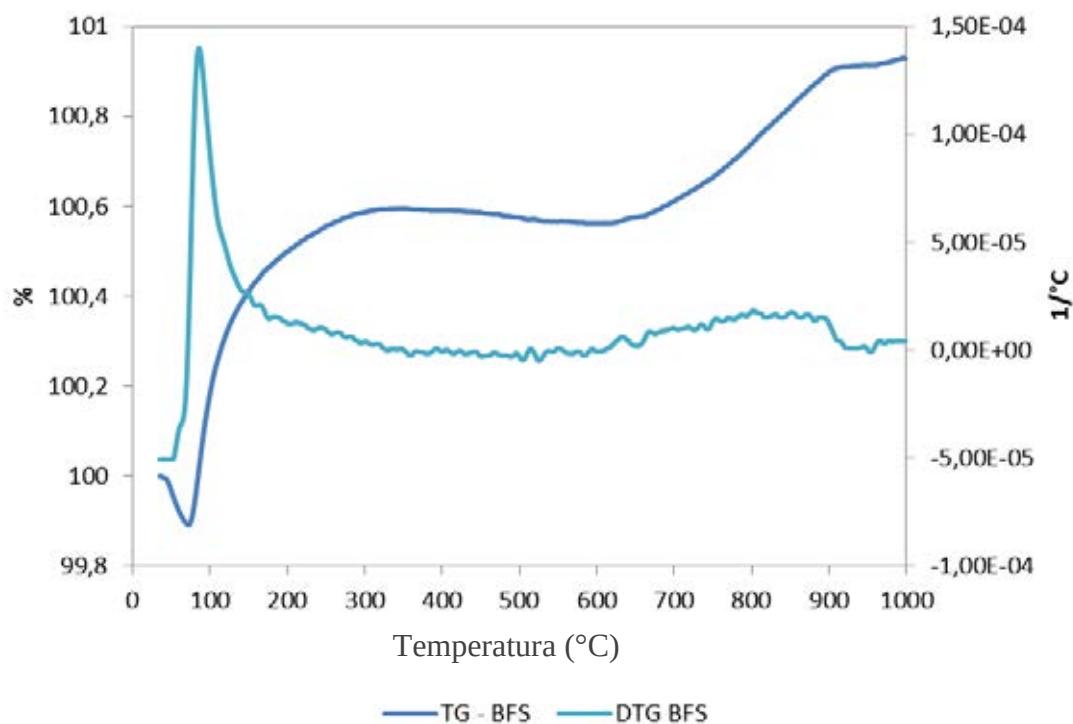
O estudo por meio da análise térmica da CBC, CBC lavada e BFS, servem para determinar a transformação e até mesmo a decomposição desses materiais, quando submetidos a altas temperaturas.

As características do ensaio estão listadas a seguir:

- a) intervalo de aquecimento de $35\text{-}1000^{\circ}\text{C}$.;
- b) velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.;
- c) atmosfera: ar (O_2+N_2).

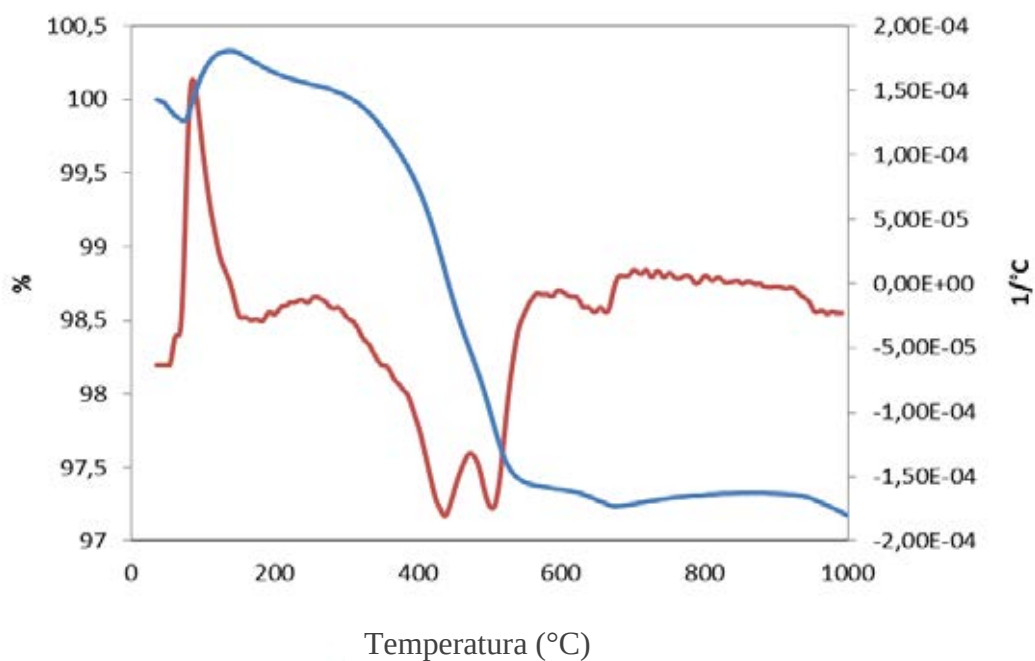
E os resultados da curva TG e DTG, podem ser visto nas figuras 38, 39 e 40.

Figura 38 – Curvas TG e DTG para a BFS

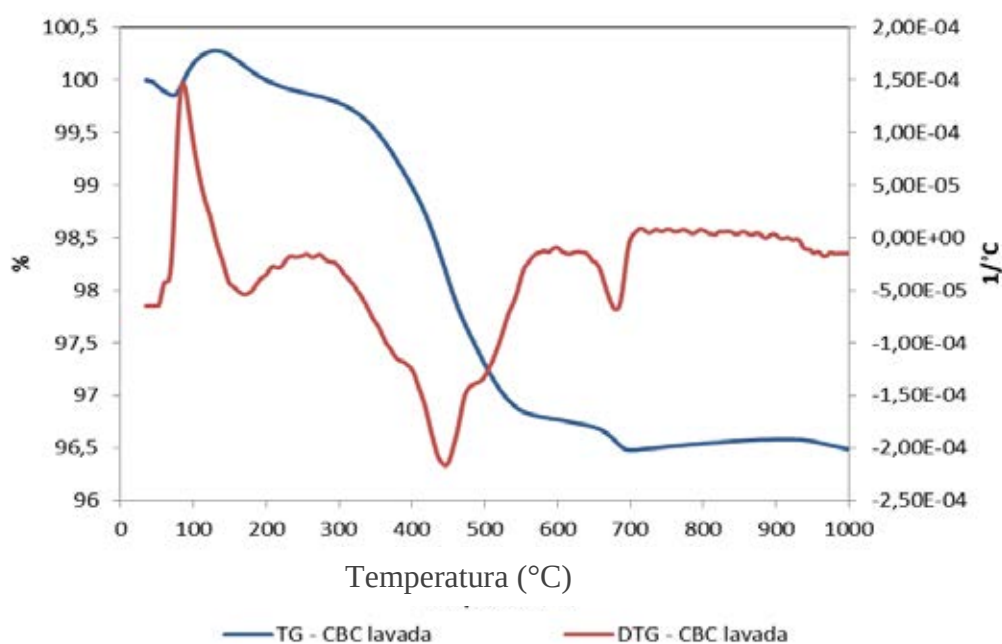


Fonte: Própria autora

Figura 39 - Curvas TG e DTG para a CBC



Fonte: Própria autora

Figura 40 – Curvas TG e DTG para a CBC lavada

Fonte: Própria autora

A tabela 13 fornece os dados da perda de massa total dos materiais.

Tabela 13 – Perda de massa total das curvas TG, para a CBC, CBC lavada e BFS

Adição Mineral	Perda de massa %
CBC	3,15
CBC lavada	3,79
BFS	-1,04

Fonte: Própria autora

Pelas figuras 5.11 e 5.12, conclui-se que para a temperatura entre 400-500°C, ocorre a oxidação da matéria orgânica e carbonatos, para a CBC e a CBC lavada. A BFS apresenta um pequeno ganho de massa, devido à oxidação do Fe^{2+} .

5.1.7 Conclusões

A partir dos resultados apresentados anteriormente pode-se concluir que:

- a) por meio do FRX, observou-se a presença de alto teor de SiO_2 (78,59%), na CBC. A BFS possui um teor de 44,47% de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, além de apresentar um caráter hidráulico devido à presença de 43,54% de CaO. A composição apresentada pelas amostras de CBC e de BFS mostra que os dois materiais são propícios a serem utilizados para a produção de materiais cimentantes, como por exemplo, na produção de aglomerantes ativados alcalinamente;
- b) o processo de lavagem tinha como principal objetivo, tentar eliminar a presença de elementos cristalino presente na cinza, de fato, o processo possibilitou uma redução do pico cristalinidade (DRX) e a redução do tamanho das partículas médias (ADL), acredita-se que esses dois fatores, foram ocasionados pela eliminação de quartzo durante o processo de lavagem;
- c) observou-se por meio do ensaio de DRX que a BFS, apresenta uma estrutura amorfa, caracterizado por um desvio para 2θ entre 15 e 35°, no entanto para a amostra de CBC, pode ser analisado que o material apresenta uma fase cristalina, caracterizado principalmente devido à presença de quartzo;
- d) os diâmetros médios da BFS e da CBC foram obtidos por meio da ADL, os valores foram respectivamente de 27,502 μm e 34,602 μm . Diâmetros esses adequados para serem utilizados como material cimentante.
- e) a morfologia da CBC foi obtida através do MEV, a CBC apresentou uma estrutura irregular e superfície áspera.

6 PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO PORTLAND E CBC

6.1 Aspectos gerais

Para a análise da atividade pozolânica das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, trabalhou-se apenas com as cinzas que não passaram pelo processo de lavagem (CBC).

6.2 Dosagens das argamassas de cimento Portland

6.2.1 Dosagens das argamassas de cimento Portland e CBC

Sabe-se que a porcentagem ótima de adição está ligada diretamente aos comportamentos mecânicos das matrizes. Para o estudo da influência da porcentagem de CBC nas propriedades mecânicas, moldaram-se argamassas a base de cimento Portland, com porcentagens de CBC variando de 0% a 30% de substituição. Na tabela 14 a seguir podem-se observar os traços estudados.

Tabela 14 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e CBC

Mistura	Água/aglomerante	Agregado/aglomerante	CBC (%)
Argamassa-00%	0,5	2,5	0
Argamassa-CBC10%	0,5	2,5	10
Argamassa-CBC15%	0,5	2,5	15
Argamassa-CBC20%	0,5	2,5	20
Argamassa-CBC30%	0,5	2,5	30

Fonte: Própria autora

Todos os traços estudados possuem a mesma relação água/aglomerante e relação agregado/aglomerante, e passaram pelo processo de cura úmida.

Atentou-se em manter a mesma relação água/cimento e a não utilização de aditivos superplastificante, que poderia proporcionar uma redução da quantidade da água utilizada, principalmente na Argamassa-00%, visto que a investigação pretende analisar efetividade da CBC, na produção de aglomerantes, e a alteração da relação água/aglomerante e o uso de aditivo poderia comprometer essa análise.

6.2.2 Dosagens das argamassas de cimento Portland e outras pozolanas

Para os traços apresentados neste item, trabalhou substituindo parcialmente o cimento Portland por adições minerais nas porcentagens de 0 a 30%, para os casos da CCA e MK, e para os traços com adição de SA, trabalhou-se substituindo apenas 10 e 15%. Todos os traços de argamassas mostrados nas tabelas anteriores apresentaram uma relação água/ material cimentante de 0,5 e relação agregado/ material cimentante de 2,5. Observa-se que, como a sílica ativa apresenta uma maior superfície específica em relação às demais adições, não se conseguiu trabalhar com teores de sílica ativa superiores a 15%, visto que, para as misturas com porcentagens de sílica ativa superiores a 15% demandavam uma quantidade maior de água e a proposta do trabalho, foi manter a mesma relação

água/aglomerante, sendo possível assim analisar apenas um parâmetro: a variação da adição mineral.

Objetivando comparar o potencial comportamento de um material novo (CBC), com materiais alternativos, mas de uso corrente.

As dosagens dessas argamassas podem ser vistas na tabela 15, 16 e 17 a seguir.

Tabela 15 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e CCA

Mistura	Água/aglomerante	Agregado/ aglomerante	CCA (%)
Argamassa-CCA10%	0,5	2,5	10
Argamassa-CCA15%	0,5	2,5	15
Argamassa-CCA20%	0,5	2,5	20
Argamassa-CCA30%	0,5	2,5	30

Fonte: Própria autora

Tabela 16 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e MK

Mistura	Água/aglomerante	Agregado/ aglomerante	CCA (%)	MK (%)	SA (%)
Argamassa-MK10%	0,5	2,5	0	10	0
Argamassa-MK15%	0,5	2,5	0	15	0
Argamassa-MK20%	0,5	2,5	0	20	0
Argamassa-MK30%	0,5	2,5	0	30	0

Fonte: Própria autora

Tabela 17 - Dosagens de argamassas com cimento Portland e SA

Mistura	Água/aglomerante	Agregado/ aglomerante	CCA (%)	MK (%)	SA (%)
Argamassa-SA10%	0,5	2,5	0	0	10
Argamassa-SA15%	0,5	2,5	0	0	15

Fonte: Própria autora

6.3 Propriedade dos aglomerantes no estado fresco

6.3.1 Consistência das argamassas de cimento Portland e CBC

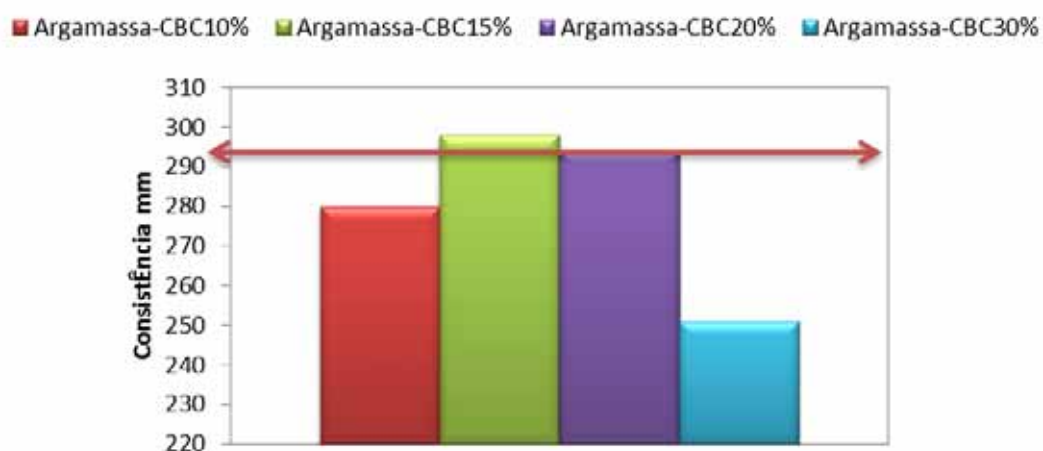
Para a análise das argamassas no estado fresco, foi realizado o ensaio de consistência, segundo os procedimentos descritos na NBR 13276/2005.

A influência que a substituição de cimento por CBC provoca nas argamassas, no estado fresco, pode ser analisada por meio dos ensaios de consistência, como mostra a tabela 18 e figura 41.

Tabela 18 - Ensaio de consistência

Mistura	Consistência mm		
Argamassa-CBC00%	294	±	0,4
Argamassa-CBC10%	280	±	0,4
Argamassa-CBC15%	298	±	0,2
Argamassa-CBC20%	294	±	0,2
Argamassa-CBC30%	251	±	0,8

Fonte: Própria autora

Figura 41 - Consistência das argamassas com cimento Portland e CBC

Fonte: Própria autora

A seta em vermelho, na figura 6.1, indica o índice de consistência para o traço controle, ou seja, adição de CBC (Argamassa-CBC00%), analisando a figura, consistência das argamassas de cimento Portland com substituição de CBC se equipara e/ou supera a consistência da mistura sem adição de CBC. A substituição parcial do cimento por CBC, nas porcentagens de 15% e 20%, foram os que apresentaram melhores trabalhabilidade, indicando que para essas porcentagens de substituição tem-se um melhor empacotamento a mistura.

6.3.2 Consistência das argamassas de cimento Portland e outras pozolanas

A consistência das argamassas com substituição parcial de cimento Portland por CCA, SA e MK, conforme pode ser observado nas tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19 – Consistência CCA

Mistura	Consistência mm		
Argamassa-CBC00%	294	±	0,4
Argamassa-CCA10%	266	±	0,2
Argamassa-CCA15%	279	±	0,1
Argamassa-CCA20%	218	±	0,2
Argamassa-CCA30%	251	±	0,1

Fonte: Própria autora

Tabela 20 – Consistência MK

Mistura	Consistência mm		
Argamassa-CBC00%	294	±	0,4
Argamassa-MK10%	265	±	0,4
Argamassa-MK15%	250	±	0,5
Argamassa-MK20%	251	±	0,1
Argamassa-MK30%	218	±	0,5

Fonte: Própria autora

Tabela 21 – Consistência SA

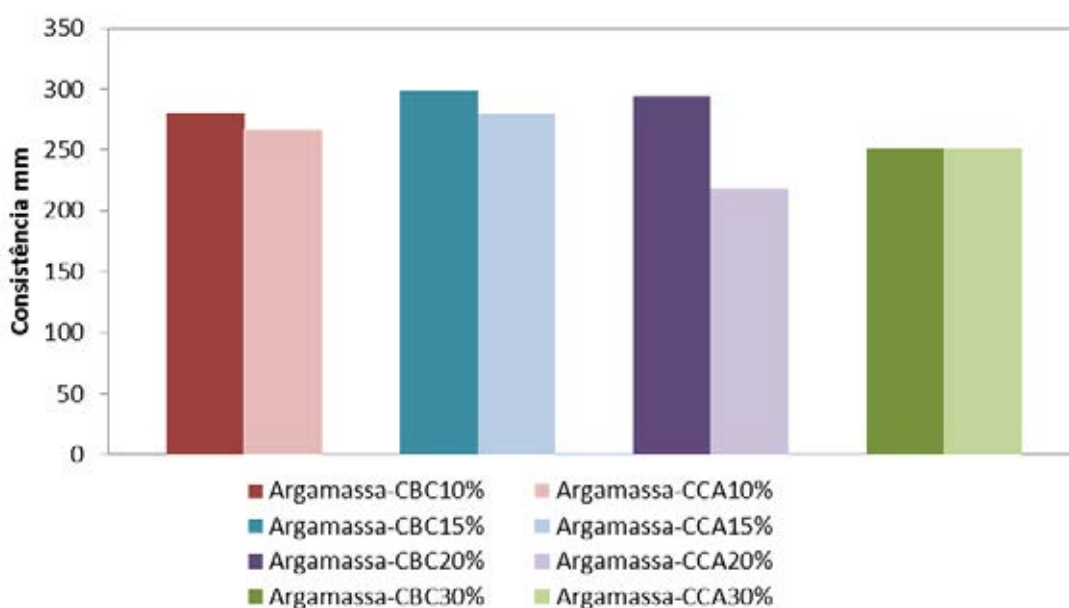
Mistura	Consistência mm		
Argamassa-CBC00%	294	±	0,4
Argamassa-SA10%	251	±	0,1
Argamassa-SA15%	251	±	0,1

Fonte: Própria autora

6.3.3 Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e CCA, MK e SA.

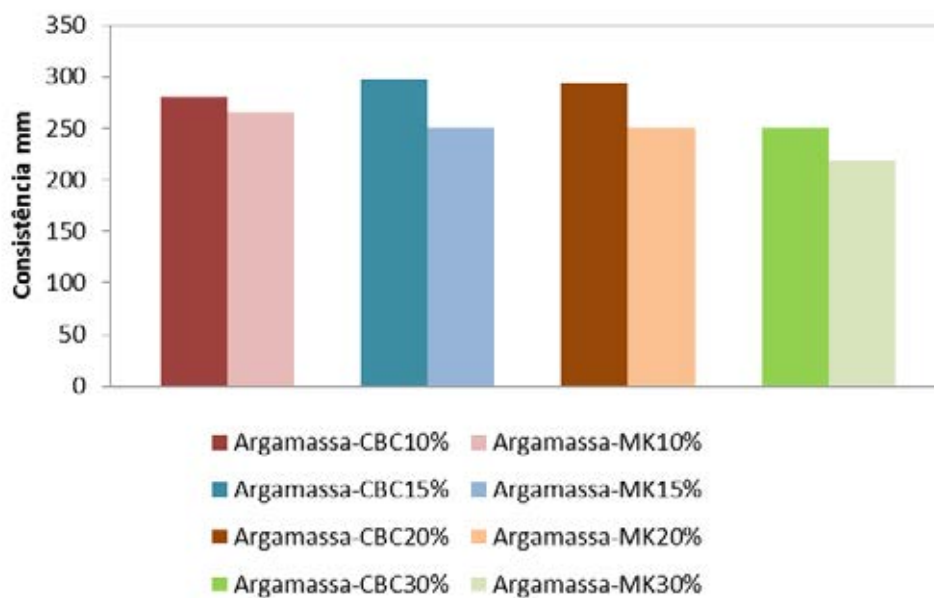
As figuras 42, 43 e 44, apresentam gráficos comparativos dos índices de consistência de argamassas com CBC com as demais adições minerais utilizadas na pesquisa.

Figura 42 – Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e CCA



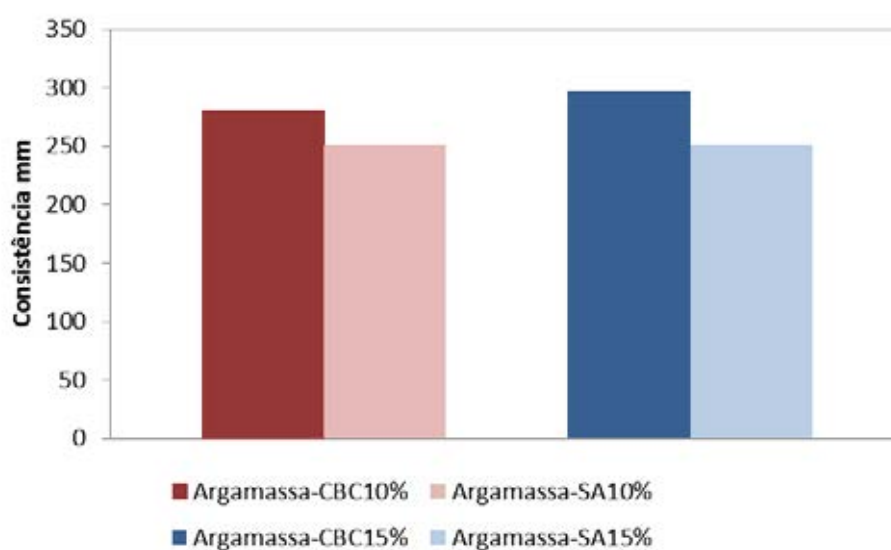
Fonte: Própria autora

Figura 43 - Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e MK



Fonte: Própria autora

Figura 44 - Comparação da consistência das argamassas de cimento Portland e CBC com as argamassas de cimento Portland e SA



Fonte: Própria autora

A trabalhabilidade das argamassas com substituição parcial de cimento Portland por CBC, apresentaram uma melhora nos resultados, quando se compara com os valores de consistência para as seguintes adições: CCA, SA e MK, conforme pode ser observado nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4.

A CCA e a CBC, apresentaram consistência parecidas para os teores de adição de 10, 15 e 30%. A trabalhabilidade das argamassas com SA e MK, forma prejudicada devido à quantidade de água presente na mistura, por serem materiais mais finos, pedem uma relação água/aglomerante maior.

6.4 Propriedades Mecânicas

Os corpos de provas que continham em sua mistura CBC foram submetidos a ensaios de resistência à compressão, nas idades de 3, 7, 28, 56 e 90 dias, para as demais misturas trabalhou-se com os dados nas idades de 3 e 56 dias.

A partir dos valores de resistência à compressão, determinaram-se o índice de atividade resistente (IAR) e a porcentagem do ganho de resistência (SG).

6.4.1 Resistência à compressão dos aglomerantes de cimento Portland e CBC

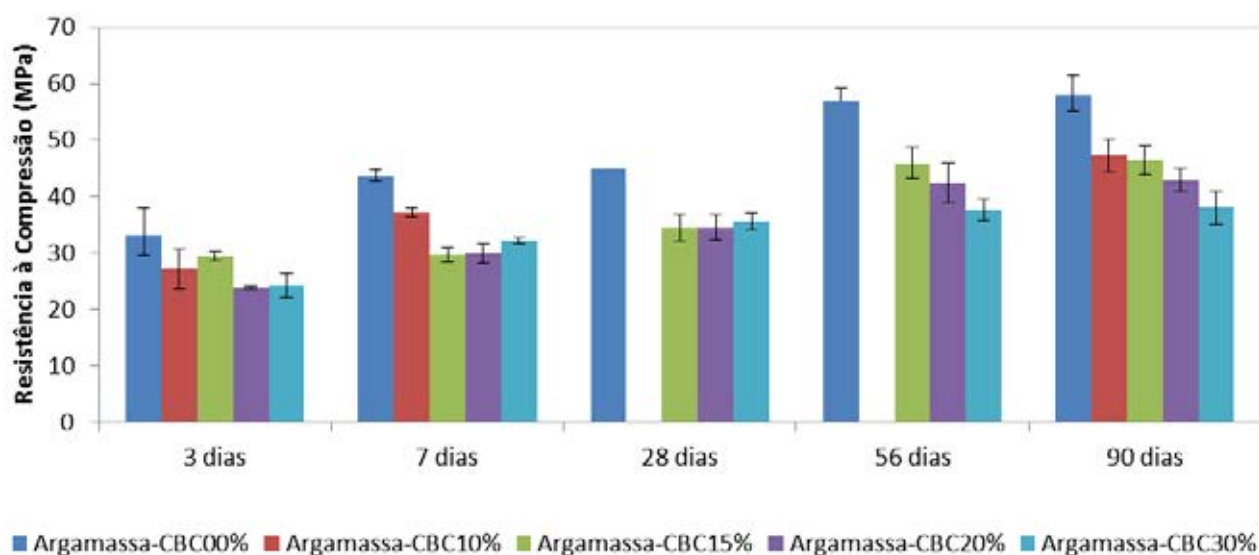
Os valores de resistências à compressão dos corpos de provas ensaiados estão na tabela 22 e figura 45.

Tabela 22 - Propriedades mecânicas de argamassas com diferentes teores de CBC

Mistura	Resistência à compressão (MPa)									
	3 dias		7 dias		28 dias		56 dias		90 dias	
Argamassa-CBC00%	33,1	± 4,9	43,7	± 1,2	45,0		56,9	± 2,4	58,0	± 3,4
Argamassa-CBC10%	27,2	± 3,5	37,3	± 0,8					47,2	± 2,9
Argamassa-CBC15%	29,5	± 0,7	29,7	± 1,3	34,6	± 2,4	46,0	± 2,7	46,5	± 2,5
Argamassa-CBC20%	23,9	± 0,3	30,0	± 1,7	34,6	± 2,3	42,4	± 3,5	43,0	± 2,0
Argamassa-CBC30%	24,3	± 2,2	32,2	± 0,5	35,7	± 1,5	37,7	± 1,9	38,1	± 3,0

Fonte: Própria autora

Figura 45 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC



Fonte: Própria autora

Analisando a tabela e figura anteriores, é possível observar que as resistências das argamassas com CBC são menores que o do controle. Até a idade de cura de 28 dias, as argamassas com 15%, 20% e 30%, apresentam valores de resistências próximos. A ação da CBC, analisando o gráfico foi mais efetiva nas idades finais de cura. Nota-se que considerando apenas a resistência mecânica as porcentagens de 10% e 15% de CBC, apresentam os melhores resultados.

6.4.2 Resistência à compressão dos aglomerantes de cimento Portland e outras adições minerais

A tabela 23, a seguir fornece os valores de resistência à compressão para a substituição de cimento Portland por adições minerais comerciais ou de uso corrente.

Tabela 23 - Propriedades mecânicas de argamassas com diferentes teores de CCA, MK e SA

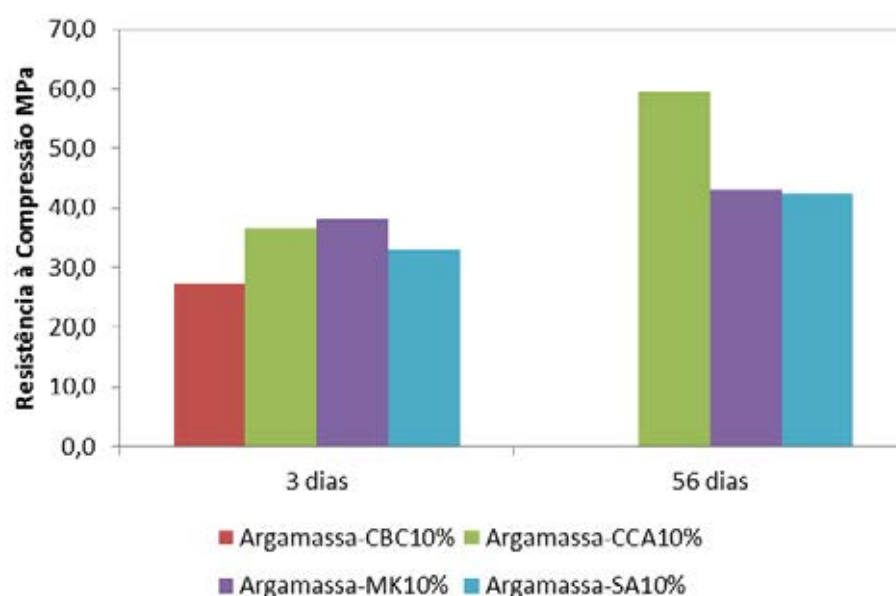
Mistura	Resistência à compressão (MPa)					
	3 dias			56 dias		
Argamassa-CCA10%	36,5	±	3,0	59,5	±	5,8
Argamassa-CCA15%	33,1	±	3,6	53,6	±	1,1
Argamassa-CCA20%	27,8	±	1,2	43,5	±	3,7
Argamassa-CCA30%	20,2	±	1,8	36,1	±	1,6
Argamassa-MK10%	38,1	±	1,7	43	±	1,7
Argamassa-MK15%	35,8	±	0,9	43,1	±	3,3
Argamassa-MK20%	39,9	±	2,1	39,9	±	1,2
Argamassa-MK30%	35	±	2,1	44,8	±	1,8
Argamassa-SA10%	32,9	±	2,0	42,3	±	2,4
Argamassa-SA15%	15,6	±	2,0	34,9	±	1,0

Fonte: Própria autora

6.4.3 Comparação das resistências mecânicas das argamassas de cimento Portland

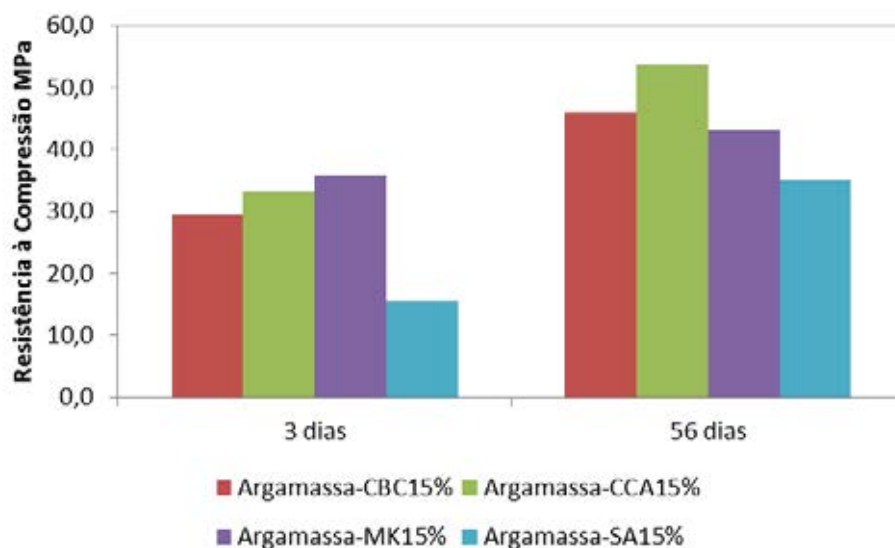
Os dados comparativos das resistências mecânicas das argamassas com CBC, CCA, MK e SA, foram analisadas a partir da figura 46, 47, 48 e 49.

Figura 46 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 10%



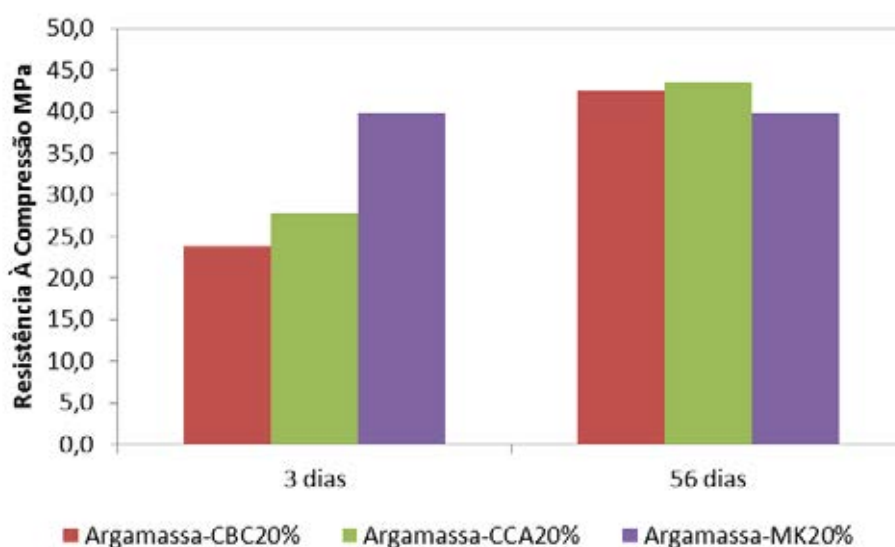
Fonte: Própria autora

Figura 47 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 15%



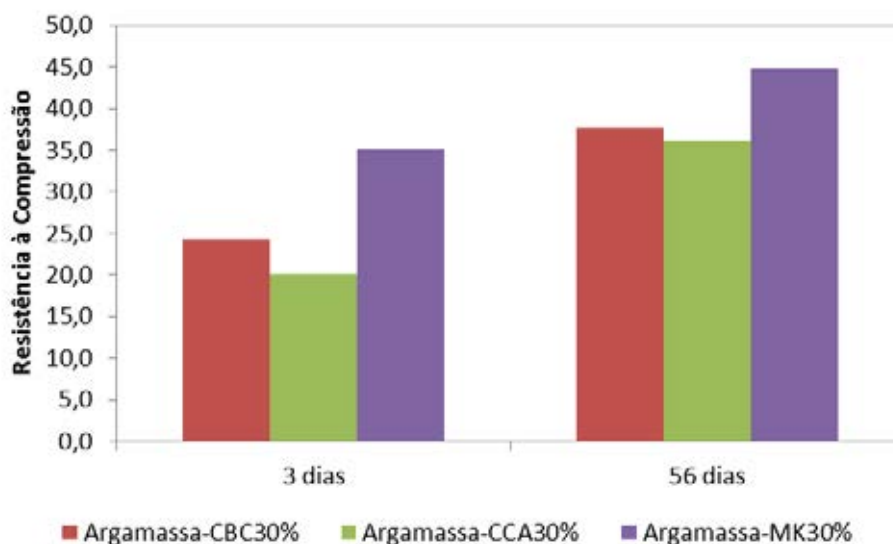
Fonte: Própria autora

Figura 48 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 20%



Fonte: Própria autora

Figura 49 - Resistência à compressão para argamassas com substituição de cimento por CBC, CCA, MK e SA, na proporção de 30%



Fonte: Própria autora

Os aglomerantes produzidos a partir de CCA foram os que apresentarem melhores desempenhos, isso se deve principalmente a composição química e o tamanho das partículas da cinza. As argamassas que continha em uma composição, 10%, 15% e 20% de CBC, apresentaram resistência à compressão similar ao metacaulim. Por meio da figura 8, observa-se que a utilização de 20% de CBC, nas argamassas de cimento Portland, leva a matriz a ter um comportamento similar a CCA, adição essa mais eficaz do ponto de vista mecânico.

O comportamento mecânico das adições comerciais em relação à CBC pode ser observado no item 6.4.3.1.

6.4.3.1 Índice de Atividade Resistente - IAR

A comparação das resistências mecânicas das argamassas com diferentes materiais pozolânicos pode ser feita de acordo com o índice de Atividade Resistente (IAR). O IAR é dado pela seguinte equação 1:

$$IAR = \frac{R_{\text{adição mineral}}}{R_{\text{controle}}} \quad (1)$$

Onde:

$R_{\text{adição mineral}}$ - Resistência à compressão da argamassa com adição mineral

R_{controle} - Resistência a compressão adotada como controle

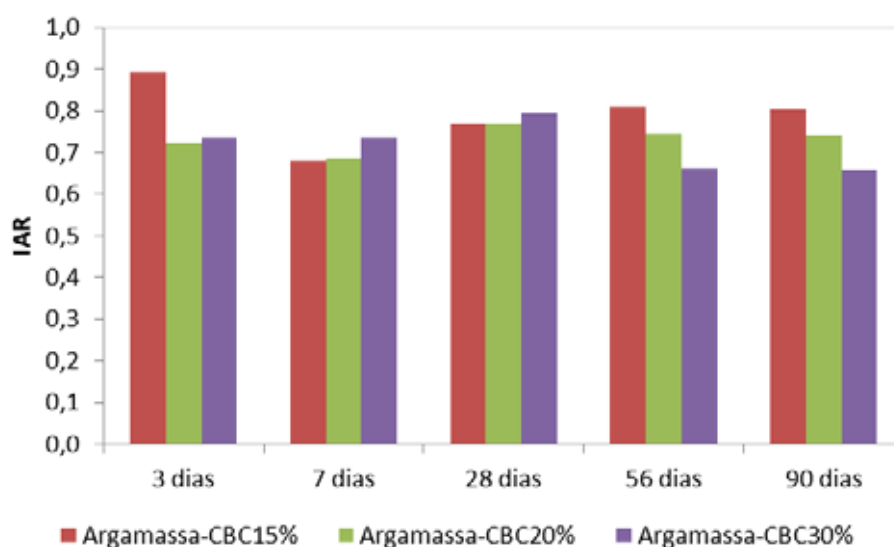
Este índice fornece a relação entre as resistências das argamassas com adições minerais e a argamassa controle. Quanto maior o valor do IAR, maior é a reatividade da adição mineral.

No item 6.4.3.1.1 será apresentado o IAR, das argamassas com CBC, tendo como controle argamassa de cimento Portland sem adição mineral. E no item 6.4.3.1.2, é apresentado o IAR, das demais adições minerais (CCA, MK, SA), tendo essas como controle as argamassas de CBC.

6.4.3.1.1 Índice de Atividade Resistente para a CBC

A figura 50 apresenta os valores de IAR, a partir dos resultados de resistência à compressão, para as diferentes idades de cura, das argamassas com CBC, em relação ao controle sem adição.

Figura 50 - Índice de atividade resistente para argamassas com diversos teores de CBC



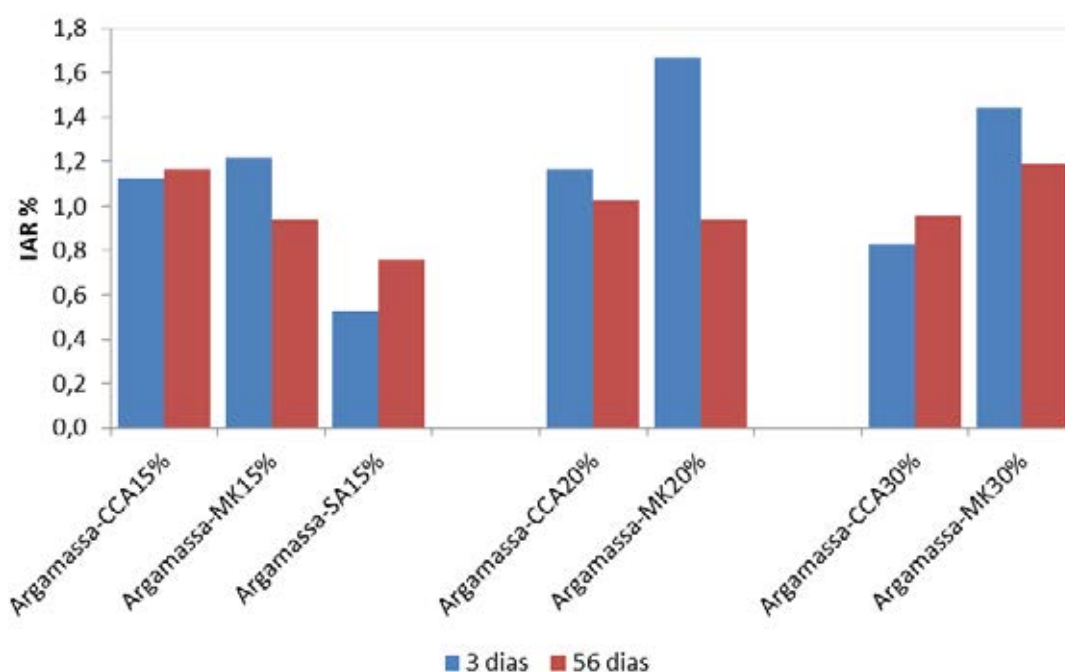
Fonte: Própria autora

Segundo a UNE 196-1, quando se trabalha com substituição do cimento Portland, por um material pozzolânico na proporção de 25%, o IAR, aos 28 dias deve ser superior a 0,75 e aos 90 dias superior 0,85. No caso estudado, trabalhou com substituições próximas de 25% (10, 15, 20 e 30%), e aos 28 dias todas as misturas estudadas estão dentro da norma com o IAR, superior a 0,75, e aos 90 dias o IAR máximo é de 0,86, se aproximando a referência da norma, para argamassas com 15% de CBC, para as porcentagens de 20 e 30% de CBC, os valores de IAR, são baixos.

6.4.3.1.2 Índice de Atividade Resistente das demais pozolanas

A figura 51 apresenta os valores de IAR, a partir dos resultados de resistência à compressão, para as diferentes idades de cura, das argamassas com CCA, MK, SA, em relação à argamassa com CBC.

Figura 51 - Índice de atividade resistente para argamassas com diversos teores de CCA, MK e SA, em relação às argamassas com CBC



Fonte: Própria autora

Observa-se que a adição de CBC, na composição das argamassas apresentou melhor desempenho em relação à sílica ativa, para a proporção de 15%. Para as proporções de substituição de 15% e 20%, o uso da CBC, em relação ao metacaulim, mostrou ser melhor, principalmente para longo prazo (56 dias). O IAR, para a CCA, mostrou que o para as proporções de 20% e 30% a CCA, apresenta comportamento similar e até mesmo inferior a CBC.

6.4.4 Ganho de resistência (SG)

Outra forma de analisar a ação da CBC incorporada nas argamassas de cimento Portland, é por meio do percentual do ganho de resistência (SG), sendo que esse parâmetro leva em consideração a proporção de cimento nas misturas. O SG é dado pela seguinte equação 2:

$$SG = \left(\frac{|Rc\ poz - (Rc\ controle * cem\ \%)|}{Rc\ controle * cem\ \%} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

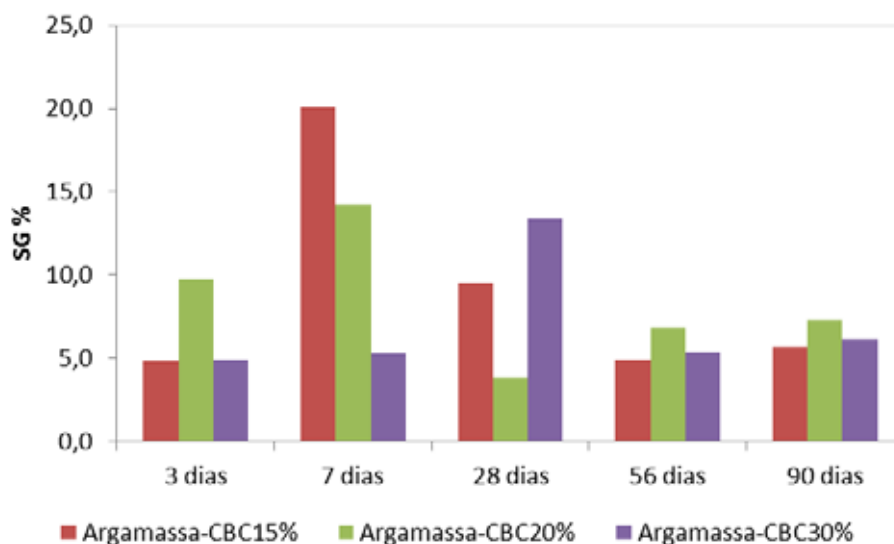
Rc poz - é a resistência à compressão de argamassa com CBC

Rc controle - é a resistência à compressão da argamassa controle

cem% - é a proporção de cimento na argamassa com CBC

A Figura 52 apresenta os valores para o ganho de resistência das argamassas com diferentes proporções de CBC.

Figura 52 – Porcentagem do ganho de resistência para argamassas com diferentes proporções de CBC



Fonte: Própria autora

Todas as argamassas apresentaram ganho de resistência, nas quais as argamassas com 15% e 20% de CBC na mistura apresentaram um ganho de resistência acentuado aos 7 dias. Para 30% de CBC, o aumento de resistência devido ao uso da adição se deu aos 28 dias.:

6.5 Conclusões em relação às propriedades mecânicas

Conclui-se que:

- a substituição de cimento Portland, por CBC, nas argamassas, proporciona uma melhora na consistência, para os traços estudados;

- b) as argamassas com CBC apresentam comportamento similares as com metacaulim;
- c) ao utilizar a proporção de 20% de CBC, conseguiu-se que o comportamento do aglomerante igualasse ao aglomerante de mesmo traço, no entanto com CCA, na mistura;
- d) observa-se que a cinza de bagaço de cana-de-açúcar é uma matéria-prima menos reativa em relação às demais adições.

7 O COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL DE MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND E CAL COM CBC

7.1 Aspectos Gerais

Para analisar a viabilidade do uso da CBC, estudou-se a atividade pozolânica, observando os produtos de hidratação formados derivados da reação entre a cinza e o hidróxido de cálcio.

Foram analisadas as pastas de cimento Portland com CBC e pastas de cal hidratada e CBC, curada a 20°C e a 40° C.

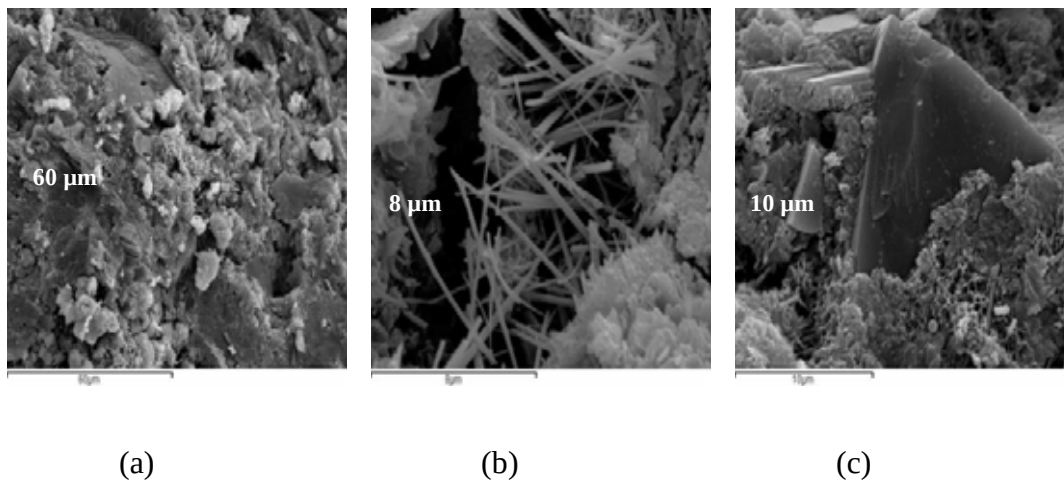
As amostras foram caracterizadas a partir de ensaios de MEV, FTIR e TG.

7.2 Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

7.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura para pasta de cimento Portland e Cinza de bagaço de cana-de-açúcar

A seguir estão representadas as micrografias (Figura 53) de uma pasta de cimento com 33% de CBC na composição e uma relação água cimento de 0,5.

Figura 53 - Produtos de hidratação de pastas de cimento com 33% CBC com 28 dias de cura



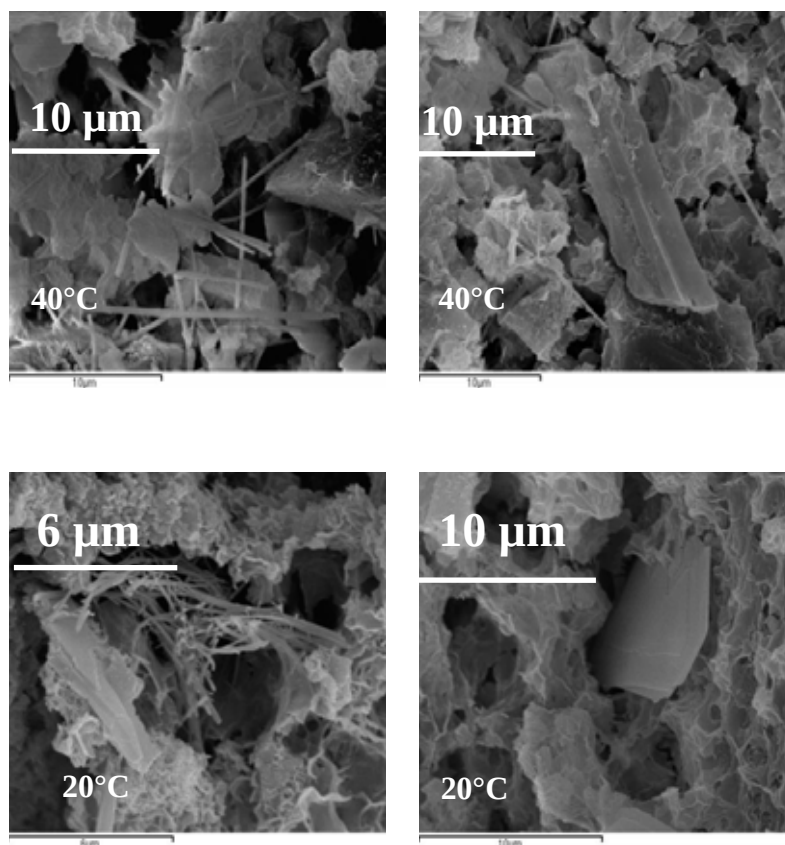
Fonte: Própria autora

Os produtos de hidratação formados podem ser observados na figura 53 (a). Observa-se a presença de C-S-H e também de etringita, na figura 53 (b). As fotos ainda mostra a presença de partículas de quartzo da CBC, que não passou pelo processo de reação de hidratação e está recoberta por produtos de hidratação (Figura 53 (c)). É visível a presença de Portlandita (placas), correspondente ao hidróxido cálcico, que não sofreu reação e laminas de hidróxido de cálcio (Figura 53 (c)). A pasta com CBC apresenta ainda uma estrutura compacta.

7.2.2 Microscopia eletrônica de Varredura para pasta de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e Cinza de bagaço de cana-de-açúcar

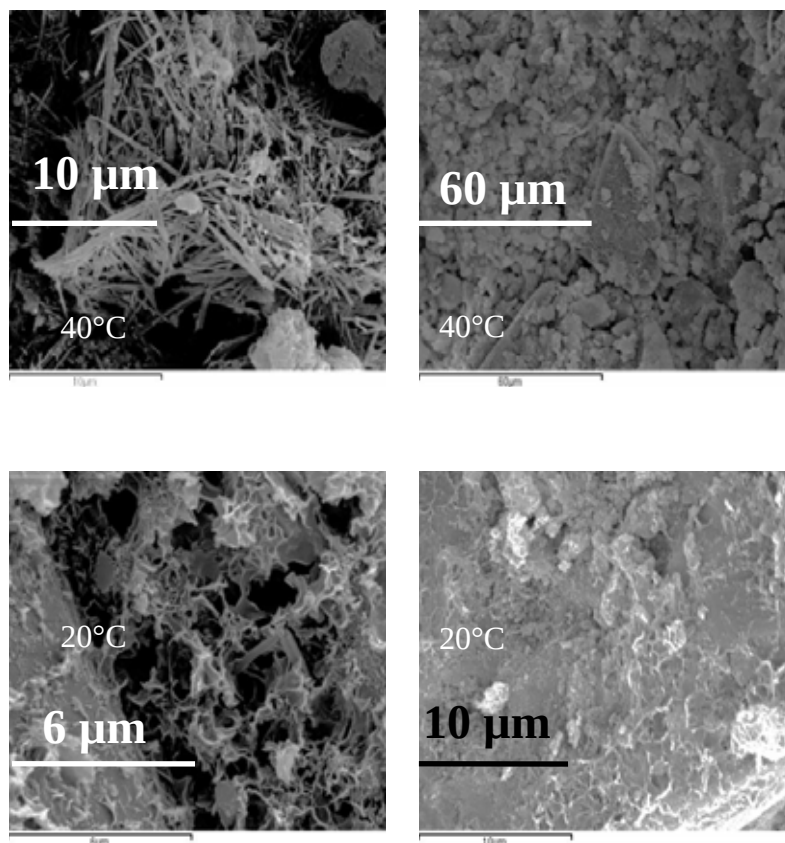
A seguir estão representadas as micrografias de pastas de cal com CBC (Figuras 54 e 55) de traço 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 7 CBC: 8 água, aos 91 dias. Podem-se observar os produtos de hidratação.

Figura 54 - Produtos de hidratação da pasta de cal com CBC (3 Ca (OH)₂: 7 CBC: 8 água) curada a 20°C e a 40°C.



Fonte: Própria autora

Figura 55 - Produtos de hidratação da pasta de cal com 33% CBC lavada curada a 20°C e a 40°C.



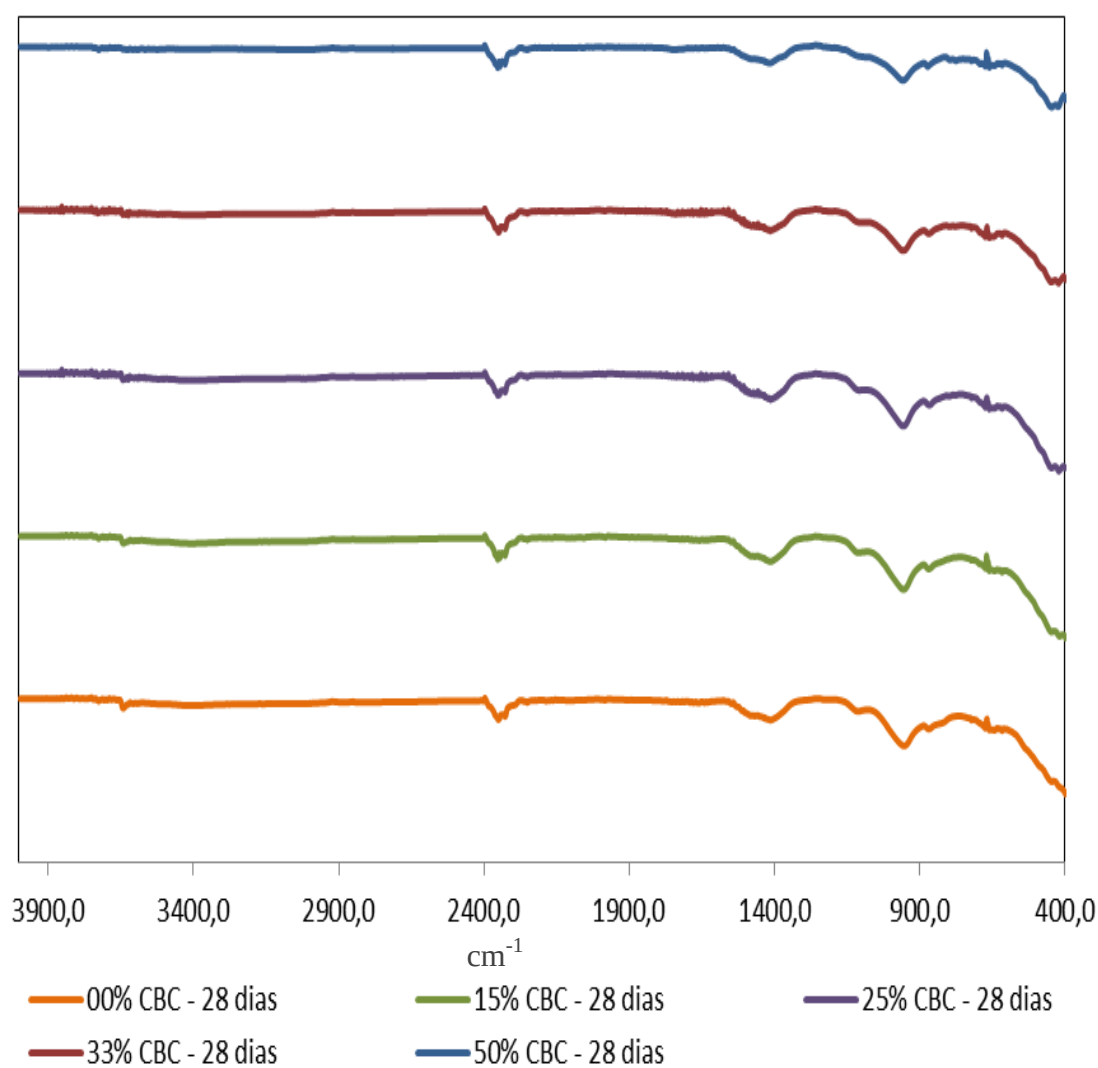
Fonte: Própria autora

A matriz formada pela reação entre Ca(OH)_2 e CBC, apresenta-se forma irregular, característico de produtos amorfos, como produto de hidratação tem-se a presença de silicato cálcico hidratado. E ainda as pastas apresentam partículas de quartzo proveniente da CBC, que não reaciona. Para a pasta curada a 40° C, ocorre a presença de uma maior quantidade de produtos de hidratação, devido a aceleração das reações , devido ao aumento da temperatura.

7.3 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier - FTIR

A figura 56, apresenta o FTIR das pastas de cimento Portland e CBC.

Figura 56 – FTIR para pastas de cimento Portland e CBC, nas proporções de 0%, 15%, 25%, 33% e 50% aos 28 dias

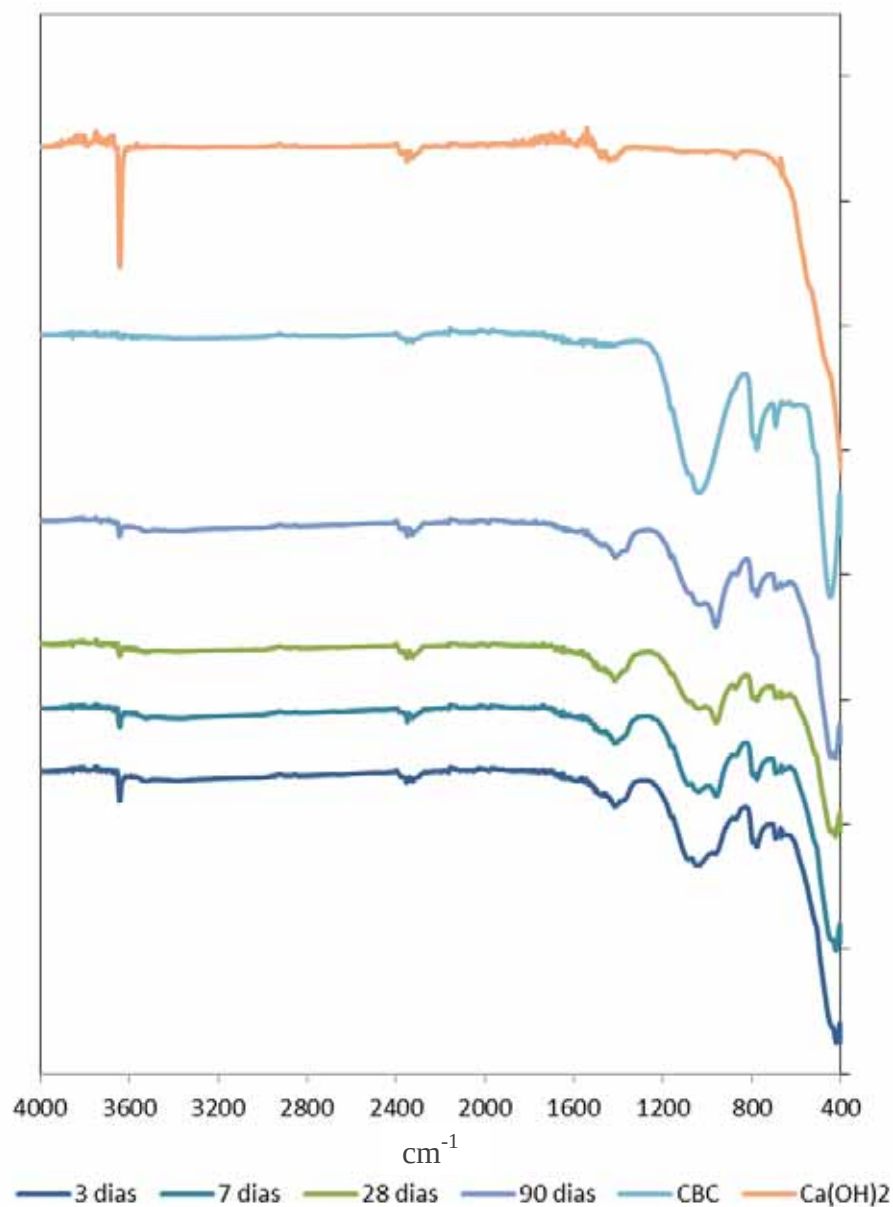


Fonte: Própria autora

Analisando o FTIR (Figura 56), observa-se um pico na banda de 3648 cm^{-1} , característico da presença de Portlandita. Quanto maior a proporção de CBC nas misturas ocorre à diminuição do pico de 3648 cm^{-1} .

A figura 57 apresenta o FTIR das pastas de cal hidratada e CBC.

Figura 57– FTIR para pastas de cal e 30% de CBC curado a temperatura de 20°C, aos 3, 7, 28 e 90 dias



Fonte: Própria autora

Todos os produtos formados nas misturas com CBC, e Ca (OH)₂, são derivados a reação pozolânica. Ocorre a redução dos picos ao longo do tempo. Os picos centrados na

faixa de 800-1200 cm^{-1} é devido aos produtos de hidratação, devido à modificação da sílica tetraedro, que rompe os enlaces para sofrer reações químicas com Ca^{2+} , por dissolução e formação de cadeias.

7.4 Análise Termogravimétrica - TGA

7.4.1 Cimento Portland

Para avaliar a fixação de cal, nas pastas de cimento e CBC, trabalhou-se com substituição parcial do cimento Portland, por CBC, nas proporções de 0, 15, 33 e 50%, para uma relação água/aglomerante de 0,5. A pasta sem adição foi utilizada como controle, para determinar a porcentagem de Portlandita liberada na pasta de cimento. As pastas foram estudadas para idade de 90 dias de cura.

Para o cálculo da fixação de cal, nas pastas de cimento, foi utilizada a seguinte equação 3:

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{(\%C \times CH_{controle}) - CH_{Poz}}{(\%C \times CH_{controle})} \quad (3)$$

Onde:

$\%Ca(OH)_2$ - % de fixação de cal

$\%C$ - proporção de cimento presente nas pastas

$CH_{Controle}$ - quantidade de CH, na pasta controle.

$CH_{Pozolana}$ - quantidade de CH, na pasta com CBC.

A tabela 24 apresenta os valores de perda total de massa e a perda de massa devido à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente nas misturas (H), para a idade de 90 dias.

A tabela 25 apresenta a fixação de cal e o teor de água combinada (formação de hidratos), para as misturas.

Tabela 24 - Valores de perda total de massa (%) e a perda de massa devido à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (H) aos 90 dias

% CBC	Perda Total %	H
15	19,0	2,4
25	17,9	1,9
33	16,3	1,6
50	13,4	0,9

Fonte: Própria autora

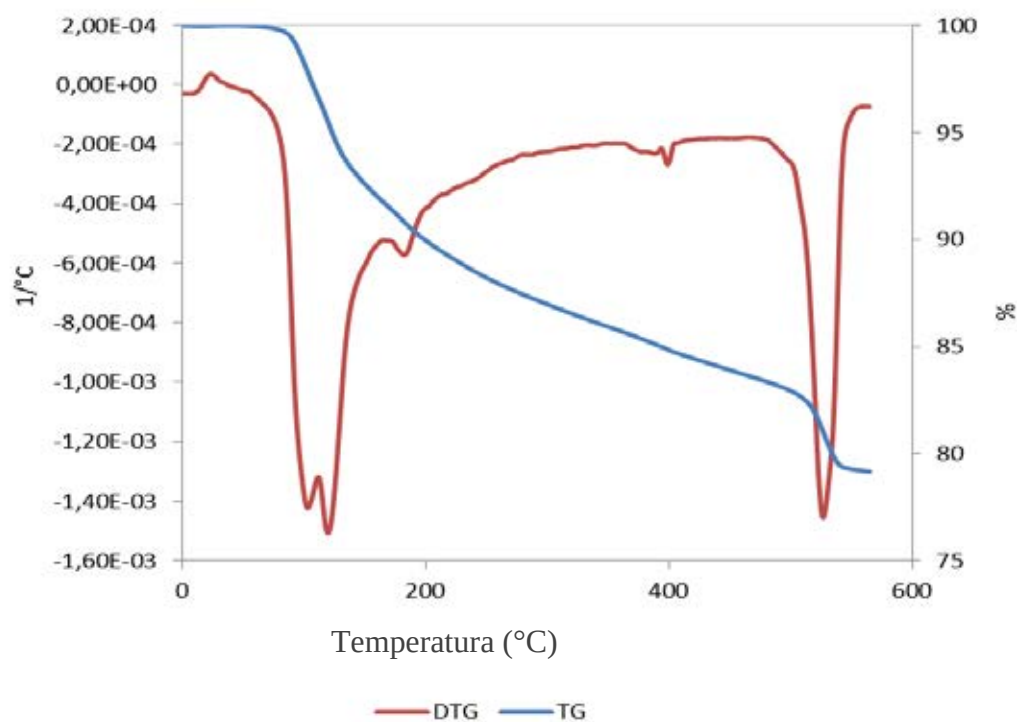
Tabela 25 - Fixação de cal e o teor de água combinada aos 90 dias

% CBC	% Água combinada	% Cal fixada
15	16,6	8,5
25	16,0	15,9
33	14,7	22,4
50	12,5	39,9

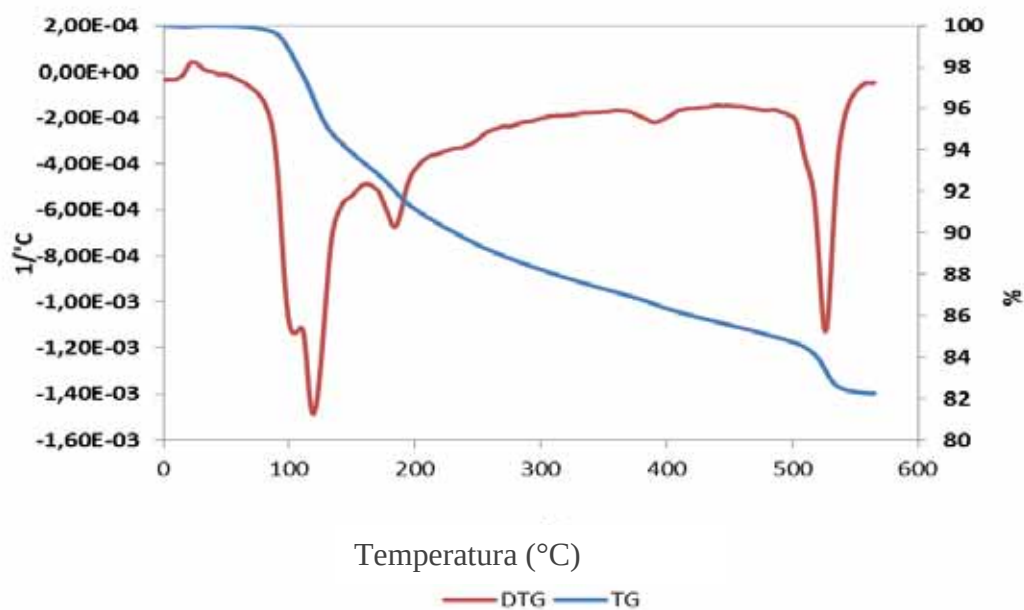
Fonte: Própria autora

A partir dos dados de fixação de cal pode-se concluir que parte do hidróxido de cálcio sofre reação química. As reações químicas foram mais rápidas nas pastas com até 25% de CBC.

As curvas TG e DTG, das pastas com 0%, e 25% de CBC, com uma relação água/cimento de 0,5 aos 90 dias, podem ser vistas nas figuras 58 e 59.

Figura 58 - Curvas TG e DTG para a pasta com 0% de CBC

Fonte: Própria autora

Figura 59 - Curvas TG e DTG para a pasta com 25% de CBC

Fonte: Própria autora

Os picos centrados em 150 - 250°C é devido à presença de silico aluminatos cálcicos hidratados e aluminatos cálcicos hidratados. Entre 120-150°C, ocorre a presença de silicatos cálcicos hidratados.

7.4.2 Cal hidratada

Para avaliar a fixação de cal, nas pastas de cal e CBC, trabalhou-se com uma pasta com 3 partes de Ca (OH)₂, 7 partes de CBC e 8 partes de água, aos 91 dias.

Para o cálculo da fixação de cal, nas pastas de cal, foi utilizada a seguinte equação 4:

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{(CH_o) - CH_{poz}}{(CH_o)} \quad (4)$$

Onde:

%Ca (OH)₂ - % de fixação de cal

CHo - quantidade inicial de cal, presente na pasta.

CHpoz - quantidade de Portlandita presente na pasta de cal e CBC

A tabela 26, apresenta os valores de perda total de massa e a perda de massa devido à desidratação do Ca (OH)₂ presente nas misturas (%H), assim como os valores taxa de fixação de cal e perda de hidratos (% água combinada), para a idade de 91 dias, para as temperaturas de 20 e 40°C.

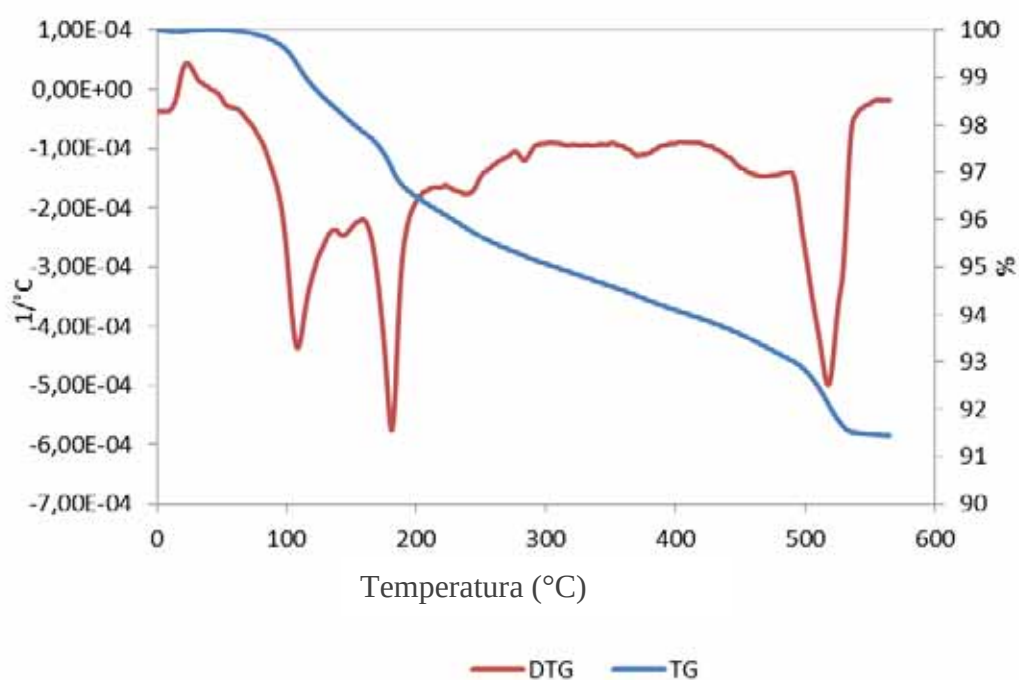
Tabela 26 - Parâmetros para a análise da atividade pozzolânica das misturas com Cal e CBC aos 91 dias

	20°C	40°C
% Perda total	8,8	8,6
H	1,1	1,6
% Água combinada	7,7	7,0
%Ca (OH) ₂ fixada	85,9	77,74

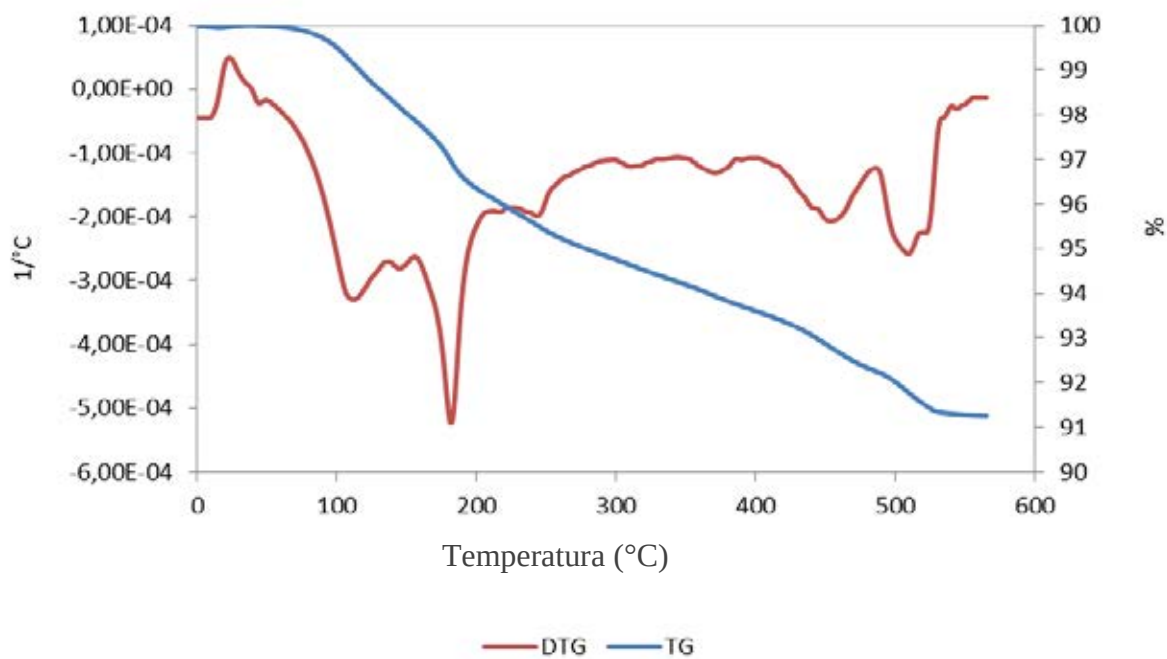
Fonte: Própria autora

A parte amorfa da CBC sofre as reações rapidamente, isso pode ser observada, pelos altos valores de fixação de cal. Para cura a uma temperatura de 20°C, as reações ocorrem mais lentamente do à temperatura de 40°C. No entanto os altos valores de fixação de cal e de perda dos hidratos podem ter sido provocados pelo baixo teor de Ca (OH)₂, nas misturas.

As figuras 60 e 61 apresentam a TG e a DTG, para as pastas de cal/CBC, cura respectivamente a 20°C e a 40°C.

Figura 60- Curvas TG e DTG para a pasta com cal/CBC curado a 20°C

Fonte: Própria autora

Figura 61 - Curvas TG e DTG para a pasta com cal/CBC curado a 40°C

Fonte: Própria autora

O pico próximo a 200°C corresponde à formação de silico aluminato cálcico hidratado (SACH).

8 PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE TENDO COMO FONTE DE SILICATO A CBC

8.1 Aspectos gerais

Retirou-se os corpos de prova das formas metálicas após 24 horas de cura, após a desmoldagem os corpos de prova retornaram para a câmara úmida, ou para o banho térmico, até a idade para realização dos ensaios. As argamassas que não endureceram após o período de 24 horas foram submetidas à cura térmica a 65°C, por um período de 7 horas.

8.2 Dosagens dos geopolímeros

Os valores de concentração dos ativadores para cada mistura foram calculados de acordo como o teor de pureza do material, fornecido pelo fabricante.

A tabela 27 a seguir mostram as dosagens dos geopolímeros estudados neste trabalho.

Tabela 27 - Dosagem dos geopolímeros ativados

Mistura	a/c	b/c	CBC %	BFS %	[M ⁺] mol/l	Ativador
GEONaOH - CBC00%	0,45	2,5	0	100	8	NaOH
GEONaOH - CBC25%	0,45	2,5	25	75	8	
GEONaOH - CBC33%	0,45	2,5	33	67	8	
GEONaOH - CBC50%	0,45	2,5	50	50	8	
GEOKOH - CBC00%	0,45	2,5	0	100	8	KOH
GEOKOH - CBC25%	0,45	2,5	25	75	8	
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC00%	0,45	2,5	0	100	8	NaOH Na ₂ SiO ₃
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC25%	0,45	2,5	25	75	8	
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC33%	0,45	2,5	33	67	8	
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC50%	0,45	2,5	50	50	8	
GEONaOH+ Na ₂ CO ₃ - CBC25%	0,45	2,5	25	75	8	NaOH Na ₂ CO ₃

[M⁺] - Concentração do ativador [K⁺] e [Na⁺]

a/b: água/aglomerante

b/c: aglomerante/agregado

Fonte: Própria autora

Os geopolímeros mostrados anteriormente apresentam uma quantidade de 8 mol/L de Na⁺. Quanto se trabalha com NaOH e (Silicato de sódio)Na₂SiO₃, para o preparo de solução alcalina, tem-se que parte do Na⁺, será do silicato e parte do hidróxido. Desse modo, trabalhou se com uma concentração de 8 mol/L de Na⁺, e com a mínima quantidade de Silicato de Sódio, visto que é um produto caro. Assim optou se trabalhar com 27% de SiO₂.

Como já descrito no início do capítulo. Optou-se em trabalhar com todas as argamassas ativadas alcalinamente com a mesma concentração de sódio (Na⁺), ou seja, 8 mol/L.

Ao trabalhar com a produção de geopolímeros com a mistura de NaOH e Na₂CO₃, optou-se em manter uma concentração de 5 mol/L para o NaOH, e para o carbonato sódio (Na₂CO₃) uma concentração de 1,5mol/L, mantendo-se assim a concentração total de 8 mol/L de Na⁺.

Os estudos de matrizes álcali-ativadas com carbonato de sódio mostram que o mesmo não é tão eficiente quanto os demais ativadores, como por exemplo, o NaOH e KOH, porém ele se mostra ser um material economicamente, mas viável que os demais.

A reação de geopolimerização é favorecida, pois quando o carbonato é colocado na presença de água, ocorre à liberação de íons hidroxila (OH^-), que pode apresentar alto grau de alcalinidade.

Ao preparar as soluções com hidróxido de potássio, tem-se a necessidade da redução da quantidade de água, esse fator pode influenciar, portanto, na resistência mecânica dos corpos de provas analisado, visto que se tem também uma redução da porosidade da mistura. Assim, diferentemente das matrizes ativadas por NaOH e por Na_2SiO_3 , a relação água/aglomerante utilizada para a produção da mistura ativada por KOH foi de 0,40, enquanto que para os demais ativadores a relação foi de 0,45.

8.3 Propriedades Mecânicas

Foram ensaiados 3 corpos de prova no ensaio de resistência à compressão para cada mistura de argamassas ativadas alcalinamente, nas idades de 3, 7, 14, 28 e 90 dias.

8.3.1 O hidróxido de sódio como ativador alcalino

Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros ativados com NaOH, e com 0%, 25%, 33% e 50% de CBC são fornecidos na tabela 28, a seguir.

Tabela 28 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 0%, 25%, 33% e 50% de CBC

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONaOH - CBC00%	5,5	10,4 ± 0,5	15,5 ± 0,8	21,4 ± 2,4	26,3 ± 1,6
GEONaOH - CBC25%	3,8	12,7 ± 0,8	19,7 ± 0,4	25,0 ± 0,6	27,4 ± 1,4
GEONaOH - CBC33%	9,0 ± 0,2	9,2 ± 0,1	10,7 ± 0,4	16,3 ± 0,7	20,8 ± 0,2
GEONaOH - CBC50%	5,1 ± 0	6,6 ± 0,2	8,0 ± 0,0	12,6 ± 0,7	16,1 ± 1,5

Fonte: Própria autora

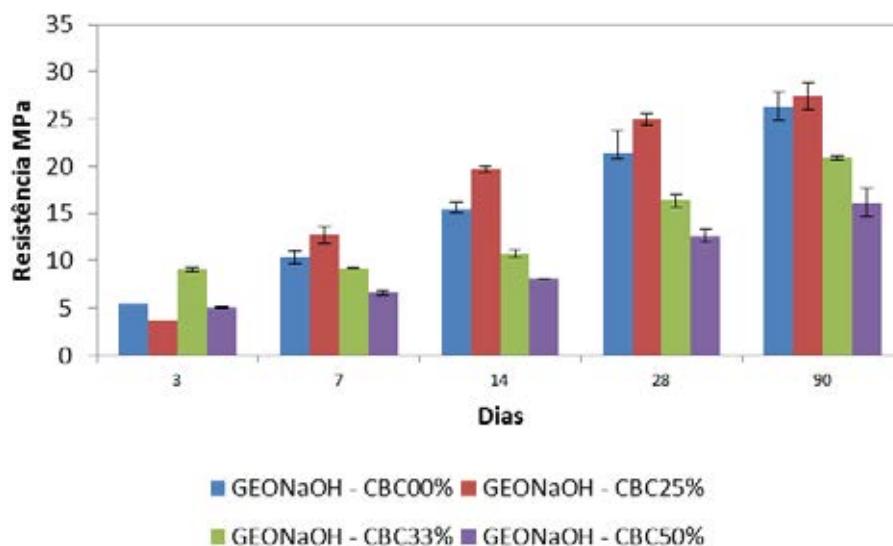
O aumento da porcentagem de CBC nas misturas tornou-as mais trabalháveis, no entanto comprometeu o tempo de pega dos geopolímeros. Para os geopolímeros que continham em sua composição 0% e 25% CBC, o tempo de cura para a desmoldagem foi de 24 horas, a temperatura ambiente. Para as porcentagens de 33% e 50%, após o período de 24 horas, os corpos de provas (CP's) tiveram de ser submetidos a uma cura térmica à temperatura de 65°C, por um período de 7 horas. Observou-se que a utilização de CBC, na proporção superior a 25%, ocasiona um retardo no tempo de pega da matriz.

A partir da análise da figura 62, e da tabela 28, observa-se que a substituição de 25% de escória de alto forno por cinza de bagaço de cana-de-açúcar gerou um aumento da resistência da matriz a partir do tempo de cura de 7 dias, esse aumento de resistência pode estar relacionado ao fechamento de poros proporcionado pela CBC, que será analisada no item 6.5 ou aos tipos de ligações formadas.

Ao optar em produzir matrizes com porcentagens acima de 25% de CBC, já era de se esperar que o valor da resistência mecânica à compressão reduzisse como acontecem nas matrizes produzidas com cimento Portland e CBC, no caso estudado.

Os valores de resistência das matrizes GEONaOH - CBC33% e GEONaOH - CBC50%, nas primeiras idades podem ter sido influenciadas pela cura térmica, processo esse que acelerou as reações. Porém a resistência na idade de 90 dias para as duas misturas são inferiores ao traço referência.

Figura 62 – Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com NaOH



Fonte: Própria autora

8.2.2 O hidróxido de potássio como ativador alcalino

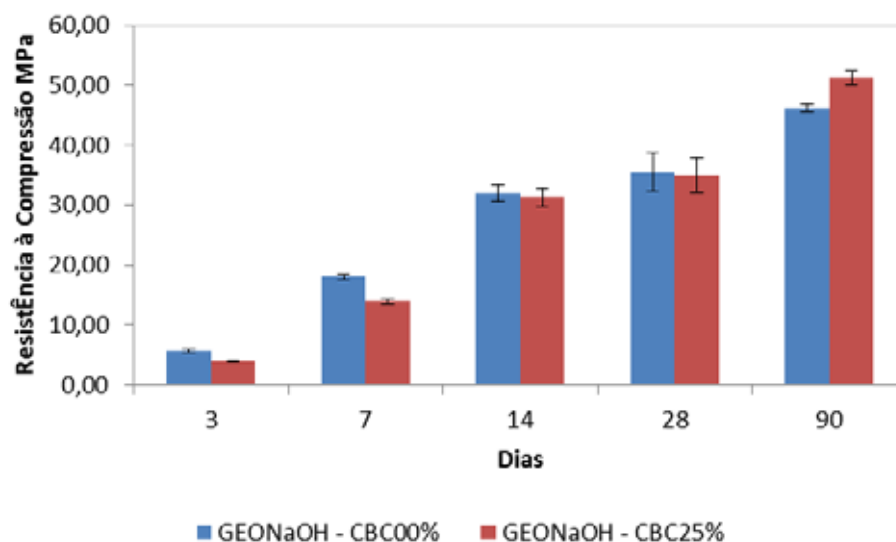
Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros com BFS e com 25% de CBC ativados com KOH, com a/c de 0,40, são fornecidos na tabela 29 e figura 63, a seguir.

Tabela 29 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com KOH

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEOKOH - CBC00%	5,7 ± 0,2	18,0 ± 0,4	32,0 ± 1,3	35,5 ± 3,2	46,2 ± 0,7
GEOKOH - CBC25%	4,0 ± 0,1	14,0 ± 0,4	31,3 ± 1,4	35,0 ± 2,9	51,3 ± 1,2

Fonte: Própria autora

Figura 63 – Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com KOH



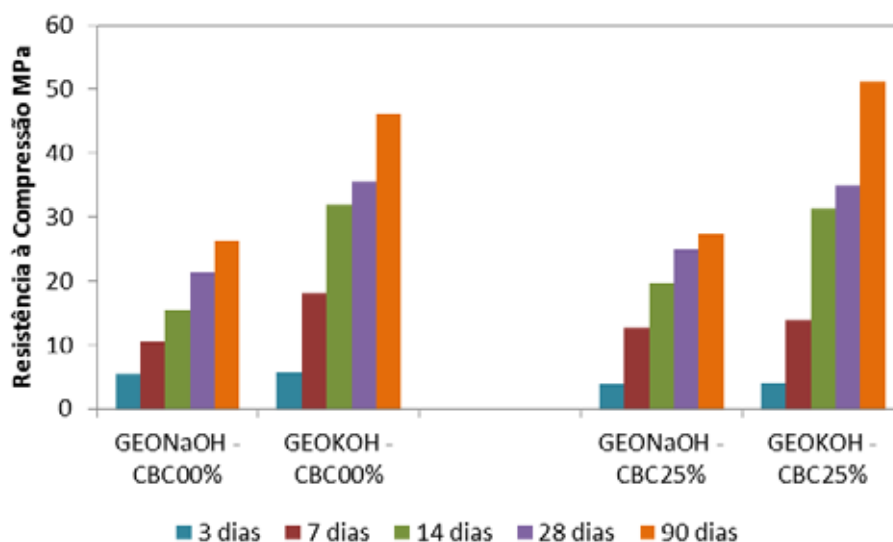
Fonte: Própria autora

Observa-se que o geopolímeros que apresenta CBC na sua composição apresenta resistência superior ao controle, que apresenta apenas BFS em sua composição.

A influência da CBC, na resistência mecânica nesse caso se dá nas ultimas idades, observando à figura 8.3, a resistência à compressão da matriz com 0% de CBC é superior a matriz com 25% até a idade de 28 dias.

A figura 64 apresenta a influência do ativador alcalina na resistência a compressão, quando se trabalha com NaOH e KOH.

Figura 64 – Influência do ativador, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente



Fonte: Própria autora

O uso de NaOH apresenta maior solubilidade, para o preparo das soluções em relação ao KOH, no entanto segundo a literatura o uso de KOH, melhora a produção das matrizes, tanto do ponto de vista mecânico e microestrutural.

8.3.3 O hidróxido de sódio e o silicato de sódio como ativador alcalino

A utilização do NaOH + Na₂SiO₃, como ativador alcalino influencia no tempo para a desmoldagem dos CP's. Dessa forma, as argamassas produzidas com este ativador, passaram apenas por uma cura úmida e o período de desmoldagem foi superior a 24 horas.

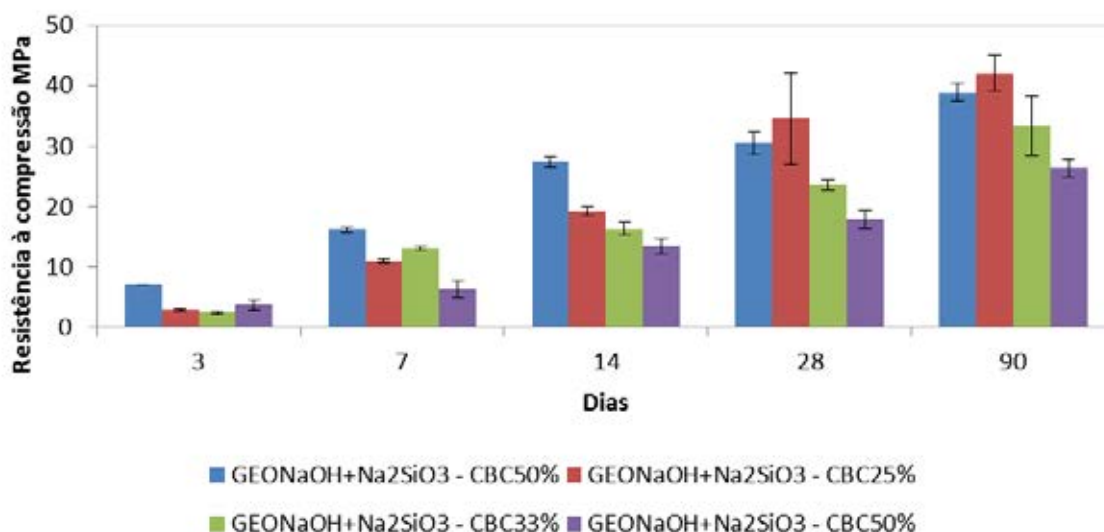
Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros com BFS e com 0%, 25%, 33% e 50% de CBC ativadas com NaOH + Na₂SiO₃, são fornecidos na tabela 30 e figura 65.

Tabela 30 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH + Na₂SiO₃

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC00%	7,1 ± 0,0	16,2 ± 0,4	27,5 ± 0,8	30,4 ± 1,8	38,9 ± 1,5
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC25%	2,9 ± 0,1	10,9 ± 0,3	19,3 ± 0,7	34,6 ± 7,6	42,1 ± 2,9
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC33%	2,5 ± 0,2	13,2 ± 0,4	16,4 ± 1,0	23,7 ± 0,8	33,3 ± 4,8
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC50%	3,7 ± 0,9	6,3 ± 1,3	13,5 ± 1,3	18,0 ± 1,5	26,4 ± 1,6

Fonte: Própria autora

Figura 65 – Influência das porcentagens de CBC, na resistência à compressão de aglomerantes ativados alcalinamente com NaOH e Na₂SiO₃



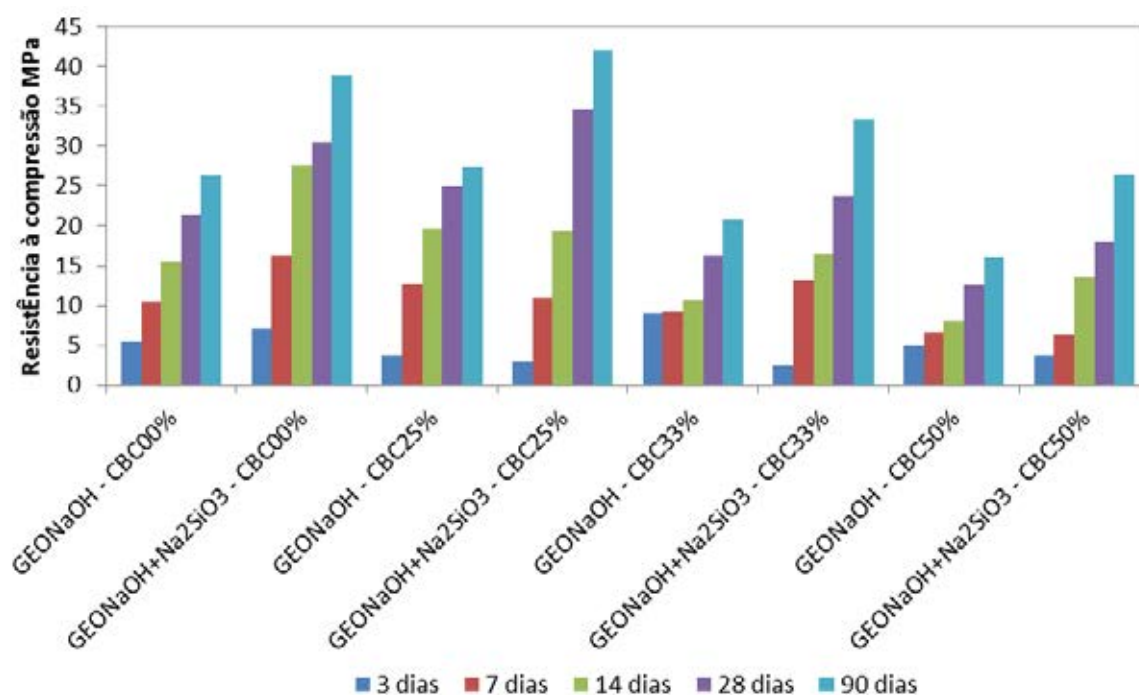
Fonte: Própria autora

Observa-se que a matriz com 25% de CBC na mistura, possui resistência a compressão superior a referencia (0% CBC). A CBC tem influência na resistência para os traços estudados nas idades superiores há 28 dias. A matriz com 33% de CBC possui valores de resistência inferiores a matriz com 25% de CBC, no entanto considerando o

desvio padrão da amostra os valores de resistência para essa mistura são compatíveis com a matriz referência com 0% de CBC.

A figura 66 traz a análise comparativo do uso de NaOH e de Na₂SiO₃, na produção de geopolímeros.

Figura 66 – Comparação entre os geopolímeros ativados com NaOH e NaOH+Na₂SiO₃



Fonte: Própria autora

Observa-se a melhora na resistência mecânica. O uso de silicato de sódio, para o preparo das soluções provoca uma melhora na resistência inicial.

8.3.4 O hidróxido de sódio e o carbonato de sódio como ativador alcalino

Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros com 25% de CBC ativados com NaOH + Na₂CO₃, com a/c de 0,45, são fornecidos na tabela 31, a seguir.

Tabela 31 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH + Na₂CO₃

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONa ₂ CO ₃ - CBC25%	8,2 ± 0,0	8,9 ± 5,1	10,5 ± 0,2	16,8 ± 0,2	20,2 ± 0,2

Fonte: Própria autora

Os geopolímeros produzidos a partir da utilização do NaOH + Na₂CO₃, apresentou algumas desvantagens, a saber: dificuldade para dissolver o carbonato e a necessidade de cura térmica por um período de 7 horas, após 24 horas na câmara úmida.

A utilização do Carbonato de Sódio (Na₂CO₃), juntamente com o Hidróxido de Sódio (NaOH), para a preparação da solução alcalina, teve influência direta no tempo de pega da mistura.

Os geopolímeros produzidos com Carbonatos apresentaram resistências inferiores aos geopolímeros ativados com NaOH e 25% de CBC.

8.4 Absorção

Para as misturas com 25% de CBC, na composição e ativados com NaOH, Na₂SiO₃ e KOH, determinou-se o teor absorção dos corpos de provas. Conforme Tabela 32, a seguir.

Tabela 32 - Absorção

Mistura	Absorção %
Argamassa - 00%CBC	4,4
GEONaOH-00%CBC	8,3
GEONaOH-25%CBC	7,4
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	7,9
GEOKOH-00%CBC	9,0
GEOKOH-25%CBC	9,9

Fonte: Própria autora

Observa-se que a utilização de CBC, na composição das argamassas, não altera a taxa de absorção, as argamassas ativadas com KOH, foram as que apresentaram os maiores valores de absorção, na faixa de cerca de 10%.

8.5 Propriedades Microestruturais

8.5.1 Considerações gerais

Neste item do capítulo 6, serão apresentados os dados microestruturais das misturas expostas nos itens anteriores. Essa análise é de fundamental importância, visto que a partir dela pode se analisar a relação entre a resistência mecânica e o comportamento do material em uma visão micro.

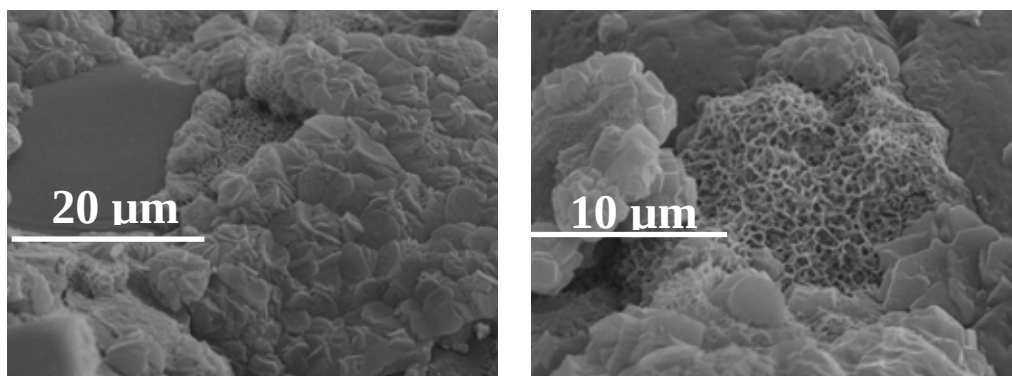
Para essa análise trabalhou-se também com pastas ativadas alcalinamente, mantendo como base a quantidade de aglomerante e a concentração do ativador.

Fez-se estudos de MEV, PIM, TG e FTIR, para as amostras, que podem ser vistas nos itens a seguir. Optou-se em apresentar nesse item os dados de TG da CBC e da escória para fins comparativos.

8.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

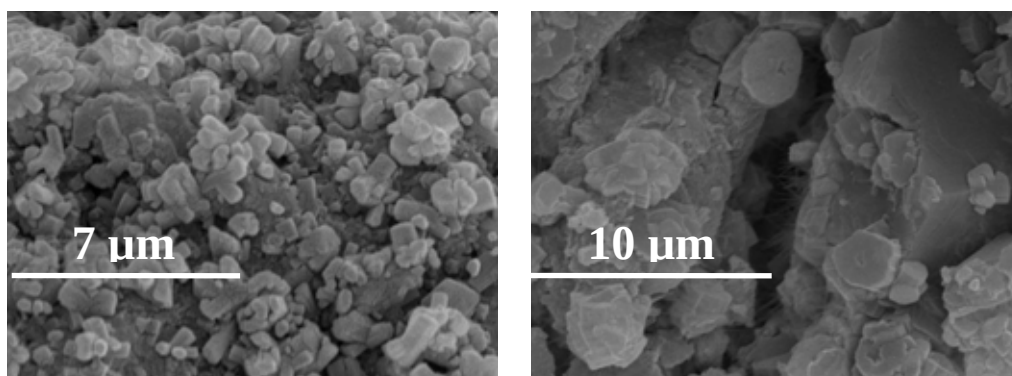
A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível visualizar a microestrutura dos aglomerantes com diferentes proporções de CBC (Figuras 67, 68, 69, 70, 71 e 72) , ativados com NaOH, NaOH+Na₂SiO₃ e KOH, para a idade de cura de 28 dias.

Figura 67 – Micrografias de pasta com 25% de CBC ativadas com NaOH



Fonte: Própria autora

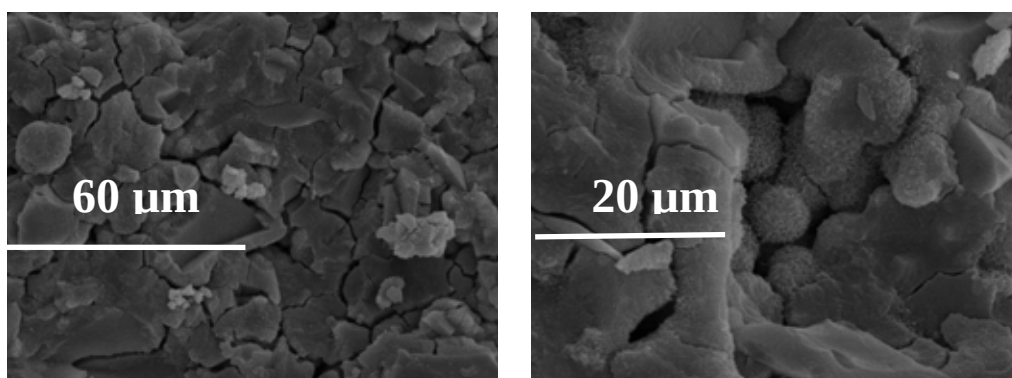
Figura 68 – Micrografias de pasta com 33% de CBC ativadas com NaOH



Fonte: Própria autora

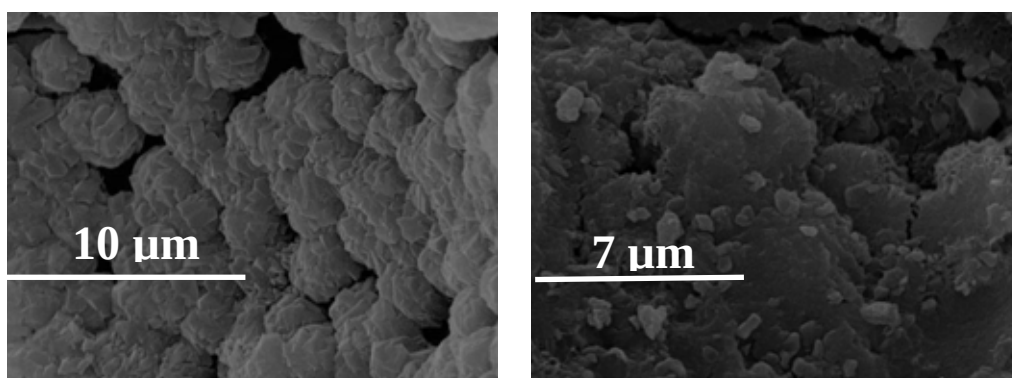
Pode se observar a partir das figuras 67 e 68, para as argamassas com CBC, ativadas com NaOH, os diversos produtos formados da reação de polimerização, a matriz com 33% de CBC, apresenta-se mais porosa. Tem-se ainda a presença de partículas cristalinas da CBC, que não sofreu o processo de polimerização e que está pela matriz amorfa, gerada pelo processo de polimerização.

Figura 69 – Micrografias de pasta com 0% de CBC ativadas com NaOH e Na_2SiO_3



Fonte: Própria autora

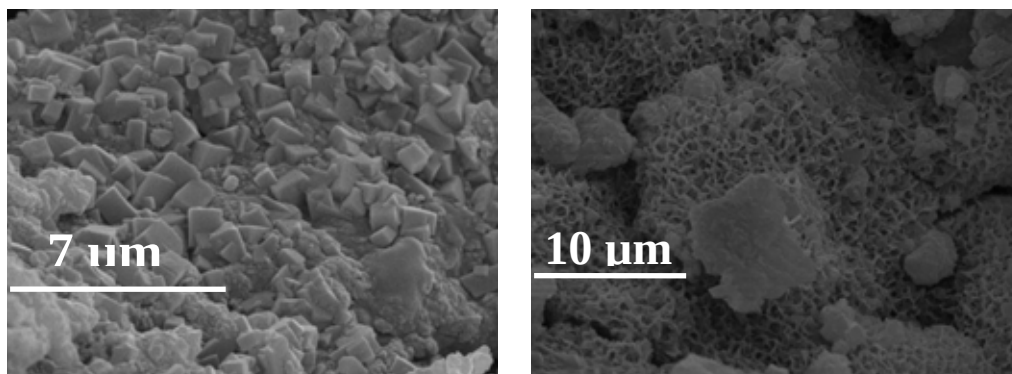
Figura 70 – Micrografias de pasta com 33% de CBC ativadas com NaOH e Na_2SiO_3



Fonte: Própria autora

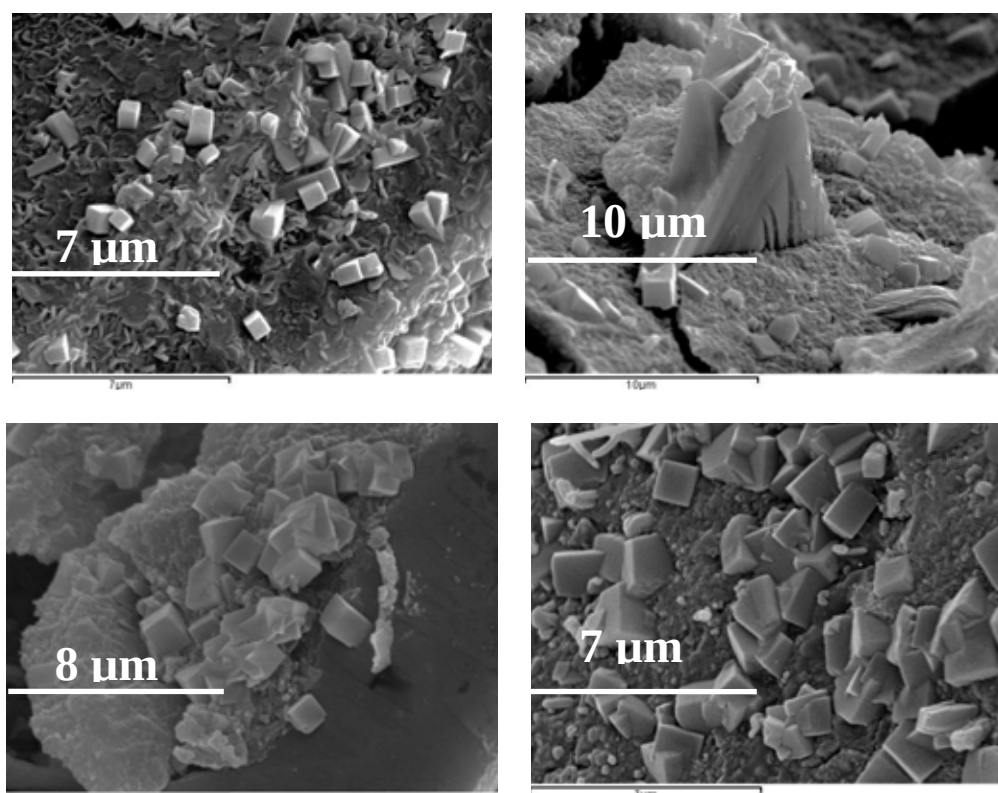
Nas figuras 69 e 70, observam-se estruturas bem distintas, na primeira tem-se uma matriz amorfa sem a presença de CBC, na figura 8.9, pode-se observar um tipo de zeólita, forma durante o processo.

Figura 71 – Micrografias de pasta com 0% de CBC ativadas com KOH



Fonte: Própria autora

Figura 72 – Micrografias de pasta com 25% de CBC ativadas com KOH



Fonte: Própria autora

Nas figuras 71 e 72, pode-se observar a presença de uma matriz amorfa, e ainda a presença de cristais de quartzo da CBC, envolta pela matriz e a presença de um tipo de Zeolita.

8.5.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Para determinar a porosidade das argamassas com e sem adição de CBC, realizou-se o ensaio de Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). O ensaio foi realizado em argamassas com idade de 90 dias. A tabela 33 apresenta a porosidade total em porcentagem e a o volume total de intrusão de mercúrio, para as amostras analisadas. Trabalhou-se apenas com as amostras que continha em sua composição respectivamente, 0% e 25% de CBC.

Tabela 33 - Porosidade total das argamassas ativadas alcalinamente

Mistura	Volume total de intrusão (ml/g)	Porosidade total (%)
GEONaOH - CBC00%	0,087	18,17
GEONaOH - CBC25%	0,085	17,32
GEOKOH - CBC00%	0,056	11,78
GEOKOH - CBC25%	0,066	13,58
GEONaOH+Na ₂ SiO ₃ - CBC00%	0,076	15,66
GEONaOH+Na ₂ SiO ₃ - CBC25%	0,073	14,66

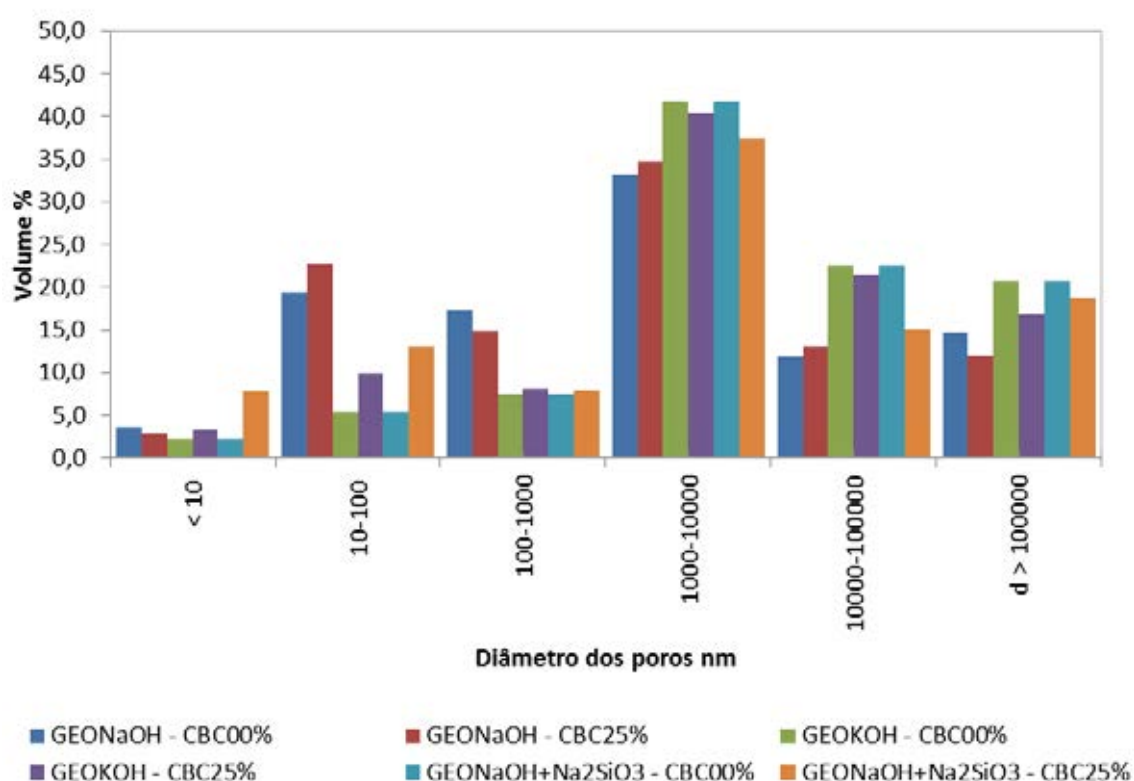
Fonte: Própria autora

Pode-se observar que a porosidade total, nas argamassas ativadas com NaOH e NaOH+Na₂SiO₃, apenas com BFS, é maior do que a porosidade apresentada pelas argamassas que continha CBC na mistura. Confirmando que a adição de CBC colabora com a redução dos poros dos aglomerantes.

A figura 8.12, traz a representação da distribuição dos poros das argamassas estudadas. Para o NaOH e o NaOH+ Na₂SiO₃, como ativadores observa-se uma diminuição dos poros de tamanho 100-1000 nm para as argamassas com CBC e um consequentemente

com um aumento dos pequenos poros (10 - 100 nm). Para o ativador, KOH, a utilização da CBC, na mistura provou um aumento na porosidade total da argamassa, no entanto este aumento de porosidade não afetou a resistência mecânica. Na figura 73, vê-se que apesar do aumento da porosidade para o aglomerante com CBC, esse aumento ocorreu para faixas de pequenos poros (inferiores a 1000 nm).

Figura 73 – Distribuição dos poros das argamassas curadas há 90 dias



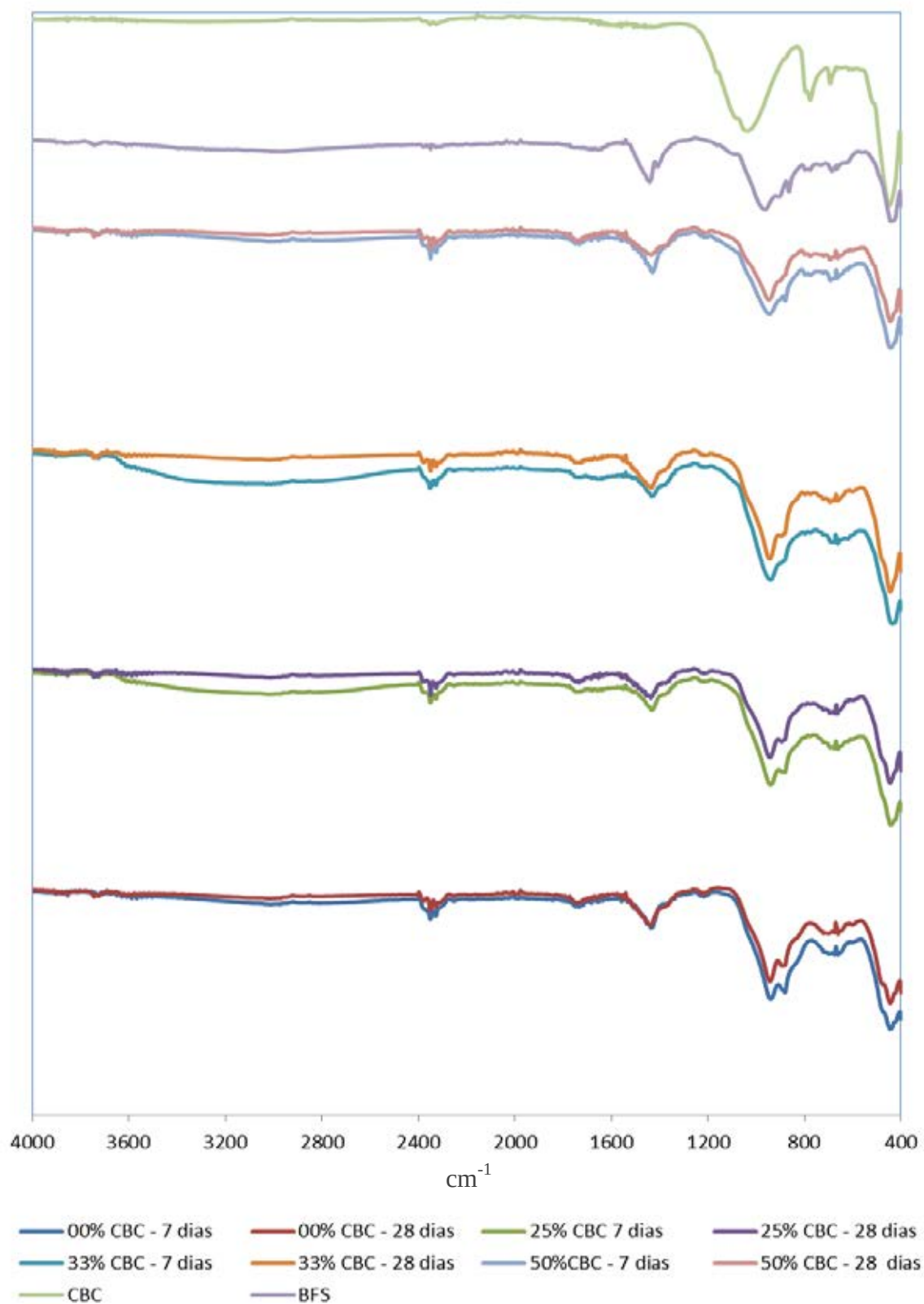
Fonte: Própria autora

8.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada De Fourier (FTIR)

A partir da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier pode-se obter os tipos de ligações químicas presentes nos aglomerantes formados pela ativação de CBC, com soluções de NaOH, KOH e NaOH+Na₂SiO₃.

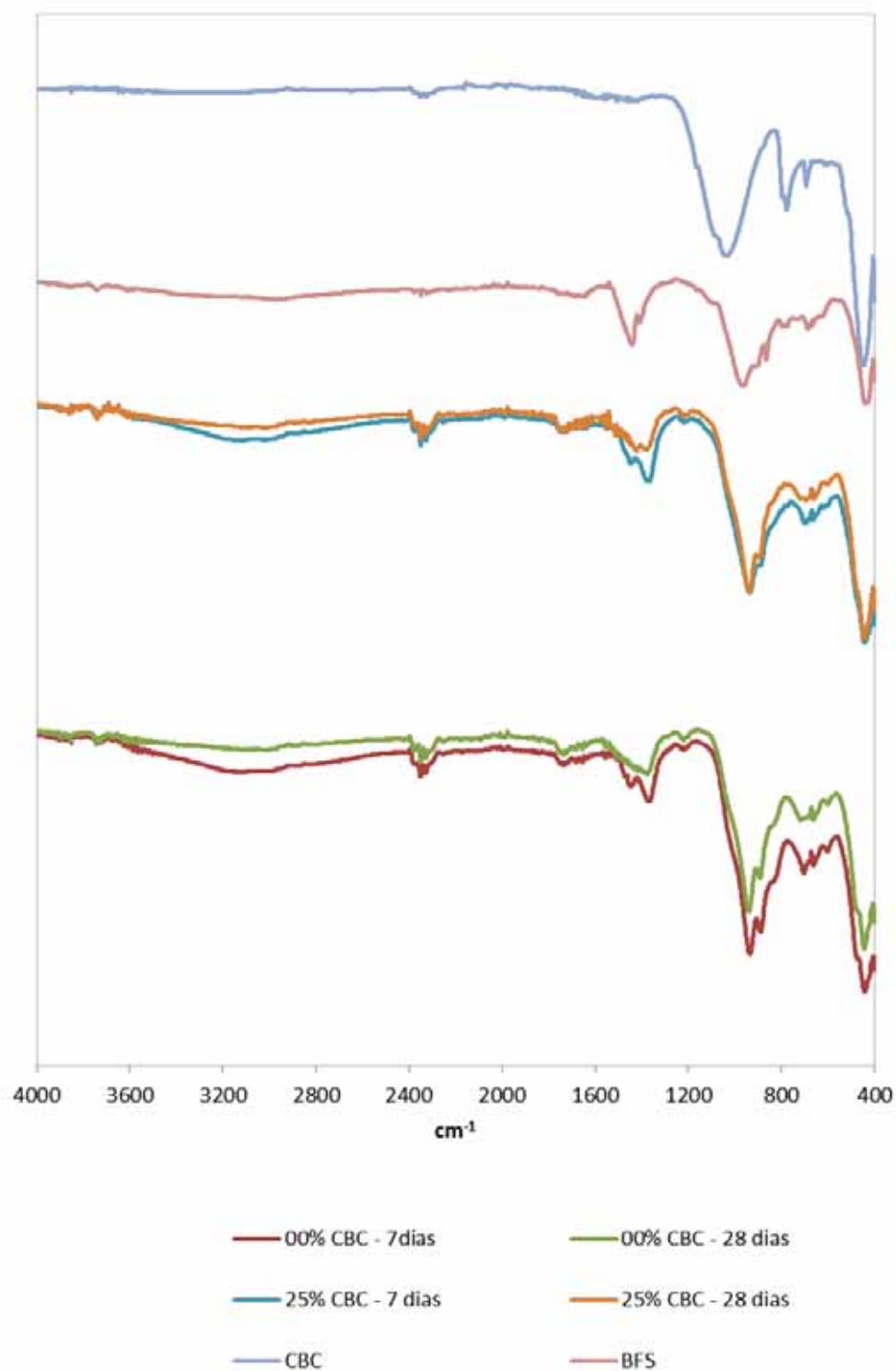
As figuras 74, 75 e 76 mostram os espectros de FTIR, para as pastas ativadas, nas idades de 7 e 28 dias.

Figura 74 – FTIR para as pastas ativadas com NaOH



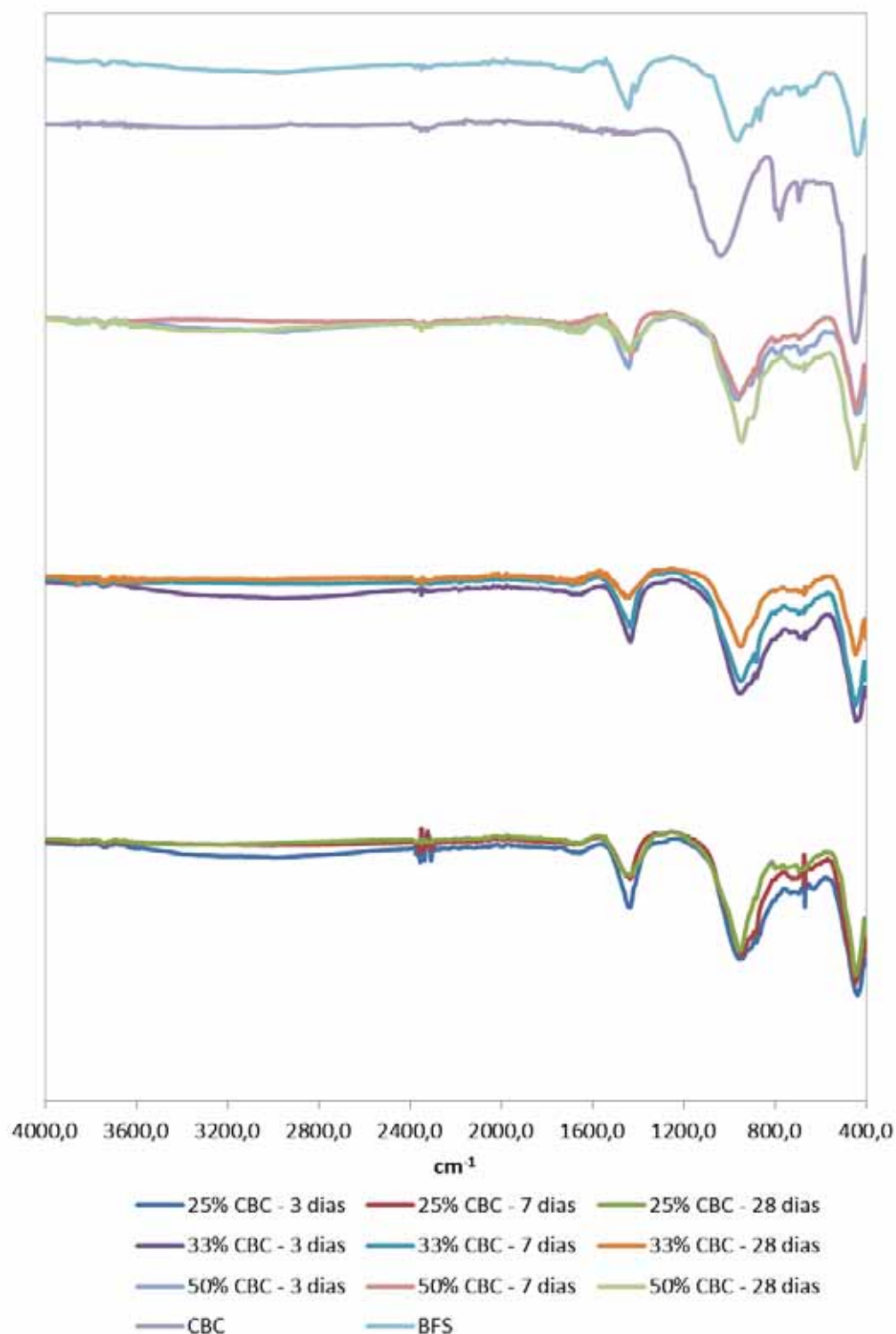
Fonte: Própria autora

Figura 75 – FTIR para as pastas ativadas com KOH



Fonte: Própria autora

Figura 76 – FTIR para as pastas ativadas com NaOH+ Na₂SiO₃.



Fonte: Própria autora

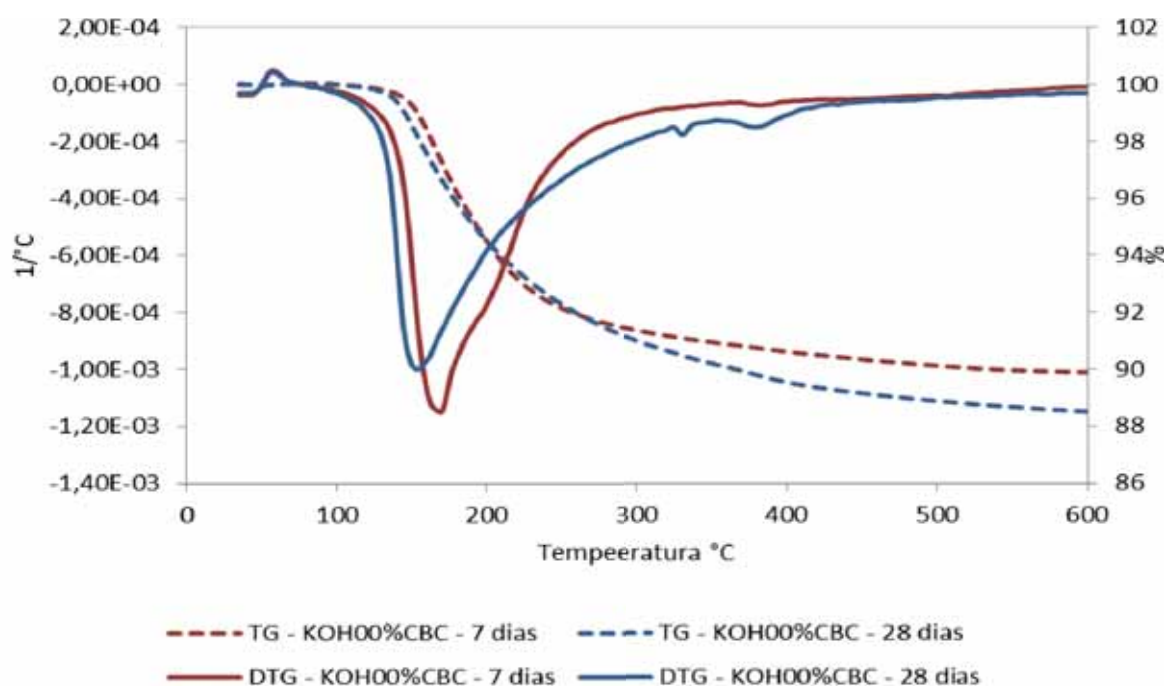
A modificação dos espectros dos aglomerantes em relação à da CBC, é um indicativo da formação de novas estruturas.

As figuras 74, 75 e 76 mostram vibrações situadas entre 800 e 1200 cm^{-1} , que se refere às vibrações internas dos tetraedros de Si, atribuído à natureza amorfa da pasta. Esse fenómeno é visível, na figura 76, onde para uma mesma pasta analisada para diferentes idades de cura pode ser observado o estreitamento dos picos ao longo do tempo, característico das vibrações dos tetraedros de Si.

8.5.5 *Análise termogravimétrica (TGA)*

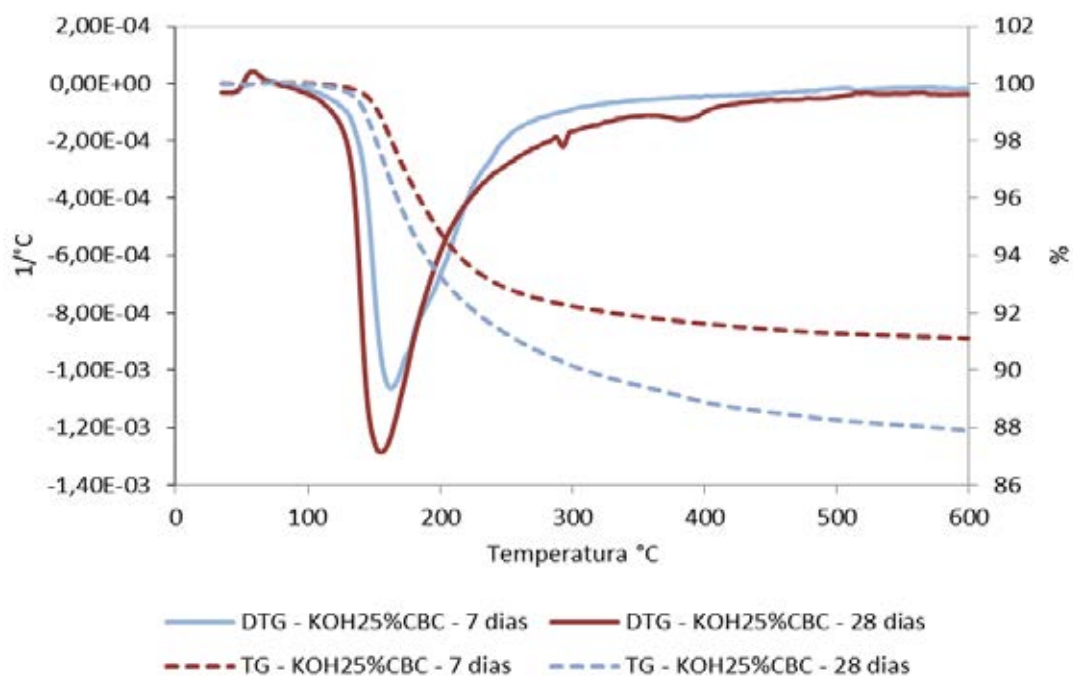
A análise termogravimétrica TGA, para os geopolímeros permitem quantificar o consumo de água e silício, devido às reações de poli condensação. As figuras de 77 a 82 mostram as curvas TG e DTG, obtidas para diferentes porcentagens de CBC. As curvas quantificam os resultados das misturas para a idade de 7 e 28 dias, para as pastas ativadas com NaOH e KOH.

Figura 77 – Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas KOH00%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



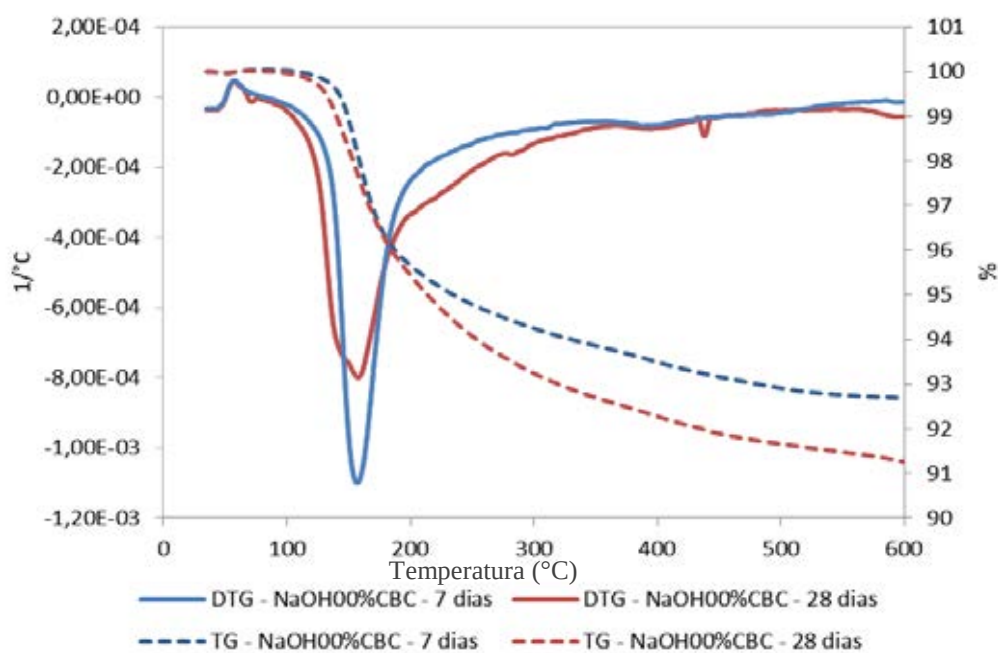
Fonte: Própria autora

Figura 78 - Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - KOH25%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



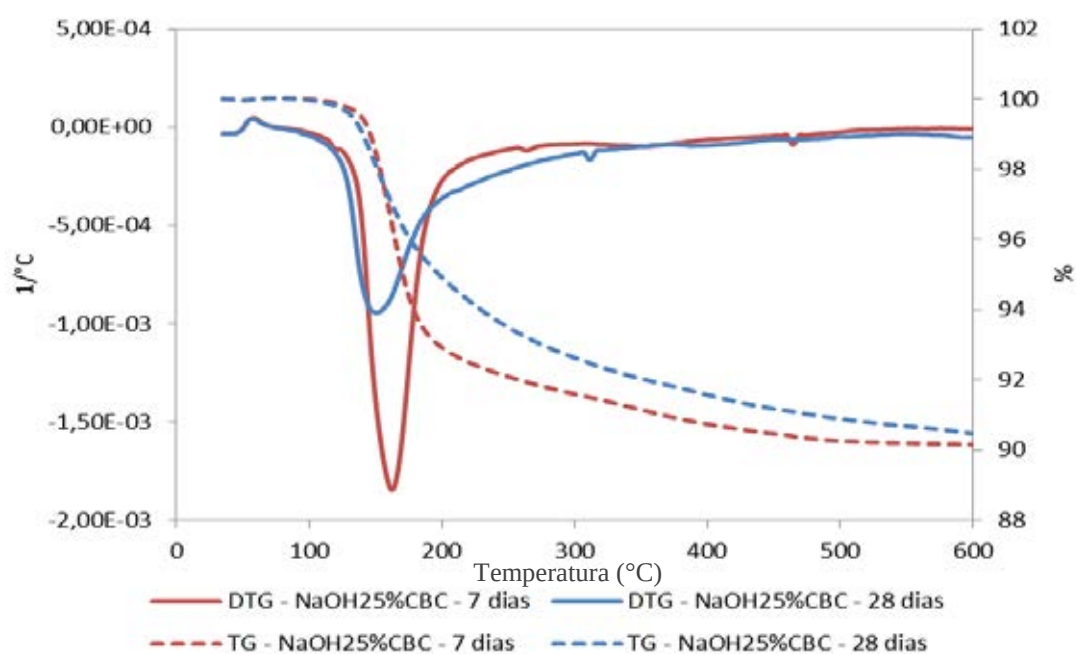
Fonte: Própria autora

Figura 79 – Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH00%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



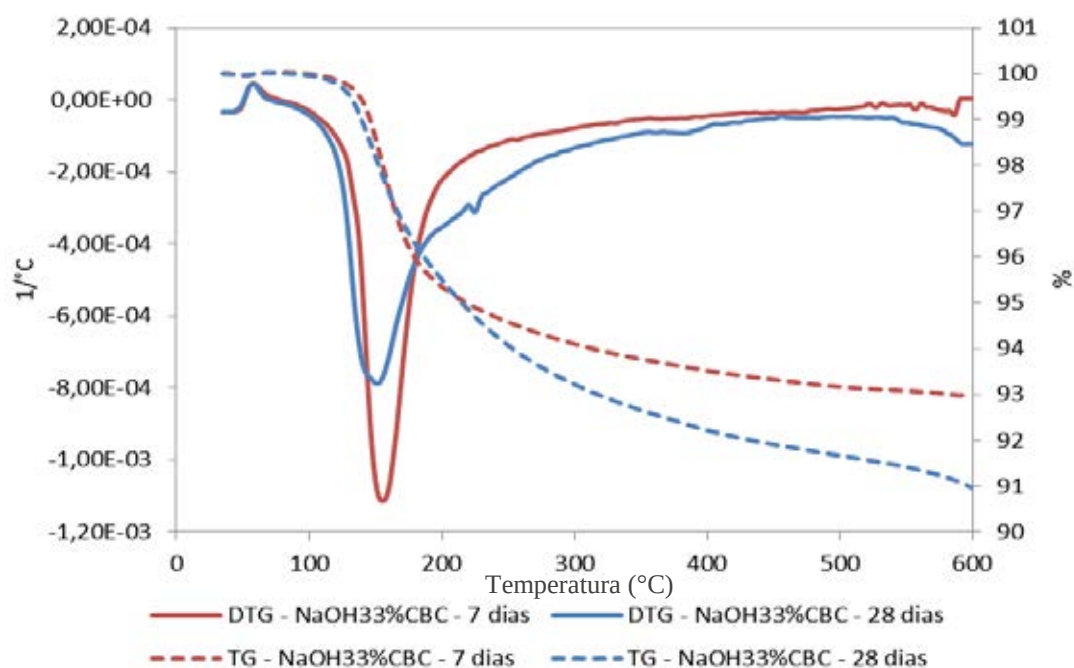
Fonte: Própria autora

Figura 80 – Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH25%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



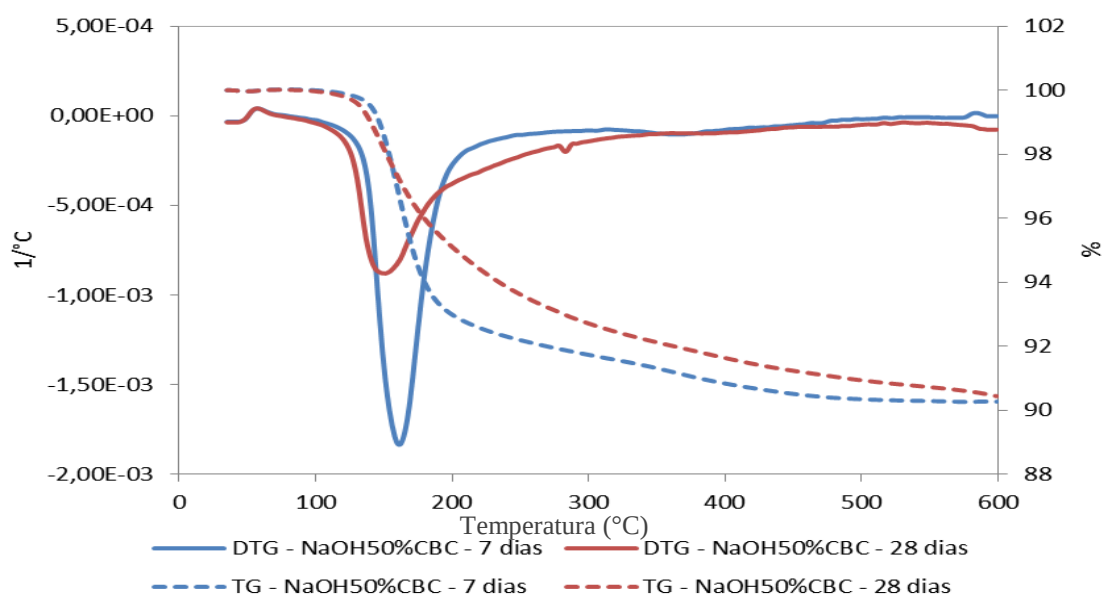
Fonte: Própria autora

Figura 81 – Análise termogravimétrica de pasta geopoliméricas - NaOH33%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



Fonte: Própria autora

Figura 82 – Análise termogravimétrica de pastas geopoliméricas - NaOH50%CBC, aos 7 e 28 dias de cura.



Fonte: Própria autora

Os resultados obtidos das curvas de TG, para as misturas geopoliméricas, revela uma perda de massa. Grande parte dessa perda de massa está no intervalo de 100-200°C, pode-se atribuir a isso a perda de água, devido à baixa energia das ligações presentes nos produtos de reações, precisamente aos géis N(K)-A-S-H. Pode-se observar ainda que os picos no intervalo entre 100-200°C são maiores aos 7 dias, visto que com o passar do tempo matrizes se tornam mais resistentes e a perda de água diminui.

A perda de massa para cada mistura está listada na tabela 34, a seguir.

Tabela 34 – Perda de massa por meio da análise termogravimétrica

Mistura	Perda de Massa (%)		
	7 dias	28 dias	90 dias
KOH00%CBC	10,1%	11,5%	13,8%
KOH25%CBC	8,9%	12,1%	13,3%
NaOH00%CBC	7,3%	8,7%	12,4%
NaOH25%CBC	9,8%	9,5%	12,5%
NaOH33%CBC	9,7%	9,5%	13,5%
NaOH50%CBC	7,0%	8,9%	12,4%

Fonte: Própria autora

Observa-se um crescimento da perda de massa aos 90 dias, que pode ser relacionado com o aumento das reações de polimerização ao longo do tempo. Esses valores tem relação direta com o aumento de resistências nas idades altas.

8.6 Conclusões

A partir dos resultados apresentados anteriormente pode-se concluir que:

- a) para argamassas ativadas com NaOH, o valor máximo da resistência é dado para a substituição parcial de 25% de CBC que atinge praticamente a resistência do geopolímero controle produzido apenas com escória;
- b) os geopolímeros com 50% de CBC nas misturas tem-se a redução da resistência em cerca de 40% aos 90 dias, o que significa que porcentagens elevadas de cinzas estão diretamente relacionadas com a queda de resistência;
- c) matrizes ativadas com NaOH + Na₂SiO₃ mostraram um aumento da resistência em relação às misturas ativadas apenas com NaOH. Demonstrase, portanto, a importância do desenvolvimento da matriz produzida a partir de silicato solúvel;
- d) além disso, misturas ativadas por KOH apresentaram o melhor desempenho mecânico, sendo que os resultados foram melhores em relação às argamassas ativadas com NaOH + Na₂SiO₃. Isto é provavelmente devido à proporção de água / aglomerante inferior usado para a ativação desta solução (0,4 versus 0,45). Neste caso, a substituição de 25% de escória por CBC permitiu a obtenção de uma argamassa com uma resistência mecânica maior do que 50 Mpa;
- c) a produção das matrizes ativadas por NaOH + Na₂CO₃, foram analisadas apenas por meio da sua resistência mecânica, não havendo, portanto realizado o estudo microestrutural das matrizes.

9 A INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE LAVAGEM DA CBC NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS

9.1 Dosagem

Optou-se em inserir neste capítulo matrizes produzidas a partir de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, em que o bagaço utilizado para o produção da cinza passou por um processo de lavagem, atentando que o processo de lavagem encontra-se descrito capítulo 4.

Para a comparação dos dados mecânico trabalhou-se com o NaOH, como ativador alcalino, e substituindo parcial a escória de alto forno, por 25% de adição mineral, conforme a tabela 35.

Tabela 35 – Dosagem dos geopolímeros produzidos com CBC lavada

Mistura	a/b	b/c	CBC %	BFS %	[Na ⁺] mol/L
GEONaOH-CBC lavada	0,45	2,5	25	75	8

[M⁺] - Concentração do ativador

a/b: água/aglomerante

b/c: aglomerante/agregado

Fonte: Própria autora

9.2 Propriedades mecânicas dos aglomerantes produzidos com CBC lavada

Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros ativados com NaOH, e com 25% de CBC lavada, são fornecidos na tabela 36, a seguir.

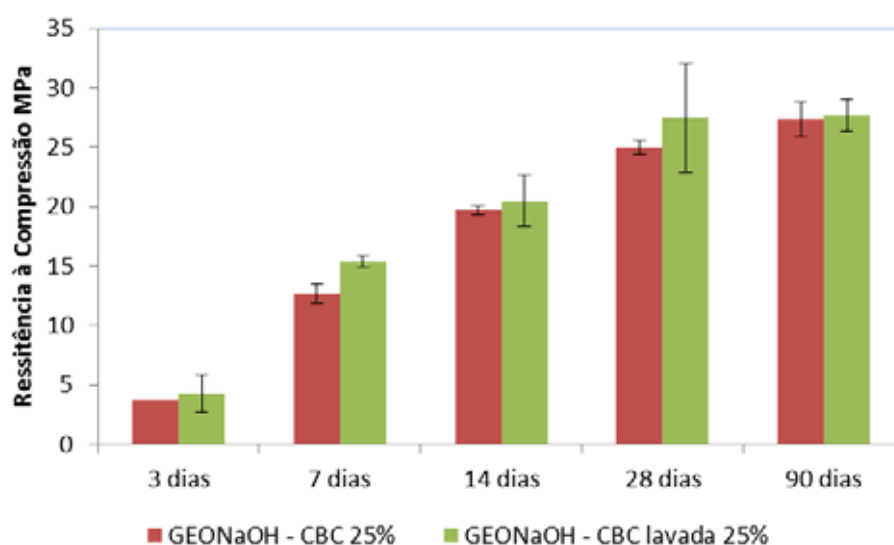
Tabela 36 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 25% de CBC lavada

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONaOH - CBC lavada 25%	4,24 ± 1,56	15,38 ± 0,47	20,49 ± 2,15	27,49 ± 4,58	27,66 ± 1,34

Fonte: Própria autora

A figura 83 apresenta uma comparação da resistência à compressão, para argamassas produzidas com CBC e CBC lavada.

Figura 83 - Comparação da resistência à compressão dos geopolímeros com CBC e CBC lavada.



Fonte: Própria autora

Observando os traços GEONaOH - CBC 25% e GEONaOH - CBC lavada 25%, respectivamente tendo em suas composições 25% de CBC e CBC lavada, tem-se que o processo de lavagem adotado não se mostrou tão eficaz, quando se analisa os resultados mecânicos da mistura, visto que o aumento de resistência aos 90 dias teve um acréscimo de

cerca de 1%. O processo de lavagem favoreceu na estabilização dos valores de resistência à compressão em um período inferior.

10 A INFLUÊNCIA DA PRÉ-ATIVAÇÃO E DO BANHO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE

10.1 Aspectos gerais

Este capítulo se divide em duas investigações principais. Primeiramente será apresentado o comportamento mecânico dos aglomerantes ativados alcalinamente, quando se trabalha com a cura térmica. E na segunda parte do capítulo serão apresentados resultados de dosagens dos geopolímeros pré-ativados alcalinamente.

10.2 A influência da temperatura de cura para argamassas ativadas alcalinamente

Os estudos de cura térmica para os geopolímeros são realizados através de uma estimativa de energia de ativação, geralmente os geopolímeros são ativados termicamente para uma temperatura inferior a 100°C. É importante a análise mecânica e microestrutural dos geopolímeros curados a altas temperaturas, haja vista que no processo de geopolimerização são produzidos precursores zeolíticos, amorfos, quando se altera a temperatura, esse procedimento pode gerar durante a reação de geopolimerização zeólita cristalina, que provoca uma diminuição da resistência mecânica.

Foi analisado o comportamento mecânicos dos geopolímeros com 0% e 25% de CBC, ativados com NaOH nas primeiras idades, quando se realiza a cura térmica, à temperatura de 65°C. A dosagem encontra-se na tabela 37.

Tabela 37 – Dosagem dos geopolímeros com cura térmica

Mistura	a/c	b/c	CBC (%)	BFS %	[Na ⁺] mol/L
GEONaOH - TÉRMICO CBC00%	0,45	2,5	0	100	8
GEONaOH - TÉRMICO CBC25%	0,45	2,5	25	75	8

[M⁺] - Concentração do ativador

a/b: água/aglomerante

b/c: aglomerante/agregado

Fonte: Própria autora

Os valores de resistência mecânica ao longo do tempo estão listados na tabela 38. Estudou-se apenas a influência da temperatura nas seguintes idades: 5, 10, 24, 48 e 72 horas.

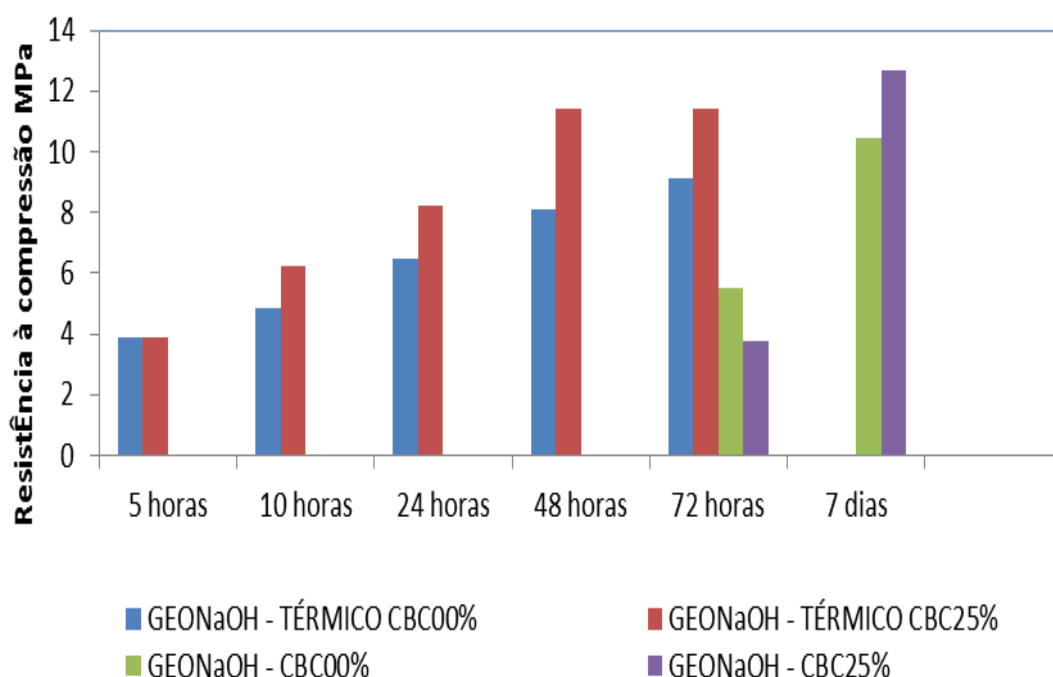
Tabela 38 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com NaOH e com 25% de CBC curada a 65°C

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	5 horas	10 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GEONaOH - TÉRMICO CBC00%	3,9	4,8	6,45	8,1	9,1
GEONaOH - TÉRMICO CBC25%	3,9	6,2	8,2	11,4	11,34

Fonte: Própria autora

Os geopolímeros: GEONaOH - TÉRMICO CBC00% e GEONaOH - TÉRMICO CBC25%, correspondem respectivamente aos geopolímeros GEONaOH-CBC00% e GEONaOH-CBC25%, curados a temperatura ambiente e que apresentaram resistência à compressão aos 3 dias de: 5,5 MPa e 3,8 MPa, simultaneamente. A análise comparativa pode ser feita por meio da figura 84, a seguir.

Figura 84 – Resistência Mecânica dos geopolímeros que passaram por tratamento térmico



Fonte: Própria autora

Observa-se que a aceleração das reações com a cura térmica favorece o ganho de resistência nas primeiras idades (aos 3 dias) dos traços GEONaOH - TÉRMICO CBC00% e GEONaOH - TÉRMICO CBC25%, referente a um ganho respectivo de cerca de 70% e 202% de resistência à compressão.

As resistências dos geopolímeros submetidos a tratamento térmico aos 3 dias correspondem a resistências de 7 dias para os mesmos traços de geopolímeros quando submetidos à cura úmida.

10.3 Análise da pré-ativação alcalina, em argamassas com cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

10.3.1 Dosagem

No Capítulo 8, trabalhou-se com o silicato de sódio (Na_2SiO_3), para a composição da solução alcalina. Neste capítulo, resolve-se trabalhar adicionando a CBC, como fonte de silicato solúvel, na preparação da solução alcalina. Para isso manteve-se a mesma dosagem pesquisada nos capítulos anteriores para as argamassas estudadas como pode ser vista na tabela 39. Diferenciando que a CBC, é introduzida juntamente com o NaOH e água, para a preparação da solução, daí o nome adotado Pré-ativação.

A reação de geopolimerização consiste de forma resumida na reação entre um álcali mais os óxidos de silício e de alumínio, a CBC, rica em SiO_2 , pode ser adicionada na produção da solução como um álcali. O processo de dissolver antes a CBC promove uma reação mais rápida dos elementos.

Nessa técnica dissolve-se a CBC na água, por um processo de agitação mecânica e após esse procedimento adiciona-se o ativador alcalino, no caso o Hidróxido de Sódio (NaOH). O preparo da solução pré-ativada, foi realizada a temperatura ambiente, e a solução, ficou por um período aproximado de 5 horas, antes de ser utilizada para o preparo da argamassa.

Tabela 39 – Dosagem dos geopolímeros pré-ativados e geopolímeros com cura térmica

Mistura	a/c	b/c	CBC (%)	BFS %	[Na ⁺] mol/L
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 25%	0,45	2,5	25	75	8
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 33%	0,45	2,5	33	67	8
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 50%	0,45	2,5	50	50	8

[M⁺] - Concentração do ativador

a/b: água/aglomerante

b/c: aglomerante/agregado

Fonte: Própria autora

10.3.2 Propriedades mecânicas

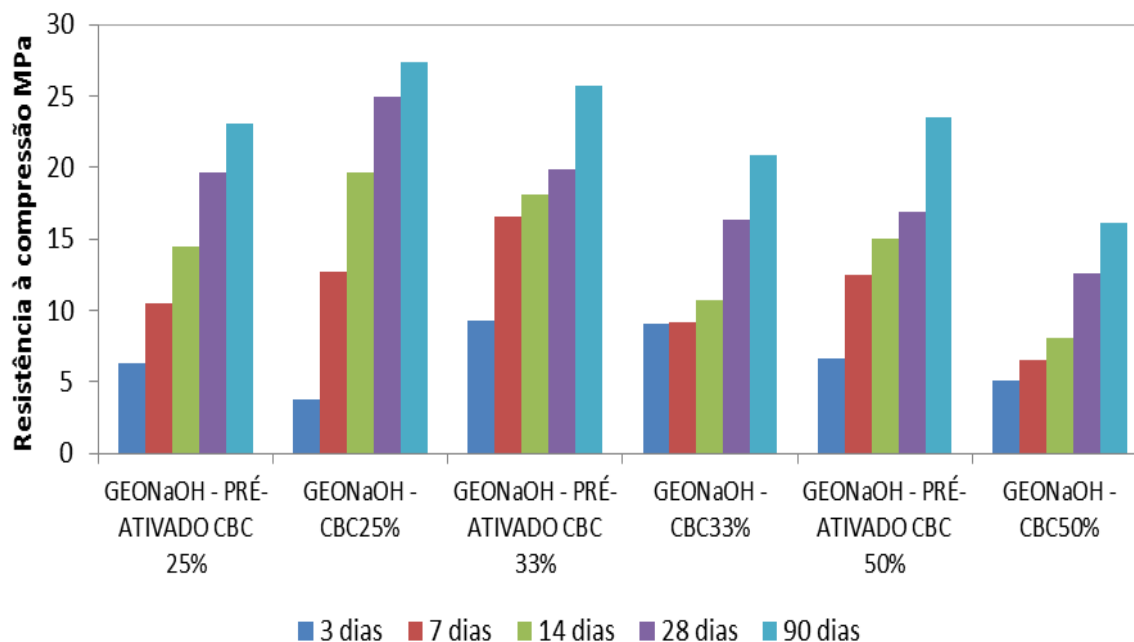
Foi estudado o comportamento mecânico dos geopolímeros com CBC, nas proporções de 25, 33 e 50%, quanto ocorre a pré-ativação. Os valores de resistência mecânica estão na tabela 40. A análise dos resultados podem ser observada a partir da figura 85.

Tabela 40 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas pré-ativadas com NaOH e com 25%, 33% e 50% de CBC

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 25%	6,3	10,5	14,5	19,6	23,1
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 33%	9,3	16,5	18,1	19,9	25,7
GEONaOH - PRÉ-ATIVADO CBC 50%	6,6	12,4	15,0	16,9	23,5

Fonte: Própria autora

Figura 85 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com e sem pré-ativação com NaOH e 25 % %, 33% e 50% de CBC.

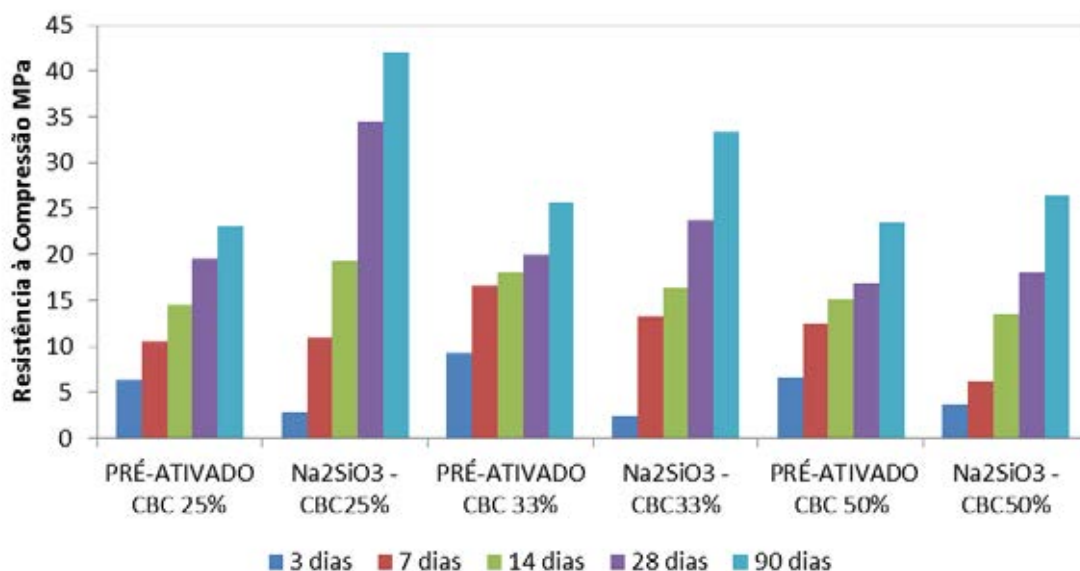


Fonte: Própria autora

A pré-ativação melhora os resultados mecânicos dos geopolímeros com 33% e 50% de CBC na mistura; de fato, tem-se um aumento respectivamente de cerca de 23% e 46%, quando comparados com os geopolímeros de mesmo traço só que não passou pelo processo de pré ativação. No entanto, para os geopolímeros com apenas 25% de CBC, ocorreu uma queda da resistência mecânica.

Quando se trabalha com a pré-ativação pretende-se aumentar a quantidade de sílica solúvel. No entanto analisando os dados obtidos, a melhor opção seria a utilização conjunto de NaOH e Na_2SiO_3 , como já foi trabalho nos capítulos anteriores, obtendo se assim melhores resistências ao longo do tempo. Isso pode ser observado, por meio da figura 86, os geopolímeros pré-ativados e os geopolímeros produzidos com NaOH e Na_2SiO_3 .

Figura 86 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas com pré-ativação com NaOH e geopolímeros com NaOH e Na₂SiO₃.



Fonte: Própria autora

Comparando os dois tipos de dosagem, a pré-ativação alcalina pode provocar uma aceleração no processo de geopolimerização, o que pode ser analisada pelas maiores resistências nas idades de 3 e 7 dias para os geopolímeros pré-ativados.

Por outro lado às argamassas pré-ativadas, foram produzidas considerando, que 100% da CBC, utilizada eram solúveis. Fato esse não verdadeiro.

10.3.3 Conclusões

a) a opção do processo de pré-ativação, mostrou-se ser uma alternativa, para a produção de geopolímeros. No entanto há necessidade de um melhor aprimoramento da técnica;

b) a introdução de uma quantidade alta de sílica ativa, no caso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, e que parte dessa cinza não é reativa, visto que o material também não apresenta em sua composição apenas SiO_2 amorfo, pode ter provocado uma diminuição do pH da solução alcalina e uma demanda por um aumento da quantidade de água, o que acabou influenciando na perda de resistência.

11 COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE PRODUZIDOS COM CBC COM AGLOMERANTES CONVENCIONAIS.

11.1 Aspectos gerais

Este capítulo traz uma comparação das argamassas de cinza de bagaço de cana-de-açúcar ativada alcalinamente com uma dosagem de argamassa a base de cimento Portland compatível.

Essa comparação visa mostrar a viabilidade da produção de aglomerantes ativados alcalinamente.

11.2 Propriedades mecânicas

11.2.1 Comparação da resistência à compressão dos aglomerantes álcali-ativados com os aglomerantes de cimento Portland sem adição.

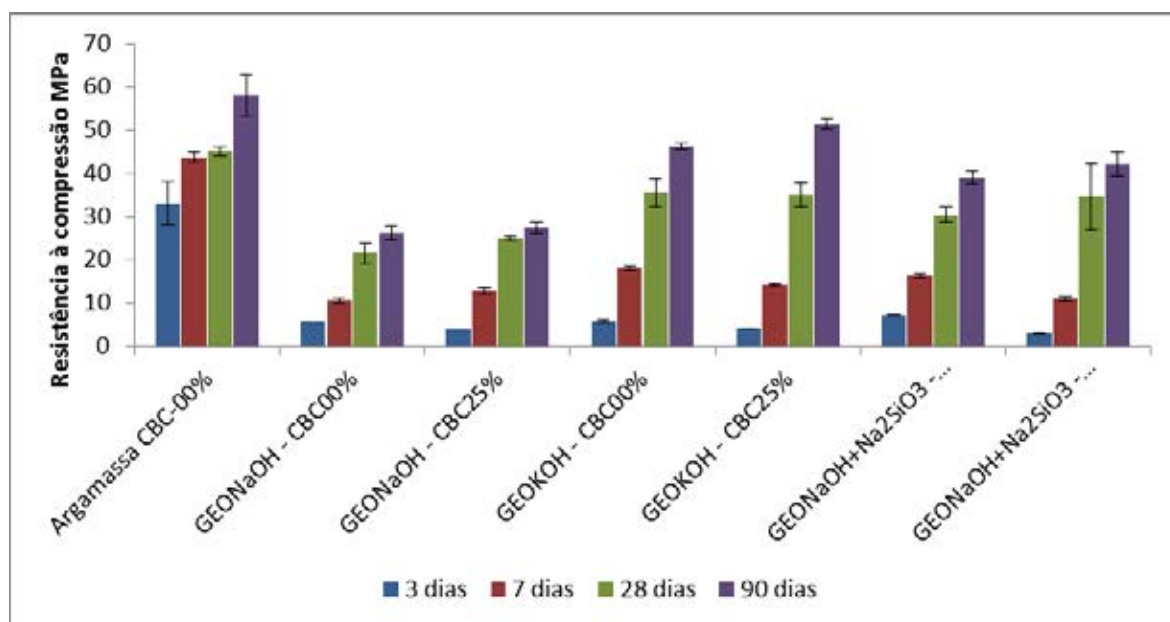
Os valores de resistência à compressão são fornecidos na tabela 41 e figura 87, a seguir.

Tabela 41 - Propriedades mecânicas das argamassas

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)			
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
Argamassa CBC-00%	33,1 ± 4,9	43,7 ± 1,2	45,0 ± 1,1	58,0 ± 4,8
GEONaOH - CBC00%	5,5	10,5 ± 0,5	21,4 ± 2,4	26,3 ± 1,6
GEONaOH - CBC25%	3,8	12,7 ± 0,8	25,0 ± 0,6	27,4 ± 1,4
GEOKOH - CBC00%	5,7 ± 0,2	18,0 ± 0,5	35,5 ± 3,2	46,2 ± 0,7
GEOKOH - CBC25%	4,0 ± 0,1	14,0 ± 0,4	35,0 ± 2,9	51,3 ± 1,2
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC00%	7,1 ± 0,0	16,2 ± 0,4	30,4 ± 1,8	38,9 ± 1,5
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - CBC25%	2,9 ± 0,1	10,9 ± 0,3	34,6 ± 7,6	42,1 ± 2,9

Fonte: Própria autora

Figura 87 – Comparação das resistências à compressão



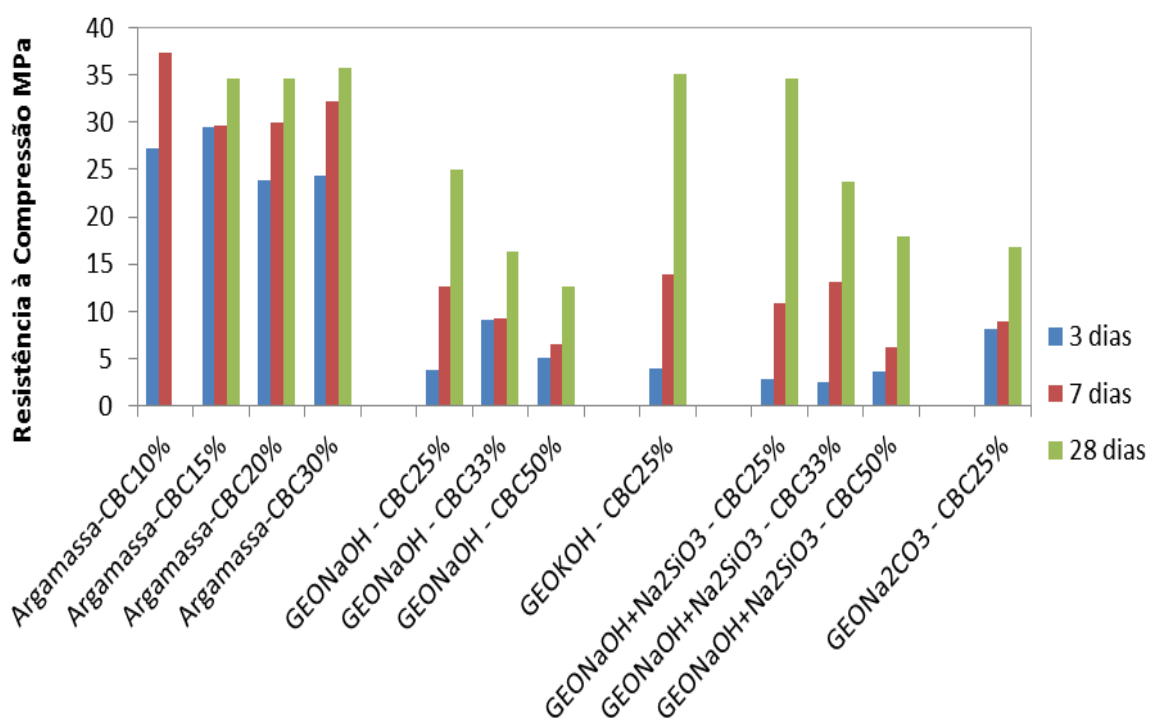
Fonte: Própria autora

Pelos dados anteriores observa-se que as matrizes ativadas com KOH e 25% de CBC (GEOKOH - CBC 25%), em sua composição é que apresenta comportamento mais próximo a argamassa convencional (Argamassa CBC - 00%).

11.2.2 Comparação da resistência à compressão dos aglomerantes álcali-ativados com os aglomerantes de cimento Portland com adição de CBC.

A Figura 88 traz um gráfico comparativo, entre os aglomerantes ativados alcalinamente e aglomerantes a base de cimento Portland e CBC, para as idades de 3, 7 e 28 dias.

Figura 88 - Comparação das resistências à compressão



Fonte: Própria autora

Destaca-se que aos 28 dias os geopolímeros com 25% de CBC, na composição e tendo como ativador o KOH e NaOH+ NaSiO₃, apresentaram o mesmo comportamento das

argamassas convencionais com substituição de Cimento Portland por CBC, nas proporções de 15%, 25% e 30%.

11.3 Conclusões

Conclui-se que:

- a) vale ressaltar que mesmo a resistência à compressão dos geopolímeros serem inferiores aos das argamassas convencionais o principal intuito é a não utilização ou a redução do uso de cimento Portland, grande poluidor, tópico esse já discutido no capítulo 3;
- b) as argamassas com cimento Portland e CBC apresentaram comportamento mecânico similares aos geopolímeros ativados com KOH e NaOH+ NaSiO₃, com 25% de CBC na sua composição.

12 COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE PRODUZIDOS COM CBC E POR FONTES DE ALUMINOSSILICATO COMERCIAIS

12.1 Aspectos gerais

Este capítulo traz uma comparação das argamassas de cinza de bagaço de cana-de-açúcar ativada alcalinamente com argamassas ativadas alcalinamente a partir de adições minerais comercializadas no Brasil, a saber, metacaulim (MK), sílica ativa (SA) e cinza da casca de arroz (CCA).

Para a comparação dos dados mecânico trabalhou-se com o NaOH, como ativador alcalino, e substituindo parcial a escória de alto forno, por 25% de adição mineral.

A análise para essas misturas concentrou-se apenas para o comportamento mecânico, das argamassas ao longo do tempo, para os corpos de provas curados em temperatura ambiente.

12.2 Dosagem

Retirou-se os corpos de prova das formas metálicas após 24 horas de cura, após a desmoldagem os corpos de prova retornaram para a câmara úmida.

Os valores de concentração dos ativadores para cada mistura foram calculados de acordo como o teor de pureza do material, fornecido pelo fabricante.

A tabela 42 a seguir mostra a dosagem dos geopolímeros estudados neste trabalho.

Tabela 42 – Dosagem dos geopolímeros com CCA, MK e SA ativados com NaOH

Mistura	a/c	b/c	CBC %	BFS %	[Na ⁺] mol/L
GEONaOH - CCA	0,45	2,5	25	75	8
GEONaOH - SA	0,45	2,5	25	75	8
GEONaOH-MK	0,45	2,5	25	75	8

[M⁺] - Concentração do ativador

a/b: água/aglomerante

b/c: aglomerante/agregado

Fonte: Própria autora

12.3 Propriedades mecânicas

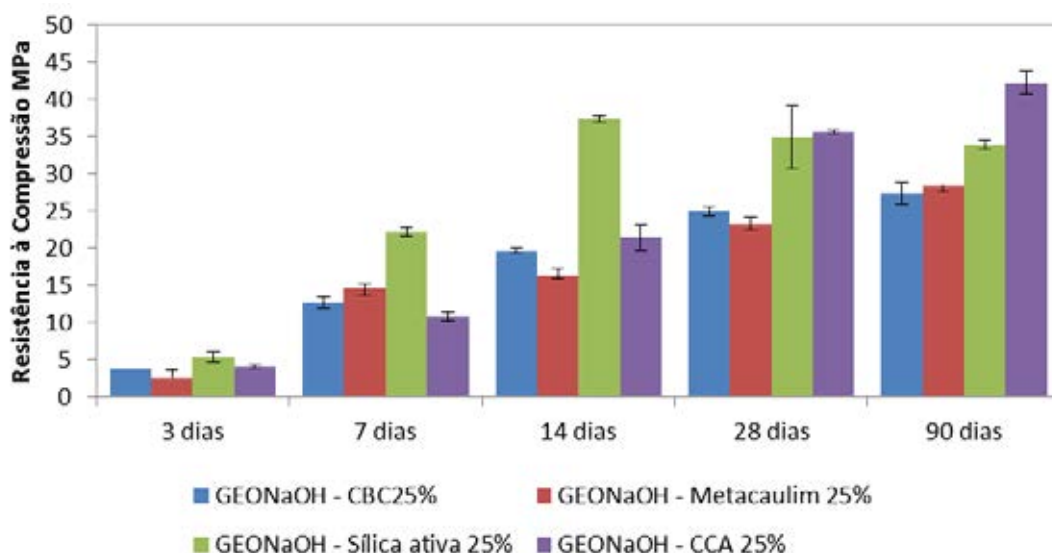
Os valores de resistência à compressão dos geopolímeros ativados com NaOH, e com 25% de CBC lavada, MK, SA e CCA são fornecidos na tabela 43 e figura 89, a seguir.

Tabela 43 - Propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas ativadas com NaOH e com 25% de MK, SA e CCA.

Mistura	Resistência à Compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	90 dias
GEONaOH - Metacaulim 25%	2,6 ±	14,7 ± 1,0	16,4 ± 0,5	23,3 ± 0,9	28,5 ± 0,9
GEONaOH - Sílica ativa 25%	5,4 ± 0,7	22,2 ± 0,6	37,4 ± 0,4	35,0 ± 4,2	33,9 ± 0,6
GEONaOH - CCA 25%	4,1 ± 0,3	10,89 ± 0,6	21,5 ± 1,7	35,7 ± 0,3	42,3 ± 1,5

Fonte: Própria autora

Figura 89 – Comparação da resistência à compressão dos geopolímeros com CBC, CCA, SA e MK.



Fonte: Própria autora

Os valores mecânicos obtidos para os geopolímeros produzidos a partir de materiais alternativos, mas já vendidos comercialmente, são maiores do que os valores mecânicos dos geopolímeros produzidos com CBC e CBC lavada. Devido provavelmente a composição química e física dos materiais. Os geopolímeros que mais se aproximou do comportamento das argamassas ativadas com CBC e CBC lavada, foi o que tinha em sua composição o metacaulim.

13 DURABILIDADE DOS AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE

13.1 Aspectos gerais

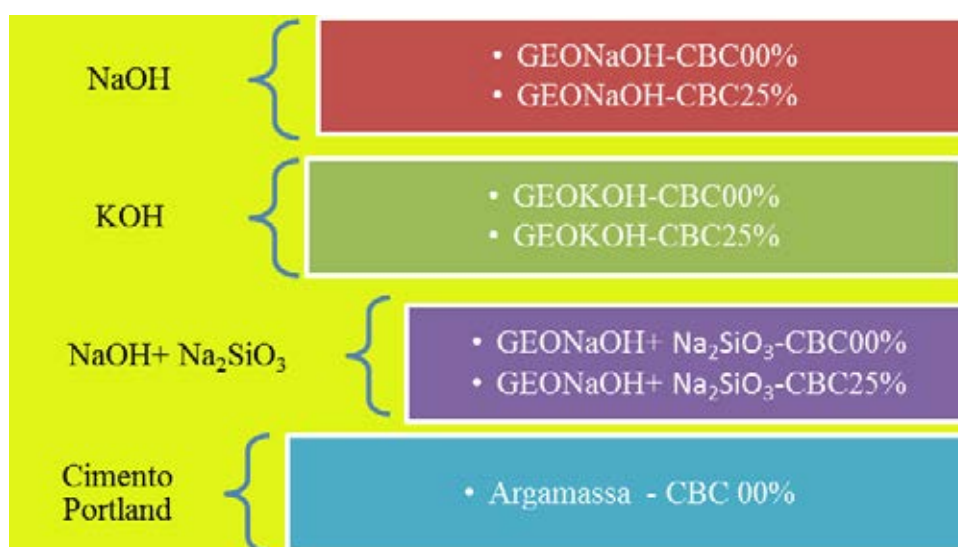
A partir das análises dos ensaios mecânicos, realizou-se uma seleção de misturas para serem ensaiados, quanto à durabilidade, por meio de ataque por ácidos e sulfatos.

Selecionou misturas de argamassas ativadas alcalinamente, por meios de hidróxido de sódio e potássio, e ativação por meio de hidróxido de sódio mais silicato de sódio.

Foram selecionados os traços que continham em sua composição as proporções de CBC de 0% e 25%.

Os traços estudados estão representados na figura 90.

Figura 90 – Misturas analisadas por meio de ensaios de degradação acelerada



Fonte: Própria autora

13.2 Soluções ácidas

13.2.1 Preparo das soluções para ensaio de durabilidade

As soluções foram feitas segundo as especificações da tabela 44. O ensaio foi realizado para três corpos de provas de cada mistura, para uma idade de cura de 90 dias.

Tabela 44 – Soluções para ensaio de durabilidade.

Produto	Teor de pureza	Concentração da solução (mol/L)
Cloreto de amônio NH ₄ Cl	99,5% (100% adotado)	1
Ácido clorídrico HCl	37%	0,5
Ácido acético HAc	99,7% (100% adotado)	1

Fonte: Dinâmica (2013)

Durante as leituras de pH, ocorreu a troca de soluções ácidas a partir dos valores mostrados na tabela 45.

Tabela 45 – Valores referenciais de pH

Solução	pH (variação de valores)
NH ₄ Cl	9,0 - 9,5
HCl	2,0 - 2,5
HAc	4,0 - 4,5

Fonte: Própria autora

Realizou-se também a leitura de massas, para a análise da variação da perda de massa ao longo do tempo. Ao final do ensaio foi possível analisar a perda de resistência e

realizar uma comparação entre o comportamento dos aglomerantes ativados alcalinamente e aglomerantes a base de cimento Portland.

13.2.1.1 Resistência Mecânica

Foi analisado o comportamento mecânico, por meio de ensaio de resistência a compressão das argamassas que foram submetidas a ataques ácidos por um período de 200 dias.

No início do ensaio de degradação, as argamassas ativadas foram submetidas a ensaios de compressão, após um período de 90 dias de cura úmida, esses valores de resistências foram utilizados para determinar a perda de resistência após o ataque.

Os valores de resistência podem ser encontrados nas tabelas 46, 47 e 48 a seguir.

Tabela 46 - Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por HCl

MISTURA	Resistência inicial (90 dias de cura úmida)	Resistência final (após 200 dias de ataque)	Perda
	MPa	MPa	%
Argamassa - 00%CBC	52,5	5,7	89,1
GEONaOH-00%CBC	25,4	8,0	68,6
GEONaOH-25%CBC	31,1	2,6	91,6
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ - 00%CBC	39,9	5,7	85,8
GEOKOH-00%CBC	45,4	4,8	89,5
GEOKOH-25%CBC	45,4	4,9	89,2

Fonte: Própria autora

Observando os dados da tabela 46, percebe-se a grande perda de resistência de todas as matrizes, quando atacadas por ácido clorídrico, por um período muito longo, essa perda de resistência pode estar relacionada com a destruição da matriz causada pelo ácido.

Os geopolímeros ativados com NaOH e com NaOH+ Na₂SiO₃, sem CBC, na mistura foram os que apresentaram menores perdas de resistência mecânica em comparação a argamassa convencional com Cimento Portland.

Para as argamassas ativadas com KOH, observam-se perdas iguais para os geopolímeros com e sem CBC, na composição.

Tabela 47 – Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por NH₄Cl.

MISTURA	Resistência inicial (90 dias de cura úmida)	Resistência final (após 200 dias de ataque)	Perda %
	MPa	MPa	
Argamassa - 00%CBC	52,5	8,8	83,3
GEONaOH-00%CBC	25,4	16,9	33,4
GEONaOH-25%CBC	31,1	23,1	25,7
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	39,9	39,9	0,0
GEOKOH-00%CBC	45,4	45,3	0,2
GEOKOH-25%CBC	45,4	23,4	48,4

Fonte: Própria autora

As argamassas atacadas com NH₄Cl apresentaram menores perdas de resistência em relação às argamassas atacadas com HCl. Todos os geopolímeros apresentaram melhores resistências em relação à argamassa controle (com Cimento Portland). Observa-se que para os geopolímeros ativados com NaOH+ Na₂SiO₃ e KOH, sem CBC, na composição a resistência não sofreu alteração.

Tabela 48 - Perda de resistência à compressão dos geopolímeros, após 200 dias de ataque por HAc

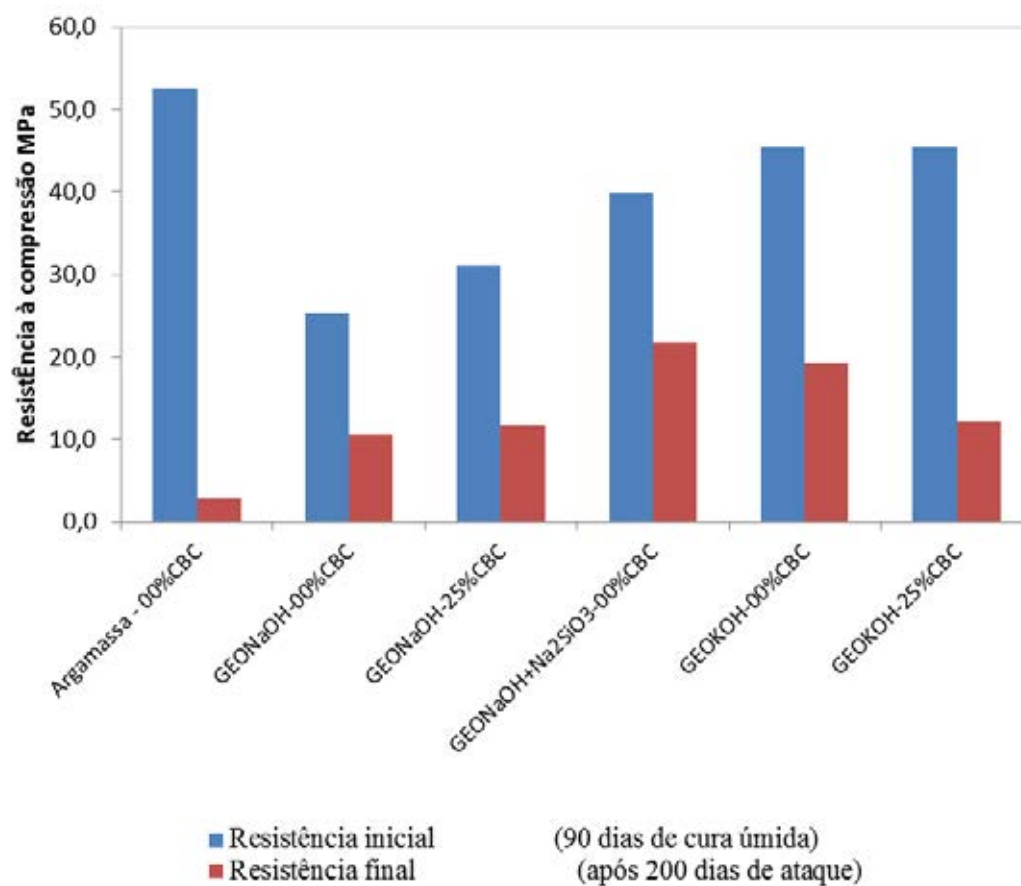
MISTURA	Resistência inicial (90 dias de cura úmida)	Resistência final (após 200 dias de ataque)	Perda %
	MPa	MPa	
Argamassa - 00%CBC	52,5	2,8	94,8
GEONaOH-00%CBC	25,4	10,5	58,5
GEONaOH-25%CBC	31,1	11,7	62,4
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	39,9	21,7	45,6
GEOKOH-00%CBC	45,4	19,3	57,4
GEOKOH-25%CBC	45,4	12,2	73,1

Fonte: Própria autora

Para a solução de HAc, as maiores perdas para as matrizes alcalinas com CBC, na composição, no entanto, essas perdas de resistência à compressão são inferiores as da argamassa controle.

Comparando os três tipos de ataque, observa-se que a resistência da argamassa controle foi mais prejudica, para o ataque com HAc.

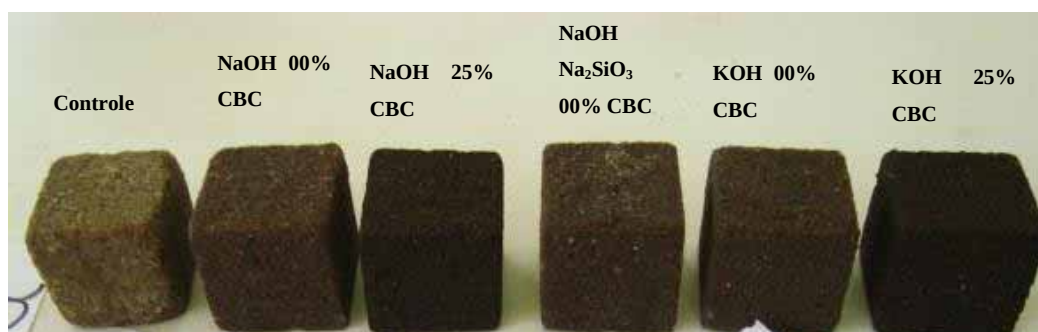
A figura 91 mostra os dados comparativos de resistência para as amostras analisadas.

Figura 91 – Perda de resistência à compressão, após 200 dias de ataque por ácidos

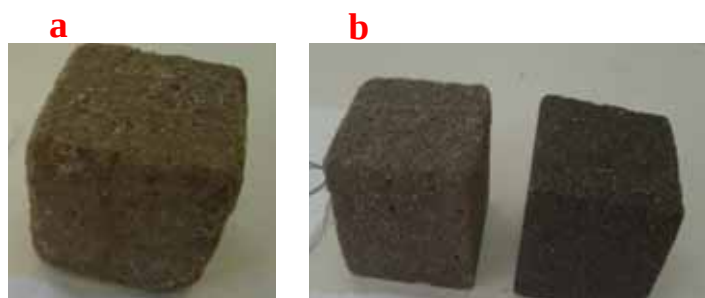
Fonte: Própria autora

13.2.1.2 Perda de massa

Ao atacar as matrizes com ácidos, percebeu-se que ao longo do tempo, os corpos de prova perderam massa. Isso pode ser observado a partir das fotos das figuras 92 e 93 a seguir de todos os corpos de provas analisados.

Figura 92 – Geopolímeros atacados com HCl, após 200 dias

Fonte: Própria autora

Figura 93 – Comparação da perda de massa entre geopolímeros com e sem CBC, com a argamassa de cimento Portland

(a) Argamassa de cimento Portland (b) Geopolímeros ativados com NaOH, respectivamente com 0 e 25% de CBC.

Fonte: Própria autora

Pelas figuras 92 e 93, percebe-se que ocorreu uma perda da matriz superficial, isso é bem nítido na figura 92 a, em que o corpo de prova da argamassa de cimento Portland, perdeu seu formato. Observa-se que as quinas da amostra se tornaram arredondadas. A olho nu, não há diferenciação do comportamento dos geopolímeros com e sem CBC.

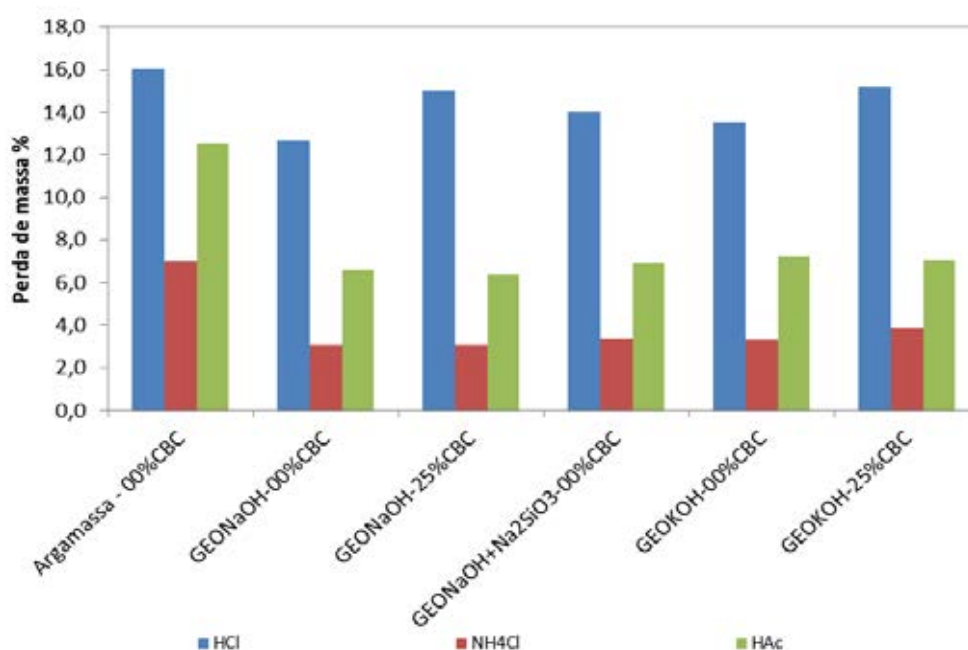
A tabela 49 e a figura 94 apresentam os dados de perda de massas para os geopolímeros.

Tabela 49 – Perda de massa para os geopolímeros atacados por soluções ácidos por um período de 200 dias

MISTURA	Perda de massa após 200 dias (%)		
	HCl	NH ₄ Cl	HAc
Argamassa - 00%CBC	16,1	7,0	12,6
GEONaOH-00%CBC	12,7	3,1	6,6
GEONaOH-25%CBC	15,0	3,1	6,4
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	14,0	3,4	6,9
GEOKOH-00%CBC	13,5	3,3	7,3
GEOKOH-25%CBC	15,2	3,9	7,0

Fonte: Própria autora

Figura 94 – Perda de massa para os geopolímeros atacados por soluções ácidos por um período de 200 dias



Fonte: Própria autora

Como já esperado a argamassa de cimento Portland apresentou a maior perda de massas para todos os tipos de soluções ácidas. A utilização de CBC, para a produção de geopolímeros provoca uma aumento da perda de massas, quando a matriz é atacada por HCl e NH_4Cl , para o caso do HAC, tem-se que o uso de CBC, provocou nas matrizes uma ligeira redução da perda de massa.

13.2.1.3 Frente de ataque

A fenolftaleína é um indicador de pH, mantém-se incolor em soluções ácidas e torna-se cor-de-rosa em soluções básicas, ela foi utilizada para determinar a frente de ataque dos ácidos.

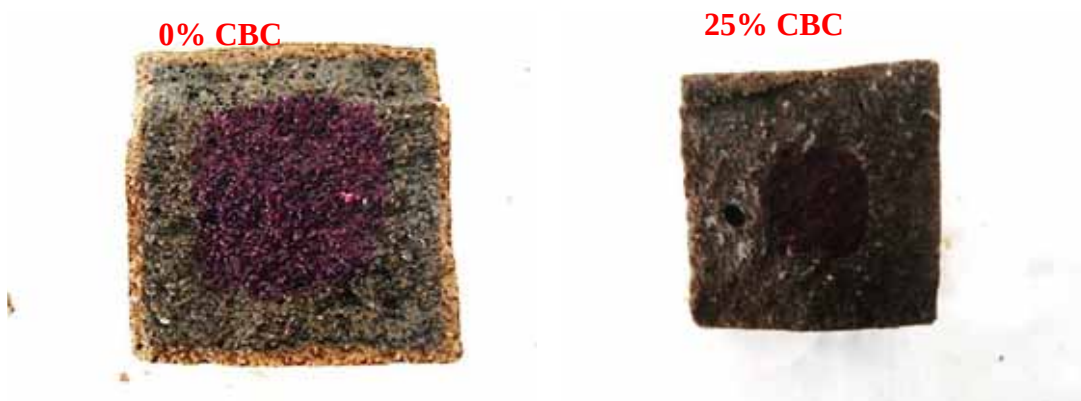
A frente de ataque do ácido NH_4Cl foi observada por meio da análise das figuras (95, 96, 97 e 98) a seguir.

Figura 95 – Imagem do corpo de prova atacado por NH_4Cl : Argamassa de cimento Portland



Fonte: Própria autora

Figura 96– Imagem dos corpos de provas atacados por NH_4Cl : Geopolímeros ativados com NaOH .



Fonte: Própria autora

Figura 97– Imagem dos corpos de provas atacados por NH_4Cl : Geopolímeros ativados com $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$.



Fonte: Própria autora

Figura 98– Imagem dos corpos de provas atacados por NH_4Cl : Geopolímeros ativados com KOH
0% CBC **25% CBC**



Fonte: Própria autora

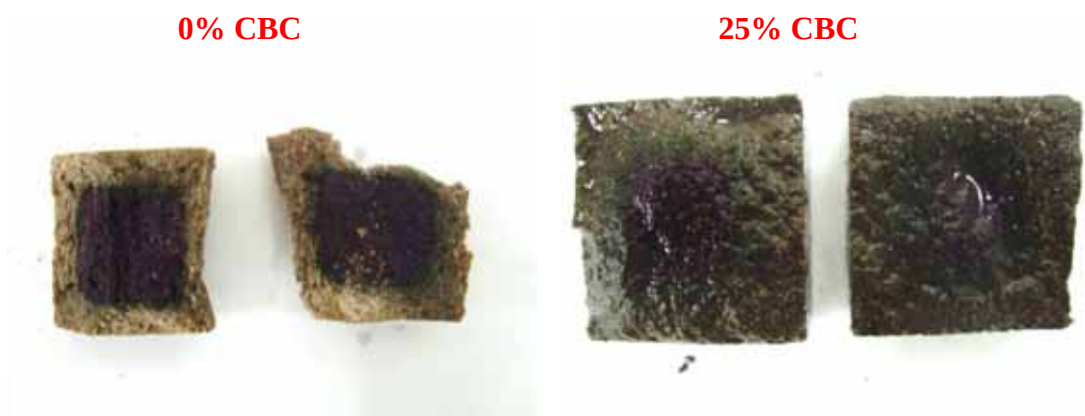
A frente de ataque do ácido HAc foi observada por meio da análise das figuras 3. 99, 100, 101 e 102 a seguir.

Figura 99 – Imagem dos corpos de provas atacados por HAc: Argamassa de cimento Portland



Fonte: Própria autora

Figura 100 - Imagem dos corpos de provas atacados por HAc: Geopolímeros ativados com NaOH



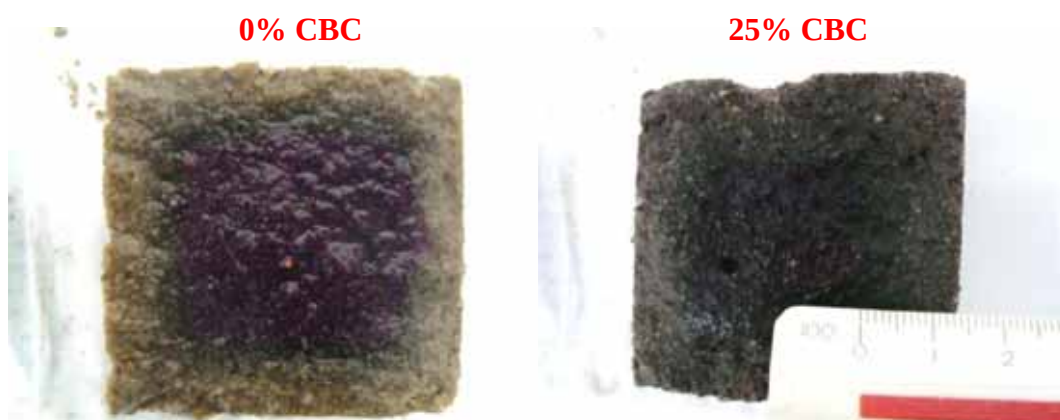
Fonte: Própria autora

Figura 101 – Imagem dos corpos de provas atacados por HAc: Geopolímeros ativados com NaOH+ Na₂SiO₃.



Fonte: Própria autora

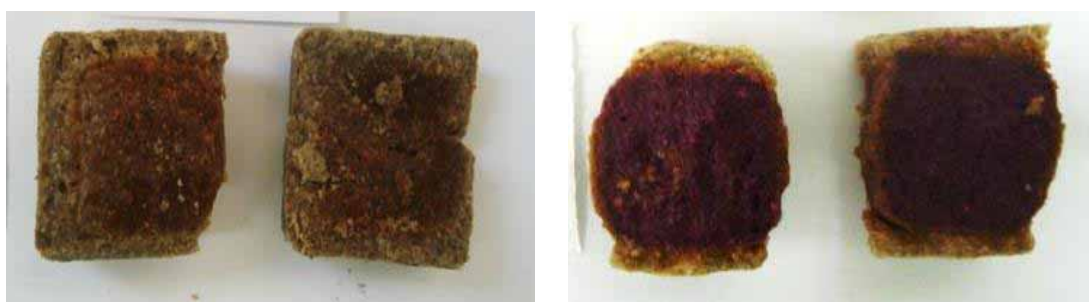
Figura 102 – Imagem dos corpos de provas atacados por HAc: Geopolímeros ativados com KOH



Fonte: Própria autora

A frente de ataque do ácido HCl foi observada por meio da análise das figuras 103, 104, 105 e 106 a seguir.

Figura 103 - Imagem dos corpos de provas atacados por HCl: Argamassas de cimento Portland



Fonte: Própria autora

Figura 104 – Imagem dos corpos de provas atacados por HCl: Geopolímeros ativados com

NaOH

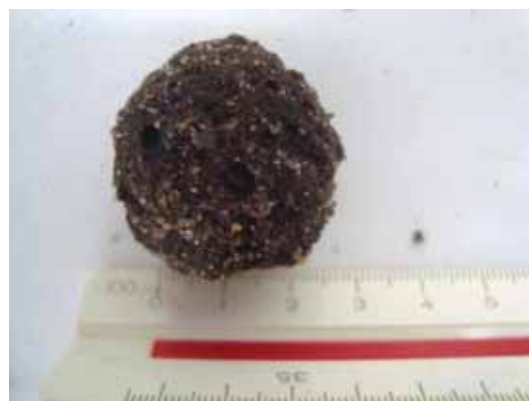
0% CBC

0% CBC



25% CBC

25% CBC



Fonte: Própria autora

Figura 105 – Imagem dos corpos de provas atacados por HCl: Geopolímeros ativados com

NaOH+ Na₂SiO₃

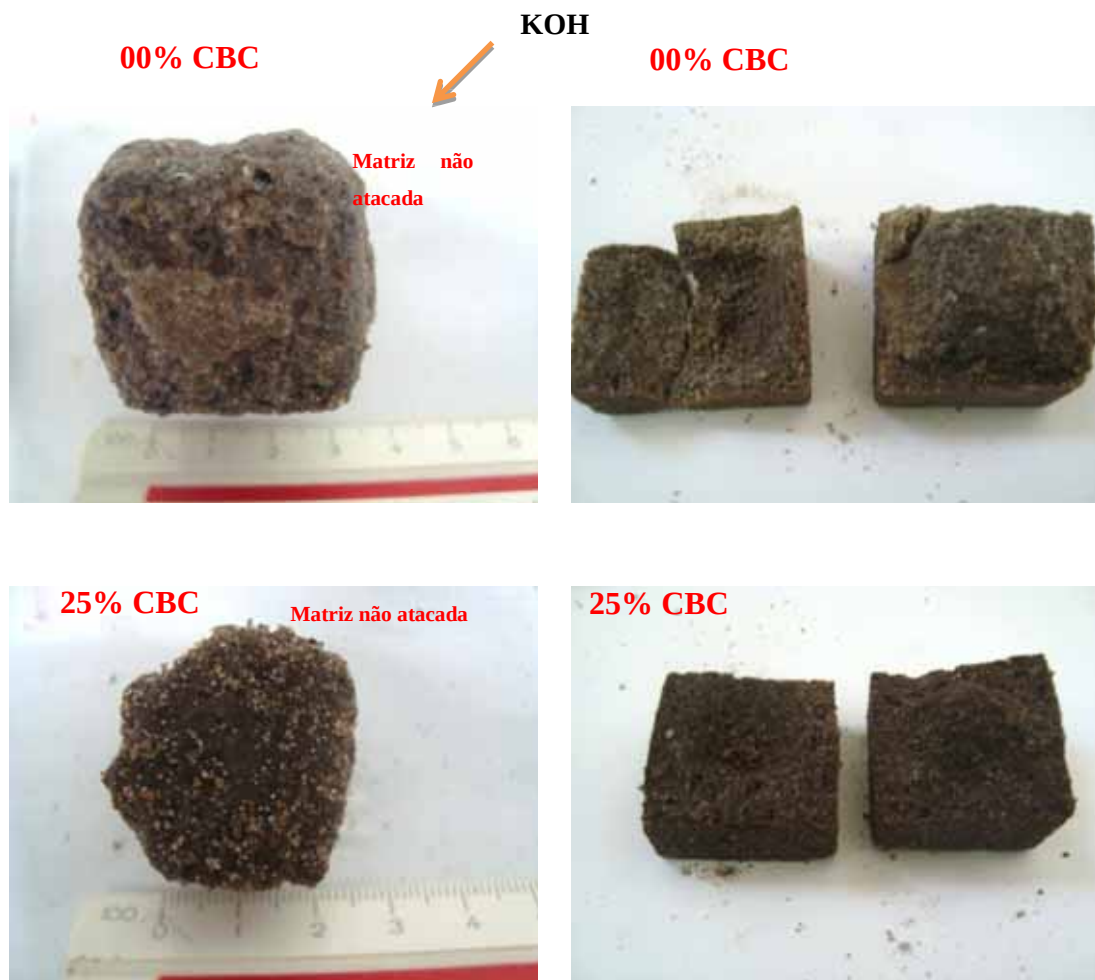
0% CBC

0% CBC



Fonte: Própria autora

Figura 106 – Imagem dos corpos de provas atacados por HCl: Geopolímeros ativados com



Fonte: Própria autora

A tabela 50 mostra os valores da frente de ataque em mm, para cada tipo de ácido.

Tabela 50 - Frente de ataca em mm, das amostras atacadas com ácido

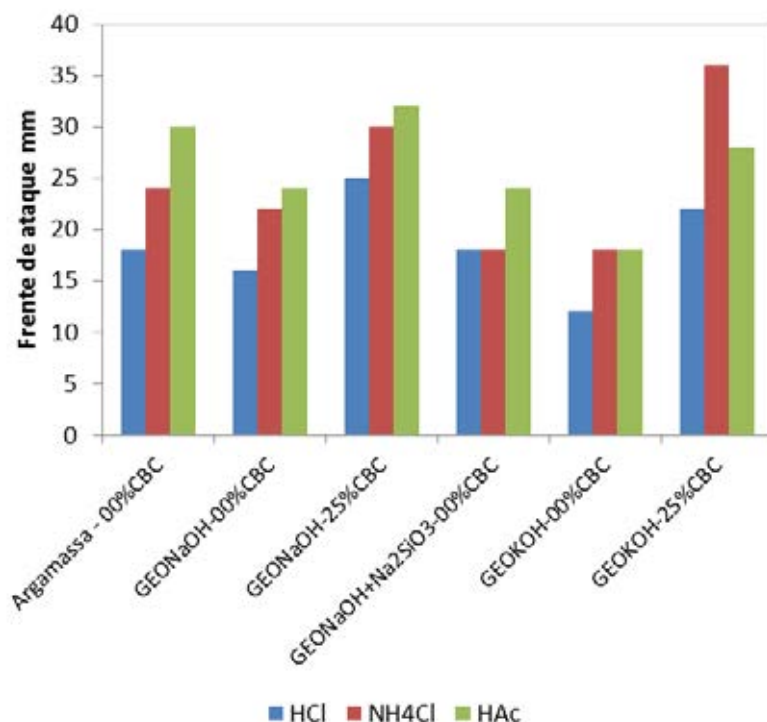
MISTURA	Frente de ataque mm		
	HCl	NH ₄ Cl	HAc
Argamassa - 00%CBC	18	24	30
GEONaOH-00%CBC	16	22	24
GEONaOH-25%CBC	25	30	32
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	18	18	24
GEOKOH-00%CBC	12	18	18
GEOKOH-25%CBC	22	36	28

Fonte: Própria autora

A frente de ataque por NH₄Cl para os geopolímeros sem CBC na composição foi similar, ao da argamassa com Cimento Portland, os geopolímeros teve grande parte de sua matriz atacada, observado que o geopolímero com KOH e 25% de CBC, foi o mais atacada.

Para o HAc, os geopolímeros sem CBC na composição tiveram desempenho superior em relação as argamassa com Cimento Portland, os geopolímeros com 25% de CBC, tiveram comportamento similares ao controle.

A partir da figura 107 tem-se um resumo das frentes de ataque, observa-se que para o HCl, a frente de ataque apresente valores menores em relação aos demais ácidos, no entanto, enquanto que para o ácido NH₄Cl e HAc, a seção considerada dos corpos de provas foi de 50 mm, para o HCl, devido à perda de massa ao longo do ensaio de degradação, a seção considerada par análise sofreu uma redução.

Figura 107 – Análise das frentes de ataque para os diversos ácidos

Fonte: Própria autora

13.2.2 Conclusões

- as soluções de NH₄Cl, ao longo do tempo sofrem um processo de neutralização, ocorrendo assim à variação de pH e ataque do Ca (OH)₂. Essa reação de neutralização está diretamente ligada ao comportamento da estrutura dos corpos de provas, visto que com o passar do tempo, os materiais se dissolvem, devido à reação de neutralização, levando a um aumento de porosidade;
- as soluções de HAc sofrem reações de dissociação, atacando a Ca (OH)₂ e o NaOH, que não sofreu reação de polimerização, levando a dissolução da

matriz. Por ser um ácido forte, ele pode chegar a atacar o silicato de cálcio hidratado S-C-H, rompendo a matriz de cimento Portland, levando a uma perda de massa e resistência mecânica maior do que o NH_4Cl ;

- c) o HCl, ele age atacando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ além de todos os produtos de hidratação do cimento Portland, destruindo assim a matriz cimentícia, que pode ser analisada pela grande perda de material ao longo do processo de degradação;
- d) observa-se ainda a alteração da matriz de cimento Portland, a coloração alaranjada nas amostras atacadas com HAc indica a perda de ferro da matriz, gerando o produto acetato férrico e a coloração amarelada, das soluções de HCl indica a formação de cloreto férrico, devido à presença de ferro do cimento.

13.3 Sulfatos

13.3.1 Preparo das soluções de sulfato para ensaio de durabilidade

As soluções foram feitas segundo as especificações da tabela 51. O ensaio foi realizado para três corpos de provas de cada mistura, para uma idade de cura de 90 dias.

Tabela 51– Soluções de sulfato para ensaio de durabilidade.

Solução	Concentração da solução (%)
Sulfato de Sódio Na_2SO_4	10
Sulfato de magnésio MgSO_4	5

Fonte: Própria autora

Realizou-se a leitura de massas e da variação dimensional, para a análise da variação da perda de massa e expansão ao longo do tempo.

13.3.1.1 Resistência Mecânica

A tabela 52 mostra a perda/ganho de resistência, para as argamassas que passaram por um processo de ataque por sulfatos de magnésio e de sódio por 300 dias.

Tabela 52 - Análise da resistência à compressão das argamassas atacadas por sulfatos aos 300 dias

Misturas	Sulfato de Magnésio			Sulfato de Sódio		
	Resistência inicial (90 dias de cura)	Resistência após 300 dias na solução	Perda de resistência	Resistência inicial (90 dias de cura)	Resistência após 300 dias na solução	Ganho de resistência
	MPa	MPa	%	MPa	MPa	%
Argamassa - 00%CBC	52,5	27,1	48,4	52,5	18,4	64,9
GEONaOH-00%CBC	25,4	23,2	8,7	25,4	25,8	-1,6
GEONaOH-25%CBC	31,1	22,4	28	31,1	25,7	17,2
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	39,9	25	37,4	39,9	46,8	-17,2
GEOKOH-00%CBC	45,4	30,8	32,1	45,4	50,7	-11,7
GEOKOH-25%CBC	45,4	22,1	51,3	45,4	45,6	-0,5

Fonte: Própria autora

Os geopolímeros apresentaram um ótimo, comportamento, quando submetidos e esses tipos de ataques, quando comparado com a argamassa com cimento Portland. Observa-se o ganho de resistência para as argamassas, atacadas com sulfato de sódio.

13.3.1.2 Perda de massa

A tabela 53 informa a variação da massa das matrizes atacadas com sulfato.

Tabela 53 - Variação da massa para as argamassas atacadas com sulfato de magnésio e de sódio aos 300 dias

Mistura	Sulfato de Magnésio			Sulfato de Sódio		
	massa inicial	massa final	Ganho de massa após 300 dias	massa inicial	massa final	Ganho de massa após 300 dias
	g	g	%	g	g	%
Argamassa - 00%CBC	290,74	295,6	1,7	291,76	305,2	4,6
GEONaOH-00%CBC	293,27	296,1	1	287,72	286,7	-0,4
GEONaOH-25%CBC	280,06	285,8	2	269,74	268,8	-0,4
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	293,64	301	2,5	296,4	295,4	-0,3
GEOKOH-00%CBC	303,36	307,4	1,3	298,74	297,7	-0,4
GEOKOH-25%CBC	274,24	280,9	2,4	283,09	280,5	-0,9

Fonte: Própria autora

Para as argamassas atacadas com sulfato de magnésio, ocorreu um pequeno ganho de massa, para todas as matrizes, as argamassas ativadas com NaOH e KOH, foram as que apresentaram os melhores valores de ganho de massa. Para as argamassas atacadas com sulfato de sódio, a variação de massas foi significativa apenas para a argamassa de cimento Portland, devido provavelmente ao ataque do sulfato ao ACH, gerando a etringita.

13.3.1.3 Variação dimensional

A tabela 54 tem os valores médios da variação dimensional das amostras atacadas por sulfatos.

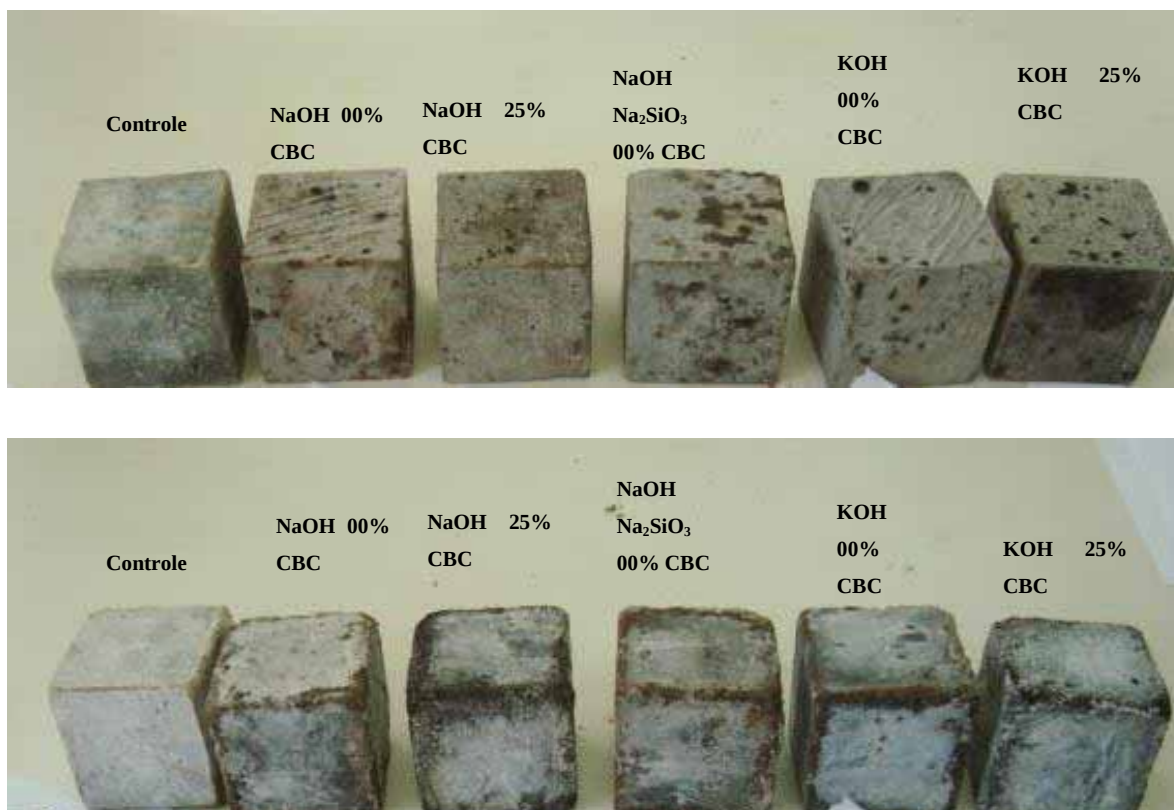
Tabela 54 - Variação dimensional das amostras atacadas por sulfato aos 300 dias

Mistura	Dimensão inicial	Dimensão final	Expansão	Expansão	Dimensão inicial	Dimensão final	Expansão	Expansão
	mm	mm	%	mm	mm	mm	%	mm
Argamassa - 00%CBC	50,8	51,7	1,8	0,9	51,5	52,6	2	1
GEONaOH-00%CBC	51,1	51,9	1,4	0,7	51,2	51,2	0	0
GEONaOH-25%CBC	50,7	50,8	0,1	0	50,8	50,9	0,3	0,2
GEONaOH+ Na ₂ SiO ₃ -00%CBC	51	52	1,9	1	51,8	51,5	-0,5	-0,3
GEOKOH-00%CBC	51,4	52,4	1,9	1	50,9	51,5	1,3	0,6
GEOKOH-25%CBC	50,6	51,3	1,5	0,7	51,2	51,1	-0,3	-0,1

Fonte: Própria autora

Observa-se que os valores médios da variação dimensional foram menores para as argamassas ativadas alcalinamente em relação à argamassa de cimento Portland. A utilização de CBC, nas misturas, ocasionou uma diminuição da expansão, para as argamassas ativadas com NaOH e KOH.

A figura 108, apresenta as matrizes atacadas por sulfatos, após os 300 dias de ensaio.

Figura 108 - Corpos de provas submetidos a ataques de sulfatos

Fonte: Própria autora

Observa-se que para as matrizes atacadas com Sulfato de sódio, não se tem a alteração da estrutura superficial, enquanto que para as matrizes atacadas com sulfato de magnésio, as matrizes tiveram as faces esbranquiçadas, além da alteração no aspecto do formato, como o aparecimento de fissuras e alteração do formato cubico do corpo de prova.

13.3.2 Conclusões

- a) a análise da dos corpos de provas submetidos a ataques de sulfatos são lentas, observando-se que a variação de pH, não é o parâmetro mais

importante. Esses ensaios com sulfatos possibilita analisar a relação entre a perda de massas e a expansão das amostras;

- b) a solução de sulfato de sódio, para as argamassas de cimento Portland, reage com o ACH (aluminato cálcico hidratado), gerando Etringita, ocasionado à expansão da matriz. Dessa forma quanto menor a quantidade de aluminato presente na composição da matéria prima, maior será a resistência por sulfatos. Esse tipo de ataque ocorre de fora para dentro, ou seja, o SO_4^{2-} , sai da solução e entra nos corpos de provas, gerando as reações e consequentemente o aumento de peso e a expansão. O SO_4^{2-} , reage também com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, levando também a expansão da matriz. Essa análise é de fundamental importância visto que a BFS, é um material rico em alumina;
- c) observou-se a formação de uma camada esbranquiçada na superfície dos corpos de provas atacados por Sulfato de magnésio, isso se deve a formação de sulfato cálcico, reação essa que ocorre devido ao alto teor de cálcio na escória utilizada;
- d) para o sulfato de magnésio, ocorre uma reação que forma Mg-S-H, devido à substituição de Ca, que tem capacidade cimentante, por Mg, que não tem capacidade cimentante, desse modo, ocorre à diminuição da resistência da matriz.

13.4 Conclusões finais em relação à durabilidade dos geopolímeros

Os ensaios das matrizes álcali-ativadas, atacadas por ácidos e sulfatos é importante, visto o grande potencial de utilização desses materiais na área da construção civil. Como já citado anteriormente, tem-se que analisar o comportamento desses novos materiais em ambientes agressivos, e a partir da análise percebe-se o melhor desempenho das matrizes geopoliméricas em relação à com cimento Portland.

A seguir encontra-se uma lista resumida dos ambientes agressivos que podem estar ocorrendo esses tipos de ataques.

- a) HAc: Empresas alimentícias, tais como de vinagre e de vinho;
- b) NH_4Cl : Empresas de fertilizantes e locais de deposição de águas residuárias;
- c) HCl: Águas industriais;
- d) Sulfatos: Solos ricos em sulfatos.

Conclui-se que:

- a) os geopolímeros atacados com HCl, apresentaram comportamento semelhante às argamassas de cimento Portland;
- b) os geopolímeros atacados com sulfato de magnésio apresentaram comportamento similar e alguns até inferiores às argamassas de cimento Portland;
- c) os geopolímeros que sofreram ataques por sulfato de sódio, não tiveram alterações significativas nas suas propriedades, mesmo para um período de exposição prolongada ao sulfato (300 dias), ocorrendo incremento da resistência à compressão.

14 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

14.1 Conclusões finais

A partir da análise microestrutural dos materiais de partida, da análise do IAR, do SG e do comportamento mecânico das argamassas a base de cimento Portland, é possível verificar a viabilidade do uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, como material pozzolânico e como aglomerante ativado alcalinamente.

As argamassas produzidas com misturas de BFS / CBC atingiram valores de resistência à compressão de 15 a 50 MPa dependendo da porcentagem de cinzas, e também da solução de ativação.

As argamassas ativadas com KOH foram as que apresentaram melhores resultados mecânicos, resultado esse influenciado pela diminuição da relação água/aglomerante em relação às demais argamassas. O uso de silicato solúveis na preparação dos ativadores mostrou-se como uma alternativa viável, para a dosagem dos aglomerantes, tendo influência direta na melhora da resistência mecânica, nas idades iniciais.

Em relação ao ensaio de durabilidade, podemos dizer que, em geral, as matrizes estudadas têm baixa suscetibilidade a ataques do tipo ácido HAc e NH_4Cl , sendo que as soluções de HCl são as que causam maior degradação das matrizes geopoliméricas. Para o HCl, observou-se uma perda de massa e resistência, para todas as argamassas estudadas, para o HAc e NH_4Cl , as matrizes ativadas, tiveram um excelente comportamento, expresso pela baixa perda de massa e resistência, as argamassas ativadas com KOH, foram as que apresentaram melhores desempenhos. Em geral, a durabilidade em meio ácido é semelhante ou superior à encontrada no cimento Portland.

Quanto ao ataque por sulfatos, o ataque por sulfato teve melhores resultados, ocorreu ganho de resistência das matrizes, mesmo passando por um processo de ataque, por um período de 300 dias. Quanto ao ataque por sulfato de magnésio, o geopolímero ativado com NaOH, foi o que apresentou melhor desempenho.

Logo a utilização de CBC é uma fonte alternativa para a produção de novos aglomerantes, contribuindo favoravelmente para a sustentabilidade ambiental.

14.2 Propostas para continuidade do trabalho

A dissertação em questão apresenta diversas aberturas de investigação e a seguir estão listados os procedimentos que podem ser realizados, para dar continuidade e acrescentar dados ao trabalho até aqui desenvolvido.

- a) controlar a temperatura e tempo de combustão da CBC, por meio de termopar, visto que a calcinação do bagaço pode influenciar na mineralogia e no comportamento amorfo e cristalino da cinza;
- b) realização de SEM e DRX para as misturas geopoliméricas aqui estudada; Aperfeiçoar as dosagens dos geopolímeros aqui apresentados alterando alguns parâmetros como: concentração do ativador, porcentagem da substituição mineral e cura;
- c) otimização das dosagens dos aglomerantes a base de cimento Portland e CBC e aprofundamento na análise microestrutural das misturas;
- d) ensaio de absorção, capilaridade e ciclagem para os geopolímeros e argamassas a base de cimento Portland estudados;
- e) análise do comportamento das argamassas ativadas alcalinamente quando submetidos a altas temperaturas;
- f) análise microestrutural para as amostras de geopolímeros atacadas por soluções ácidas e por sulfatos;
- g) ampliação dos estudos mecânicos;
- h) utilização de cinza volante com base para produção de geopolímeros.

REFERÊNCIAS

- AÏTCIN, PIERRE-CLAUDE. Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 30, n. 9 p. 1349–1359, 2000.
- ALLAHVERDI, A.; SHAVERDI, B.; NAJAFI KANI, E. Influence of sodium oxide on properties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag. **International Journal of Civil Engineerng**, Narmak, v. 8, n. 4, p. 304–314, 2010.
- ASOCIACIÓN ESPANÕLA DE NOMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE - EN 196-1**: métodos de ensayo de cementos. parte 1: determinación de las resistencias mecánicas. Madrid, 2005. 36 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11172**: aglomerantes de origem mineral - terminologia. Rio de Janeiro, 1990. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11578**: cimento portland composto: especificação. Rio de Janeiro, 1997. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653**: materiais pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro, 2012. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS — ABNT. **NBR 13276**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005. 3 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS — ABNT. **NBR 15894**: metacaulim para uso com cimento portland em concreto, argamassa e pasta - parte 1: requisitos. Rio de Janeiro, 2010. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5733**: cimento portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBRNM 248**: agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 6 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. **NBRNM 46**: agregados - determinação do material fino que passa através da peneira 75 micrometro, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBRNM 52**: agregado miúdo - determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: materiais pozolânicos - determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal: procedimento. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: materiais pozolânicos - determinação de atividade pozolânica com cimento portland - índice de atividade pozolânica com cimento - procedimento. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM: **ASTM C 618**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. New York, 2012.

BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 6, p. 1233–1246, 2005a.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 4 p. 658–670, 2005b.

BARSOUM, M. W.; GANGULY, A.; HUG, G. Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. **Journal of the American Ceramic Society**, Nova Jersey, v. 89, n. 12, p. 3788–3796, 2006.

BREW, D.; MACKENZIE, K. Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 42, n. 11, p. 3990–3993, 2007.

CASTALDELLI, V. N.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Use of slag/sugar cane bagasse Ash (SCBA) blends in the production of alkali-activated materials. **Materials**, Basel, v. 6, n. 8, p. 3108–3127, 2013.

CASTALDELLI, V. N.; TASHIMA, M. M.; MELGES, J. L. P.; AKASAKI, J. L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. L. SORIANO; PAYÁ, V, J. Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NON-CONVENTIONAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES, 14., 2013a, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: NOCMAT, 2013. v. 1, p. 1-12.

CHEN, JI-HSIEN; JONG-SHIN HUANG; YI-WEN CHANG. A preliminary study of reservoir sludge as a raw material of inorganic polymers. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 23, n. 10, p. 3264–3269, 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzilan activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in portlan cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 30, n. 5, p. 410–418, 2008.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 39, n. 2, p. 110–115, 2009.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2005. v.1, p. 345-380.

DAVIDOVITS, J. **The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information**: transfer and exploitation of scientific and technical information, EUR 7716. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1982.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, Budapest, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008. 33 p.

DAVIDOVITS, J.; MORRIS, M. **The pyramids: an enigma solved**. 2. ed. New York: Dorset Press, 2001. 236 p.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ÁLCALINE CEMENTS AND CONCRETES, 1., 1994, Ucrânia. **Proceedings...** Ucrânia: Kiev, 1994. v. 6, p.131-149.

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

FAIRBAIRN, E.M. R.; PAULA T. P.; CORDEIRO, G. C.; AMERICANO, B. B.; AMERICANO, B. B.; TOLEDO FILHO, R. D. Avaliação da substituição parcial de clínquer por cinza de bagaço de cana: redução de emissão de CO₂ e potencial de créditos de carbono. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 229-251, 2012.

FAIRBAIRN, E.M.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T.P., TOLEDO FILHO, R.D., SILVOSO. M.M. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, California, v. 91, n. 9, p. 1864 - 1871, 2010.

FAIRBAIRN, E.M.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T.P., TOLEDO FILHO, R.D., SILVOSO. M.M.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO/CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. São Paulo: FIESP/CIESP, 2001. 90 p.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 42, n. 9, p. 3055–3065, 2007.

FRIAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO JUNIOR, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 33, n. 4, p. 490 - 496, 2011.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 29, n. 6, p. 515-524, 2007.

HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, M. J. D; RANGAN, B. V. Fly ash-based geopolymer concrete. *Australian Journal of Structural Engineering*, Australian, v. 6, n. 1, p.1-10, 2004.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L. ; IDEKER, J. H. Advances in Alternative Cementitious Binders. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 41, n. 12, p. 1232-1243, 2011.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O cimento portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, p. 295-322.

KRIVENKO, P.; KOVALCHUK, G. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 42, n. 9, p. 2944–2952, 2007.

LIU, XIAO-MING; HENG-HU SUN; XIANG-PENG FENG; NA ZHANG. Relationship between the microstructure and reaction performance of aluminosilicate. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, Beijing, v. 17, n. 1, p. 108–115, 2010.

MACEDO, P. C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

MACEDO, P. C.; CASTALDELLI, V. N.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; FIORITI, C. F.; TASHIMA, M. M.; BERNABEU, J. J. P. Revisão bibliográfica sobre o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na construção civil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO , 51., 2009, Curitiba. **Anais...** São Paulo: IBRACON, 2009. p. 1-4.

MANHÃES, M. S. Adubação, correção do solo e uso de resíduos da agroindústria. In: **Tecnologia canavieira nas Regiões Norte Fluminense e Sul do Espírito Santo – Boletim Técnico n. 12**. Campos dos Goytacazes: UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1999. p. 24-31.

MARTIRENA-HERNÁNDEZ, J. F.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, 1998.

MELO, L. G. de A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filito**. 2011. 184 f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO- MAPA. **Dados estatísticos**. Brasília: MAPA, 2012. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 14 jun. 2012.

- MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JUNIOR., H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 31, n. 1, p. 22–28, 2009.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.
- OLIVEIRA, M. P.; NÓBREGA, A. F.; CAMPO, M. S.; BARBOSA, N. P. Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE MATERIAIS E TECNOLOGIAS NÃO-CONVENCIONAIS: HABITAÇÃO E INFRAESTRUTURA DE INTERESSE SOCIAL, 5. , 2004, Pirassununga. **Anais...** Pirassununga: NOCMAT, 2004. p. 15 - 30.
- PACHECO-TORGAL, F. Z.; ABDOLLAHNEJAD, A. F.; CAMÕES, M.; JAMSHIDI, Y. D. Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over portland cement or an unproven issue? **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 30, p. 400–405, 2012.
- PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: a review: part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008a.
- PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: part 2. About materials and binders manufacture. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008b.
- PAYÁ, J. J.; MONZÓ, M.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M.. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 31, n. 2 p. 227–231, 2001.
- PAYÁ, J. La transmutación sostenible de los residuos para nuevas materias primas en el ámbito del concreto. **J. Dyna**, Medellín, v. 79, n. 175, p. 38–47, 2012.
- PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2006. Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br>>. Acesso em: 27 jun. 2012.
- PUERTAS, F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; ALONSO, S.; VÁZQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cements: strength behaviour and hydration products. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 30, n. 10, p. 1625–1632, 2000.
- RAJAMMA, R.; LABRINCHA, J. A.; VICTOR, M. F. Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends. **Fuel**, Guildford, v. 98, p. 265–271.
- GEMMA, R. S. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 32, n. 9, p. 718–725, 2010.

RODRÍGUEZ, E. **Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante**: trabajo de investigación. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2009. 85 p.

ROSKOVIC, R.; BJEGOVIC, D. Role of mineral additions in reducing CO₂ emission. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 5, p. 974–978, 2005.

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

SILVA, J. E. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. 2009. 116 f. Defesa (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1981. p. 166-169.

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 30, n. 9, p. 1485-1488, 2000.

SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008. 118 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO- SNIC. **Relatório Anual até 2013**. Rio de Janeiro: SNIC, 2013. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2013.

TASHIMA, M. M. **A possibilidade do uso de cinza de casca de arroz no concreto ordinário**. Relatório de Iniciação Científica. 2003. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2003.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento portland**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)**. 2012. 454 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil, Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, 2012.

TASHIMA, M. M. ; AKASAKI, J. L. ; MELGES, J. L. P. ; SORIANO, L. ; MONZÓ, J. ; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, Guildford, v. 18, p. 833-839, 2013a.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; PAYÁ, J.; SOUSA, L. C.; PINHEIRO MELGES, J. L. High reactive rice husk ash (RHA): production method and pozzolanic reactivity. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, p. 151-163, 2012.

TASHIMA, M. M.; SORIANO L.; BORRACHERO, M. V.; MOZÓ, J.; PAYÁ, J. Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS). **Bulletin of Materials Science**, Indian, v. 36, n. 2, p. 245-249, 2013b.

TIPPAYASAM, C.; BOONSALEE, S.; SAJJAVANICH, S.; PONZONI, C.; KAMSEU, E.; CHAYSUWAN, D. Geopolymer development by powders of metakaolin and wastes in thailand. **Advances in Science and Technology**, Faenza, v. 69, p. 63-68, 2010.

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P.; FAIRBAIRN, E. M. R.; BORGES, A.; ROSA, L. P. Desenvolvimento de concretos de baixo impacto ambiental utilizando materiais cimentícios de baixo consumo de energia e emissão de CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 9., 2002, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CBE, 2002. p. 174-180.

VASCONCELOS, E. S.; FERNANDES, J. L.; BARROSO, A.; PACHECO-TORGAL, F. Concrete retrofitting using metakaolin geopolymer mortars and CFRP. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 25, n. 8, p. 3213–3221, 2011.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, Rio de Janeiro, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.

XU, H.; JANNIE, S. J.V. D. Geopolymerisation of multiple minerals. **Minerals Engineering**, London, v. 15, n. 12, p. 1131–1139, 2002.

ZIVICA, V. Effectiveness of new silica fume alkali activator. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 28, n. 1, p. 21–25, 2006.