

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA DE INFRAESTRUTURA**

MARIA EUGÊNIA LINHARES CASCAES

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DO USO DE METACALUM
E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Joinville

2016

MARIA EUGÊNIA LINHARES CASCAES

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DO USO DE METACAULIM
E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Infraestrutura, no curso de Engenharia de Infraestrutura da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Joinville.

Orientador: Dr. Luciano Senff

Joinville

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Luciano Senff pela orientação, compreensão e confiança, tornando possível o desenvolvimento deste trabalho mesmo à distância.

Ao Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina e, em especial, à Dra. Tatiana Pineda pela ajuda, paciência, disponibilidade e atenção durante as etapas de trabalho laboratorial.

Aos amigos de Florianópolis e aos amigos que fiz em Joinville por sempre estarem presentes, pelos conselhos, pelos momentos de apoio e descontração, e por compreenderem, muitas vezes, minha ausência.

À toda minha grande família, em especial, meus tios Bruno e Ilma por todo o suporte e carinho dedicados e por me acolherem como uma filha durante esses anos de faculdade.

Ao meu namorado, pelo apoio e paciência durante os conturbados finais de semestres.

Ao meu pai e, principalmente, à minha mãe e meus irmãos, indispensáveis na minha vida.

RESUMO

Um dos grandes desafios na indústria da construção civil, a fim de diminuir os impactos gerados pela produção do cimento Portland, é a busca por materiais alternativos que possam reduzir o seu consumo ou até mesmo substituí-lo. Os materiais geopoliméricos vêm ganhando espaço em pesquisas e aplicações práticas, pois apresentam características similares aos materiais à base de cimento. Os geopolímeros são constituídos a partir da polimerização de matérias primas ricas em aluminossilicatos na forma amorfa ou semi cristalina, ativadas quimicamente por uma solução alcalina. Nesta pesquisa, foi utilizado como fonte de aluminossilicato o metacaulim, enquanto, para a solução ativadora, foi usado o hidróxido de sódio (NaOH). Para a produção das pastas geopoliméricas, foram mantidas constantes a concentração do ativador em 10 M e a relação sólido/solução em 1,2, substituindo o metacaulim por cinza de casca de arroz nas proporções de 0, 15, 30 e 45%. As amostras foram avaliadas no estado fresco (reologia em 0 minutos) e no estado endurecido (propriedades físicas, resistência à compressão, microscopia eletrônica e EDS para 28 dias). Nos resultados do ensaio de reologia observou-se influência da quantidade de água usada nas pastas, além da alta viscosidade do material e dificuldade de manuseio. Os resultados de resistência à compressão foram mais elevados nas amostras que não houve substituição de CCA.

Palavras chave: Geopolímeros, metacaulim, cinza de casca de arroz, reologia.

ABSTRACT

One of the great challenges in the construction industry, in order to reduce the impacts generated by Portland cement production, is the seeking for alternative materials that could reduce its consumption or even replace it. The geopolymeric materials have been gaining ground in researches and practical applications, because they have similar characteristics to materials cement based. The geopolymers are constituted from the polymerization of raw material with high ratio of aluminosilicate in amorphous or semi-crystalline form, chemically activated by alkaline solution. In this research, the metakaolin was used as source of aluminosilicate, while sodium hydroxide (NaOH) was used as activator solution. For the geopolymeric paste productions, the activator concentration 10 M and the relation solid/solution in 1,2 were kept constant, replacing the metakaolin for rice husk ash in the proportions of 0, 15, 30 and 45%. The samples were evaluated in fresh state (rheology at 0 minutes) and in hardened state (physical properties, compressive strength, SEM and EDS in 28-days). In the rheology result tests, it was observed the influence of the quantity of water used on the pastes, besides the high viscosity of the material and the difficulty of handling. The results of compressive strength were higher in the samples that did not have rice husk ash replacement.

Key-words: Geopolymers, metakaolin, rice husk ash, rheology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Representação esquemática dos polissialatos	16
Figura 2 -	Quadro geral de aplicações dos geopolímeros	20
Figura 3 -	Plano experimental	25
Figura 4 -	Distribuição do tamanho das partículas de Metacaulim	26
Figura 5 -	Difração de raios-X do Metacaulim.....	26
Figura 6 -	Matérias primas usadas na produção do geopolímero: (a) Metacaulim; (b)NaOH; (c)NaOH perolado; (d) Cinza de casca de arroz.....	27
Figura 7 -	Ensaio de reologia: (a) Misturador; (b) Pasta geopolimérica com adição de CCA; (c) Viscosímetro.....	29
Figura 8 -	Ensaio de propriedades físicas: (a) Amostras imersas em água; (b) Pesagem da amostra imersa.....	31
Figura 9 -	(a) Máquina para o ensaio de resistência à compressão; (b) Corpo de prova sendo rompido.....	32
Figura 10 -	(a) Amostras preparadas para o ensaio; (b) MEV e EDS.....	33
Figura 11 -	Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F1 (0% CCA) no tempo t_0	34
Figura 12 -	Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F2 (15% CCA) no tempo t_0	35
Figura 13 -	Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F3 (30% CCA) no tempo t_0	35
Figura 14 -	(a) Porosidade aberta, (b) Absorção de água e (c) Densidade aparente das amostras aos 28 dias de cura.....	37
Figura 15 -	Relação entre absorção de água e porosidade aberta.	38
Figura 16 -	Resistência à compressão dos geopolímeros após 28 dias de cura.	39
Figura 17 -	Resistência à compressão X Porosidade aberta.....	39
Figura 18 -	(a) MEV com ampliação de 1000x, (b) EDS da formulação F1 e (c) EDS do ponto em destaque.....	40
Figura 19 -	MEV com ampliação de 1000x e EDS da formulação F2.....	41

Figura 20 - MEV com ampliação de 1000x e EDS da formulação
F3.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do Metacaulim determinada por FRX.....	26
Tabela 2 - Composição química da CCA determinada por FRX.....	27
Tabela 3 - Formulações das amostras de geopolímero.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al – Alumínio

Ca – Cálcio

CaO – Óxido de cálcio

CCA – Cinza de casca de arroz

CERMAT – Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CO₂ - Dióxido de carbono (gás carbônico)

EDS – Energy Dispersive X-ray Spectrometer

K - Potássio

KOH – Hidróxido de Potássio

M - Molar

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

Mg - Magnésio

min – Minuto

MK –Metacaulim

mm – Milímetro

MPa - Megapascal

Na - Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

OH - Hidroxila

Si – Silício

W/m.K – Watts por metro Kelvin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Geopolímeros	15
2.1.1 Metacaulim	16
2.1.2 Ativadores	18
2.1.3 Aplicação na construção civil	19
2.2 Cinza de casca de arroz	21
2.3 Reologia	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Materiais	26
3.1.1 Metacaulim (MK)	26
3.1.2 Hidróxido de Sódio (NaOH)	27
3.1.3 Cinza de Casca de Arroz (CCA)	27
3.2 Metodologia Experimental	28
3.2.1 Ensaio no estado fresco	29
3.2.1.1 Reologia	29
3.2.2 Ensaio no estado endurecido	30
3.2.2.1 Propriedades físicas: Densidade aparente, Porosidade aberta e Absorção de água	30
3.2.2.2 Resistência à compressão	31
3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Estado fresco	34
4.1.1 Reologia	34
4.2 Estado endurecido	36
4.2.1 Propriedades físicas: Densidade aparente, Porosidade aberta e Absorção de água	36
4.2.2 Resistência à compressão	38
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40

5 CONCLUSÃO	43
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	43
REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Há muitos anos o homem tem buscado os mais diversos tipos de materiais para utilizar na construção civil e em obras de grande porte, procurando atender cada vez mais variadas solicitações de carregamentos e diferentes condições climáticas. Obras assim impõem aos materiais exigências mecânicas, alta durabilidade e resistência a intempéries, principalmente quando submetidas ao ataque de agentes físicos e químicos como, por exemplo, em obras litorâneas.

Um dos materiais de construção mais utilizados na antiguidade assemelha-se ao que hoje conhecemos como concreto. A maioria dessas obras empregava materiais formados de pedras e ligantes, constituídos a partir de argilas, cinzas vulcânicas, calcário e resinas animais e vegetais. Os romanos faziam largo uso de uma tufa zeolítica encontrada aos pés do monte Vesúvio, na cidade de Pozzuoli.

O material utilizado por eles (romanos) ficou popularmente conhecido como pozolana, nome atualmente associado a qualquer material, independentemente de sua origem mineralógica, que produzisse reações químicas quando misturado com água e cal, levando à formação de uma pasta endurecida e, portanto, servindo como aglomerante (ROCHA, 2005).

Com a evolução da construção civil através dos anos, o concreto vem sendo um dos materiais mais amplamente usados devido a sua versatilidade de confecção, moldagem e baixo custo. É, por definição, um material homogêneo composto por agregados (brita, areia, material pulverizado) e por um aglomerante, normalmente cimento, misturado com água e que possui função de uni-los, conferindo resistência mecânica com o passar do tempo.

O cimento Portland, aglomerante mais utilizado em misturas de concreto, além de necessitar de grande quantidade de energia em seu processo de produção, emite quase 2 bilhões de ton/ano de gás carbônico (CO₂) (SHI; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2011 *apud* CESARI, 2015). A fim de reduzir as emissões de CO₂ e o impacto ambiental causado pela produção de cimento, a busca por novos materiais e processos construtivos tornou-se preocupação de interesse mundial.

Segundo Poon *et al.* (2001) *apud* Oliveira (2007), avanços na tecnologia do concreto mostram que o uso de pozolanas é essencial para sua produção a fim de melhorar propriedades físicas, além de tornar-se bastante atrativo economicamente devido ao menor custo de obtenção desses materiais. O volume total de

subprodutos pozolânicos e cimentantes gerados excedem 500 milhões de ton/ano no mundo, advindos de fornos de usinas termoelétricas, metalúrgicas e siderúrgicas.

Um dos grandes desafios do setor industrial juntamente com o setor de pesquisa é a utilização da tecnologia para desenvolver materiais alternativos para a indústria da construção, buscando aprimorar as características, beneficiando os materiais e tornando-os mais sustentáveis, seja pelo prisma da concepção e produção quanto da reutilização.

Neste sentido, as produções de materiais alternativos ao cimento indicam o cimento alcalino ou geopolimérico como uma excelente opção.

Os materiais geopoliméricos apresentam características similares aos materiais à base de cimento e são produzidos por ativação alcalina de aluminossilicatos. Podem ter origem natural ou industrial, e são atraentes em termos de mercado devido ao baixo custo e menor agressão ao meio ambiente.

Os geopolímeros já possuem aplicação prática em diversas partes do mundo, sendo empregados como dormentes de ferrovias, blocos refratários, painéis pré-fabricados, reparações de rodovias e em obras de infraestrutura de pavimentação (GLASBY *et al*, 2015). Pode-se citar ainda outras finalidades para o uso dos geopolímeros como cimento para ambientes agressivos, reparos estruturais e contenção de resíduos tóxicos.

Outra grande tendência no campo de pesquisas que vem sendo colocada em prática é a utilização de resíduos não como materiais alternativos ao cimento, mas como adições em pastas. O aumento do consumo desses resíduos pode ajudar a minimizar problemas ambientais relacionados à eliminação inadequada. Os resíduos empregados possuem diferentes características, dependentes da sua origem, tamanho das partículas e composição química, aos quais podem alterar a resistência, coloração, porosidade, trabalhabilidade, entre outros.

Diante disso, com base nas vantagens do uso de geopolímeros e no seu potencial de aplicação, esta pesquisa concentra-se em analisar alguns parâmetros físicos e mecânicos de pastas feitas a partir de metacaulim como fonte de aluminossilicato para a produção de geopolímero, com substituição de resíduos de cinza de casca de arroz.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma pasta geopolimérica a partir da substituição parcial do metacaulim pela cinza de casca de arroz.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, estipularam-se os seguintes objetivos específicos:

- Definir as formulações a serem desenvolvidas;
- Analisar o comportamento reológico das pastas geopoliméricas;
- Produzir corpos de prova para avaliar propriedades físicas (densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água), propriedade mecânica (resistência à compressão) e microestrutura do material para 28 dias de cura;
- Avaliar a influência de diferentes quantidades de cinza de casca de arroz na microestrutura do material.

O trabalho estrutura-se em cinco capítulos. O primeiro capítulo é relativo a introdução, na qual apresenta a importância do estudo, sua justificativa, os objetivos e a metodologia do trabalho. No segundo capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica sobre geopolímeros e cinza de casca de arroz, materiais que serão utilizados na fabricação das pastas geopoliméricas. O terceiro capítulo abordará o estudo experimental e a metodologia adotada para o desenvolvimento da pesquisa, contendo os materiais e os métodos laboratoriais de ensaio. A discussão e a análise dos resultados obtidos serão apresentadas no quarto capítulo. Por fim, no capítulo cinco, serão apresentadas as considerações finais deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geopolímeros

Os geopolímeros foram descritos pela primeira vez por Davidovits como uma adaptação moderna do aglomerante utilizado pelos romanos e egípcios. Davidovits (1994) constatou, através de estudos químicos e mineralógicos, que os blocos das pirâmides do Egito não são de pedra calcária natural, mas sim de um aglomerante composto de calcário e hidróxido de sódio, produzidos *in situ* pela mistura de cal, carbonato de sódio e água.

O termo geopolímero refere-se a um produto originado de uma reação específica entre aluminossilicato sólido e uma solução aquosa de um silicato ou hidróxido alcalino (DAVIDOVITS, 1994). É introduzido também para representar polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá a partir da polimerização de matérias primas naturais de origem geológica que contenham aluminossilicatos. Pinto (2004) *apud* Vassalo (2013) considera o resultado desse processo de polimerização em condições altamente alcalinas, um produto cuja estrutura é comparada a uma rocha e sua composição química à zeólitas aluminossilicatos cristalinas, divergindo, no entanto, por apresentarem uma estrutura amorfa. Essa característica quase totalmente amorfa confere aos geopolímeros maior velocidade nas reações quando comparados à estruturas cristalinas.

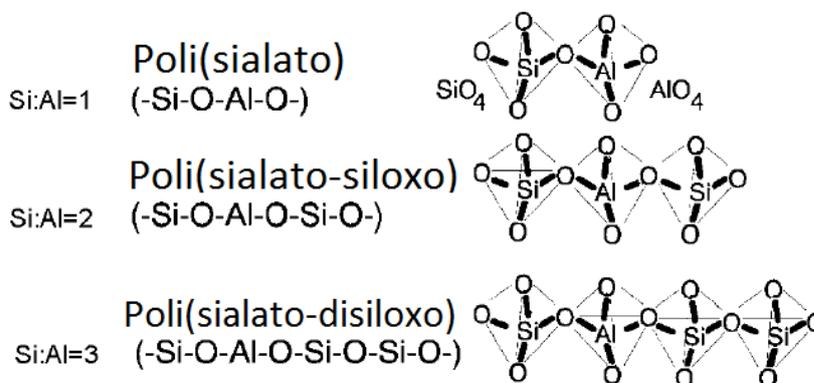
Os geopolímeros são formados basicamente por materiais cimentícios suplementares (componentes cimentantes) e líquidos alcalinos. Wallah (2006) *apud* Vassalo (2013) relata que os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, geralmente à base de sódio ou potássio, mais comumente utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), e que, por vezes, são combinados também com silicato destes mesmos metais.

Outra terminologia adotada por Davidovits, em 1976, para designar os geopolímeros é a de polissialatos, abreviatura de poli-silico-aluminatos, os quais representam uma cadeia molecular de estrutura amorfa à semicristalina constituída de silício, alumínio e oxigênio. Para Davidovits (1994), a estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação de geo-síntese - ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C, com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica. A reação

de geo-síntese induz, por ativação alcalina, o alumínio dos materiais geopoliméricos em uma estrutura de matriz silicosa, através de um arranjo tridimensional no qual os átomos de silício (Si) alternam-se com os de alumínio (Al) em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios (SILVA, 2000 *apud* VASSALO, 2013).

A representação desses arranjos tridimensionais se dá de acordo com a razão Si/Al, sendo classificado em três tipos, Poli(sialate) com razão Si/Al=1, Poli(sialate-siloxo) com razão Si/Al=2, e Poli(sialate-disiloxo) com razão Si/Al=3, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática dos polissialatos.



Fonte: Davidovits (2002).

Pesquisadores estudaram o efeito das proporções de Si/Al nos geopolímeros produzidos por ativação do metacaulim e concluíram que a razão ideal entre eles é de 1,5 a 2, observando que valores superiores a este diminuíram suas propriedades mecânicas (VASSALO, 2013).

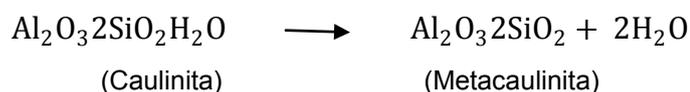
2.1.1 Metacaulim

Em teoria, qualquer material que contenha alumínio e silício em sua composição tem potencial para ser fonte de aluminossilicatos no processo de geopolimerização. Das principais matérias primas para sintetizar geopolímeros pode-se citar o caulim, o metacaulim, a cinza de queima de carvão mineral (cinza volante ou pesada), pozolanas naturais, escórias de alto-forno, cal, cinza de casca de arroz, entre outros (DAVIDOVITS, 1991 *apud* CESARI, 2015).

O metacaulim é um material aluminossilicato que tem origem no tratamento térmico do caulim, o qual sofre um processo de desidroxilação tornando o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina (BOCA SANTA, 2012). O termo “meta” significa mudança e, na química, é empregado para denotar um composto “menos hidratado”, decorrente da desidroxilação realizada (ROCHA, 2005).

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para a produção de geopolímeros, entre eles SiO_2 , cerca de 52%, e Al_2O_3 , com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impureza composta de quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006 *apud* BOCA SANTA, 2012).

O caulim, matéria prima para sua produção, é um minério argiloso obtido através do beneficiamento de argilas cauliníticas, composto por silicatos de alumínio hidratados, tendo como um dos principais constituintes a caulinita. Segundo Pinto (2006), ao aquecer o caulim a temperaturas específicas, dá-se a desidroxilação - perda das hidroxilas (OH) que se agrupam, liberando uma molécula de água, deixando em seu lugar uma molécula de oxigênio, conforme representado na reação básica abaixo:



Em seus estudos, Davidovits calcinou a caulinita entre 750° a 800°C, por um período de 6 horas. Entretanto, para muitos autores, a temperatura ideal de calcinação para a geração do metacaulim está entre 700° a 800°C, dependendo da pureza, composição química e mineralógica e cristalinidade das argilas. Temperaturas inferiores a 600°C e superiores a 900°C não são consideradas satisfatórias devido à cristalização do material ou a presença de água.

Para Rocha (2005), a produção de metacaulim, em geral, se resume às seguintes etapas:

- Prospecção de argila caulinítica
- Beneficiamento e eliminação de impurezas
- Secagem
- Calcinação

- Moagem e Micronização

A etapa final de micronização serve para reduzir o tamanho das partículas garantindo a reatividade do material. É importante lembrar que o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e coloração.

2.1.2 Ativadores

A microestrutura e as propriedades dos geopolímeros dependem em grande parte da composição química da matéria prima e dos ativadores, bem como da proporção adequada entre sílica e alumina e entre os ativadores utilizados. A geopolimerização é um processo que ocorre entre aluminossilicatos e um ativador químico em meio aquoso, em condições altamente alcalinas.

Palomo et al., (1999) definem a ativação alcalina como um processo químico que transforma estruturas vítreas (amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis) em um material cimentício compacto. As partículas do material fonte de aluminossilicatos dissolvem-se ao entrarem em contato com a solução ativador, ocorrendo a quebra das ligações originais da matéria-prima (CESARI, 2015).

Alguns autores acreditam que a dissolução dos aluminossilicatos se inicia na presença de íons hidroxila (OH^-), que funciona como um catalisador na reação. Quanto maior a quantidade de íons (OH^-) maior será o grau de polimerização do material. O tipo de material utilizado como ativador químico e a quantidade de íons hidroxila disponíveis na solução após o contato com a água influenciam o desenvolvimento da resistência do geopolímero produzido, concluindo-se que o aumento da concentração molar resulta em maior resistência (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005 *apud* CESARI, 2015).

A ativação pode ser feita utilizando qualquer cátion de origem alcalina, tanto de metais alcalinos como alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+), sendo, no entanto, os cátions de Na^+ e K^+ os empregados na maioria dos estudos (BOCA SANTA, 2012). Para Konmitsas *et al.*, (2007), o ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra o balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} , levando em consideração a origem do material escolhido e o tipo de geopolímero que se pretende produzir. Vale a pena ressaltar que, apesar de

existirem muitos estudos acerca do tema, a quantidade exata do ativador ainda não foi definida, sendo usualmente empregada nos trabalhos concentração de NaOH na faixa de 5-16 mols e de KOH na faixa de 4-8 mols.

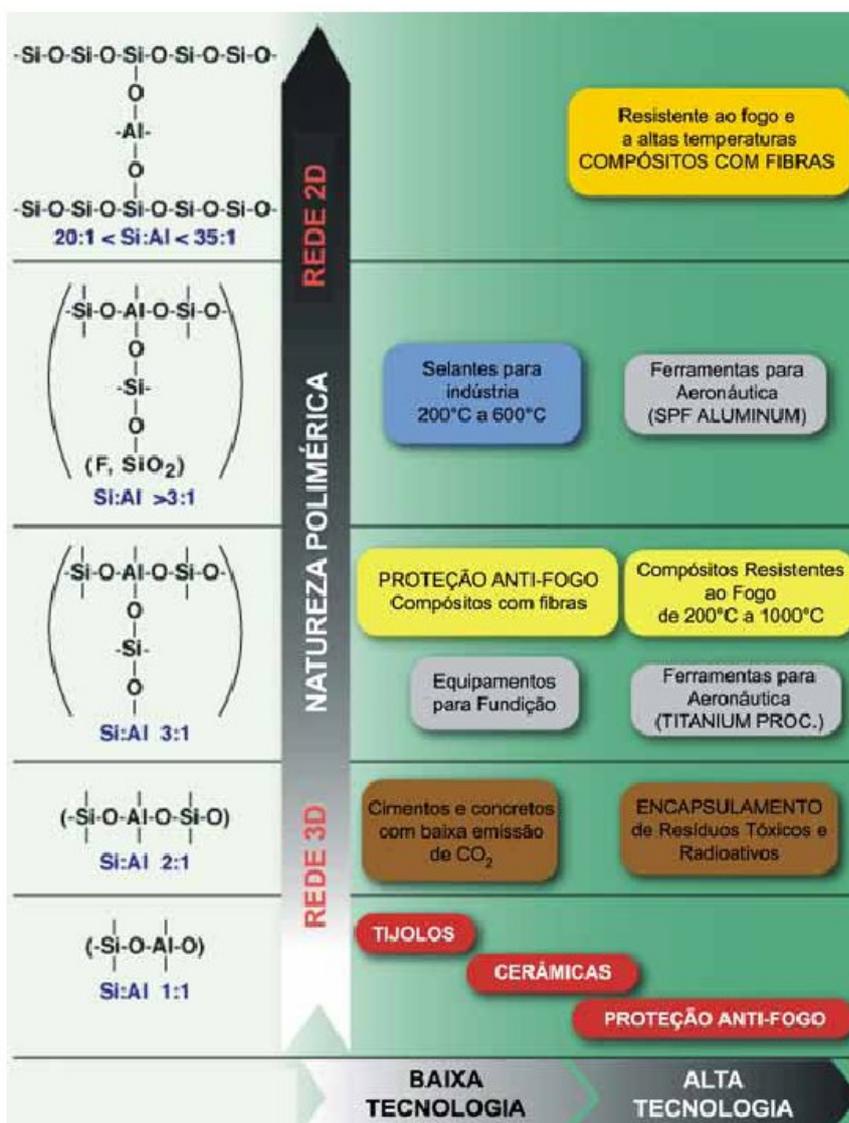
2.1.3 Aplicação na construção civil

Os materiais geopoliméricos oferecem um grande potencial de aplicação em diversos setores da indústria, tendo em vista que podem apresentar alta resistência mecânica, resistência ao gelo e degelo e, ainda, excelente comportamento frente ao fogo. Para Davidovits (2002), essa variedade inclui desde materiais de construção e pavimentação, materiais resistentes ao fogo, telhas de cerâmica, materiais refratários e materiais de fundição, até materiais compósitos, sistemas de resinas de alta tecnologia, além de servirem de barreira de contenção para resíduos tóxicos e radioativos.

Segundo Pinto (2006), o desenvolvimento dos geopolímeros segue duas grandes linhas de atuação: a primeira, dirigida à obtenção de materiais de baixo custo e consumidos em grandes quantidades, a exemplo da construção civil, onde são usados como matéria prima, além de metacaulim, escórias, cinzas volantes e aluminossilicatos com razão Si/Al de 1 a 3; a segunda é direcionada a materiais mais sofisticados e, conseqüentemente, mais caros com razões de Si/Al podendo alcançar valores de até 35, a fim de substituir plásticos, alguns metais e produtos cerâmicos, admitindo-se a incorporação de fibras de vários tipos (amianto, carbono, vidro).

Através de seus estudos sobre geopolímeros, Davidovits resumiu em um quadro, adaptado por Pinto (Figura 2), os possíveis tipos de materiais formados em função da razão Si/Al e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica.

Figura 2 - Quadro geral de aplicações dos geopolímeros.



Fonte: Pinto, 2006.

O avanço dos estudos de pastas geopoliméricas relacionados à concentração do ativador alcalino, a dosagem sólido/líquido na mistura, ao tempo e temperatura de cura, adequaram as pastas para a fabricação de produtos como argamassas de concreto, espumas geopoliméricas, tijolos e blocos sólidos (SINGH *et al.*, 2015).

Vantagens da substituição dos cimentos convencionais por geopolímeros foram citadas por Cunha (2013). Dentre elas pode-se destacar:

- Matéria prima abundante, sendo possível produzir geopolímeros a partir de pozolanas ou aluminossilicatos de resíduos industriais;

- Economia de energia e sustentabilidade ambiental, já que a produção de geopolímeros não requer grandes quantidades de energia, resumindo-se a temperaturas entre 600° e 900°C e baixa emissão de CO₂;
- Processo de produção simples, limitando-se a mistura de pozolanas com um ativador alcalino;
- Rápido ganho de resistência;
- Excelente durabilidade, apresentando resistência a ataques de ácidos e de sulfatos;
- Elevada resistência ao fogo, conseguindo resistir a temperaturas de 1000° a 1200°C sem perder características funcionais;
- Baixa condutividade térmica, valores entre 0,24 a 0,3 W/m.K;
- Capacidade de imobilização de íons de metais pesados.

No entanto, para que ocorra a inserção efetiva dos geopolímeros em larga escala na indústria da construção civil, importantes questões devem ser levantadas quanto a síntese dos geopolímeros e a matéria prima utilizada. A origem da fonte de aluminossilicato, a concentração e o tipo de ativador alcalino, e a relação sólido/líquido da pasta influenciam diretamente a resistência mecânica e a reologia do geopolímero. Dessa forma, se faz necessário um ajuste desses fatores a fim de tornar seu manuseio e processo de produção mais simples, conferindo as características desejadas, sem que haja elevada viscosidade ou prejuízos nas propriedades mecânicas.

2.2 Cinza de casca de arroz

A casca de arroz, por definição, é um revestimento protetor dos grãos formado durante o seu crescimento, apresentando baixa densidade e volume elevado. É um material fibroso cujos maiores constituintes são a celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). Para HOUSTON (1972) *apud* SILVA (2009), esses resíduos inorgânicos são constituídos por cerca de 95 a 98% de sílica na forma amorfa hidratada. Esta variação no percentual, bem como o teor e os tipos de impurezas presentes na casca de arroz ocorre em função da espécie da planta

cultivada, fatores climáticos, condições e tipo de solo, sistema de cultivo e até mesmo quantidade de fertilizantes empregados.

A combustão controlada desse material remove a celulose e a lignina da casca de arroz, deixando a sílica com alta superfície específica e algumas impurezas em pequenas quantidades, tais como óxidos de potássio, magnésio, sódio, fósforo e alumínio (MEHTA & PITT, 1977 *apud* DAFICO, 2001).

A cinza de casca de arroz, quando processada adequadamente, se torna uma pozolana, produto sílico-aluminoso que, predominantemente na fase amorfa, se solubiliza em meio alcalino e reage em solução com CaO, resultando em silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Os C-S-H são o principal produto da hidratação do cimento Portland, entretanto sendo pozolanas materiais sílico-aluminosos, podem também ser formados aluminatos (SILVA, 2009).

Mehta e Monteiro (2008) *apud* Silva (2009) classificam a cinza de casca de arroz como uma pozolana constituída essencialmente de sílica na forma não-cristalina, altamente reativa. Em condições ótimas de queima, com a temperatura situando-se na faixa de 500 a 700°C, a sílica residual é mantida na fase amorfa.

Para melhorar a condição de pozolanicidade, é necessário que a cinza de casca de arroz sofra um processo de moagem, reduzindo sua granulometria. Pouey (2006) *apud* Silva (2009) afirmou que em termos de resistência a compressão, o tratamento físico da CCA foi o que produziu maiores benefícios.

Em pesquisas realizadas por Mehta (1994) *apud* Castro (2007), a adição de cinza de casca de arroz em concreto tem a capacidade de reduzir a segregação do material e contribuir diretamente para o aumento da resistência mecânica do concreto em baixas idades, agindo como um acelerador de resistência. Para o autor, apesar de ser possível substituir mais de 70% do cimento do concreto por cinza de casca de arroz, basta entre 10 e 20% para que ocorra o aumento da resistência mecânica e a diminuição da permeabilidade frente aos agentes agressivos como cloretos, sulfatos e outros.

2.3 Reologia

O termo reologia origina-se da palavra grega *rhein* que significa “escorrer”, tendo sido definido por Bingham em 1929 (TANNER, 1988 *apud* CASTRO, 2007). A

reologia é a ciência que estuda o escoamento e o comportamento de fluidez dos materiais, suas propriedades mecânicas e sua deformação, que determinam seu escoamento quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitados por forças externas (BIRD *et al.*, 1960 *apud* REIS, 2008).

Um dos principais parâmetros reológicos é a viscosidade que pode ser entendida como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento de um material e que, fisicamente, corresponde à velocidade de deformação de um corpo, ou ainda, um indicativo da coesão entre as moléculas. A viscosidade pode ser também definida como a propriedade que mede a resistência do material ao escoamento e, em argamassas, está diretamente ligada ao teor de água, à origem mineralógica, dimensão e forma dos agregados e ao efeito lubrificante das partículas finas (BLOMBLED, 1967 *apud* REIS, 2008). Sendo assim, quanto maior a viscosidade de um material, maior será sua resistência ao escoamento.

O comportamento reológico de pastas no estado fresco é influenciado por diversos fatores, tais como a relação de sólido/líquido, forma e tamanho das partículas, mineralogia, condições de mistura, condição de medição e presença de aditivos. No caso dos geopolímeros, podemos classificá-los como fluidos de Bingham, caracterizados pela existência de um valor de tensão residual de cisalhamento inicial, que deve ser excedida para que o material apresente um fluxo viscoso, diferentemente dos fluidos Newtonianos. O modelo de Bingham é representado através da seguinte equação:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$$

cujas grandezas envolvidas são a tensão de cisalhamento (τ), a tensão de escoamento (τ_0 - correspondente a tensão mínima para iniciar o escoamento), a viscosidade plástica (μ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (SENFF *et al.*, 2009).

As propriedades reológicas podem ser medidas através de um viscosímetro, o qual relaciona simultaneamente a viscosidade e a tensão de escoamento em tempo e temperatura controlados, já que a variação desses últimos dois tem um efeito relevante sobre a reologia.

Outras propriedades do material de grande importância para caracterização, além dos já citados, são o tempo de pega e a trabalhabilidade, os quais afetem o prazo de aplicação, eficiência e qualidade das pastas. Para Mehts(1994) *apud*

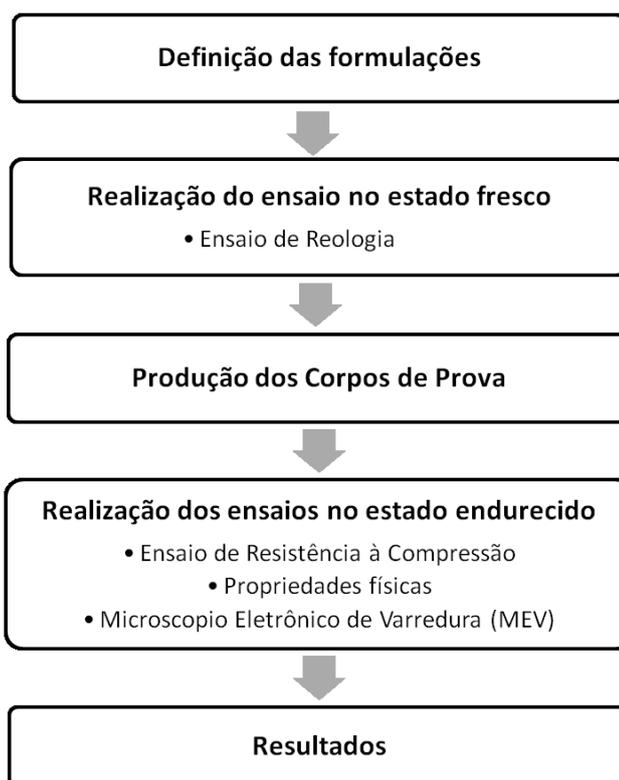
Castro (2007), a perda da trabalhabilidade pode ser definida como a perda da fluidez do material no estado fresco com o passar do tempo, o que ocorre quando a água livre de uma mistura é consumida pelas reações de hidratação, por adsorção na superfície dos produtos da hidratação e por evaporação, resultando no enrijecimento gradual e pega da pasta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados para a obtenção das pastas geopoliméricas, os métodos e equipamentos empregados e os ensaios no estado fresco e endurecido aos quais as amostras foram submetidas, bem como as etapas e sequência de desenvolvimento do trabalho que estão resumidos no fluxograma da figura 3.

O preparo das pastas geopoliméricas e os ensaios laboratoriais foram realizados no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica e no Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Engenharia Civil, ambos da UFSC de Florianópolis.

Figura 3 - Plano experimental.



Fonte: Autor, 2016

3.1 Materiais

3.1.1 Metacaulim (MK)

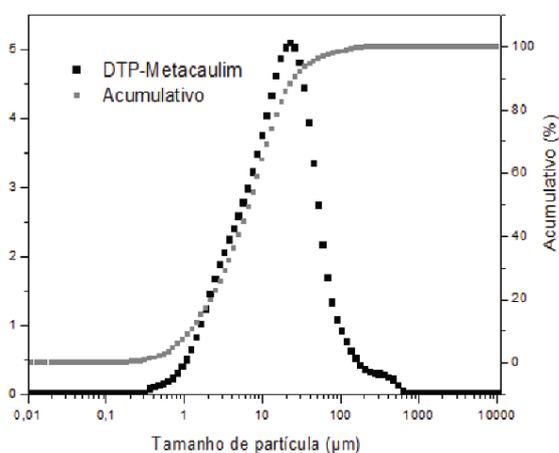
O material escolhido como fonte de alumina e sílica foi o metacaulim, obtido da empresa Metacaulim Brasil (Figura 6a). Os ensaios de caracterização do material foram realizados pelo Núcleo de Pesquisas CERMAT, em 2015. A densidade real igual a $3,17 \text{ g/cm}^3$ foi determinada com o uso de um picnômetro Ultracycrometer 1200 P/N. O tamanho médio das partículas foi de $21 \mu\text{m}$ e de $D_{50} = 6,5 \mu\text{m}$, conforme mostrado na Figura 4. Por espectrometria de fluorescência de raios-X e espectrometria de absorção atômica, foi determinada a composição química do metacaulim, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Através da difração de raios-X (Fig. 5) foram identificadas as seguintes fases: caulinita (K), quartzo (Q) e mica (L), formadas por Si e Al, mas que apresentam estruturas diferentes (MACCARINI, 2015).

Tabela 1 - Composição química do Metacaulim determinada por FRX.

METACAULIM										
Óxidos	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
Teor (%)	32,6	0,08	2,26	2,13	0,59	< 0,05	< 0,05	0,06	57,12	1,51

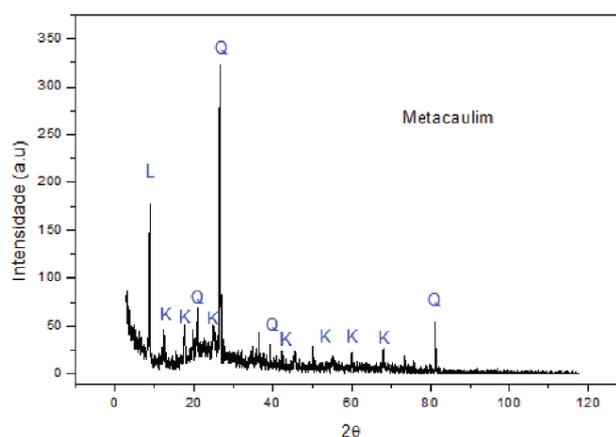
Fonte: Autor, 2016.

Figura 4 - Distribuição do tamanho das partículas de Metacaulim.



Fonte: Núcleo de Pesquisas CERMAT, 2015.

Figura 5 - Difração de raios-X do Metacaulim.



Fonte: Núcleo de Pesquisas CERMAT, 2015.

Figura 6 - Matérias primas usadas na produção do geopolímero: (a) Metacaulim, (b) NaOH, (c) NaOH perolado, (d) Cinza de casca de arroz.



Fonte: Autor, 2016.

3.1.2 Hidróxido de Sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio é uma substância altamente alcalina, com pH igual a 14. Apresenta-se como um sólido branco, higroscópico, inorgânico e solúvel em água, disponível no mercado na forma de flocos, pó ou pérolas (CESARI, 2015).

O ativador alcalino utilizado neste trabalho para a formação do geopolímero foi o hidróxido de sódio perolado da marca Lafan Química Fina Ltda, com teor mínimo de 97% de NaOH (Figura 6b, 6c). Sua escolha foi baseada na ampla utilização do NaOH por pesquisadores na literatura.

3.1.3 Cinza de Casca de Arroz (CCA)

A cinza de casca de arroz utilizada como substituição nas pastas geopoliméricas teve sua composição química determinada, em 2014, a partir de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X e espectrometria de absorção atômica. Os principais elementos encontrados estão apresentados na Tabela 2, contendo também os elementos BaO, Co_2O_3 , Cr_2O_3 , PbO, SrO e ZnO com teores inferiores a 0,1%.

Tabela 2 - Composição química da CCA determinada por FRX.

CINZA DE CASCA DE ARROZ										
Óxidos	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
Teor (%)	0,13	0,44	0,16	0,76	0,38	0,09	0,07	0,7	70,75	< 0,05

Fonte: Autor, 2016.

3.2 Metodologia Experimental

Conforme apresentado anteriormente na introdução deste capítulo, uma etapa fundamental para alcançar os objetivos deste trabalho foi o ajuste composicional das misturas. Quatro formulações foram produzidas a fim de analisar o comportamento nos estados fresco e endurecido das pastas geopoliméricas, utilizando teores distintos de cinza de casca de arroz.

A concentração do ativador alcalino NaOH foi mantida constante em 10 M e a proporção sólido/solução igual a 1,2. A quantidade de metacaulim nas pastas foi alterada conforme a variação da cinza de casca de arroz (0%, 15%, 30% e 45%) adicionada, mantendo, desta forma, a mesma massa de sólido (75 g) em todas as formulações. A Tabela 3 mostra as quatro formulações e os respectivos valores de material utilizados em cada uma delas.

Tabela 3 - Formulações das amostras de geopolímero.

Formulação	% CCA	MK (g)	CCA (g)	NaOH (M)
F1	0	75	0	10
F2	15	63,75	11,25	10
F3	30	52,5	22,5	10
F4	45	41,25	33,75	10

Fonte: Autor, 2016.

O procedimento experimental de preparo de todas as amostras seguiu o mesmo roteiro. Primeiramente, para obter a solução ativadora, foi feita a dissolução do NaOH em água destilada com o auxílio de um agitador magnético Gehaka AA-1840 até que a solução retornasse à temperatura ambiente, visto que no ato da mistura ocorre uma reação exotérmica, elevando a temperatura. O modo de preparo se deu a partir de uma solução padrão utilizada posteriormente para todas as formulações, contendo 200 g de água destilada e 80 g de NaOH. As quantidades exatas de cada material, líquido e sólido, foram pesadas separadamente em uma balança com precisão de 0,001g. Em seguida, a solução alcalina foi misturada a parte sólida em um misturador mecânico Scilogex OS20-S durante 10 minutos, a uma rotação de 400 rpm. Na formulação apenas com metacaulim, a solução alcalina e o sólido foram misturados a uma rotação mais baixa durante o primeiro minuto

para depois atingir a rotação estimada. Já nas formulações com metacaulim e cinza de casca de arroz, foram inicialmente misturados somente as porções sólidas (MK e CCA) durante 1 minuto e, na sequência, adicionada a solução alcalina misturada também por mais 1 minuto para então atingir a rotação de 400 rpm desejada.

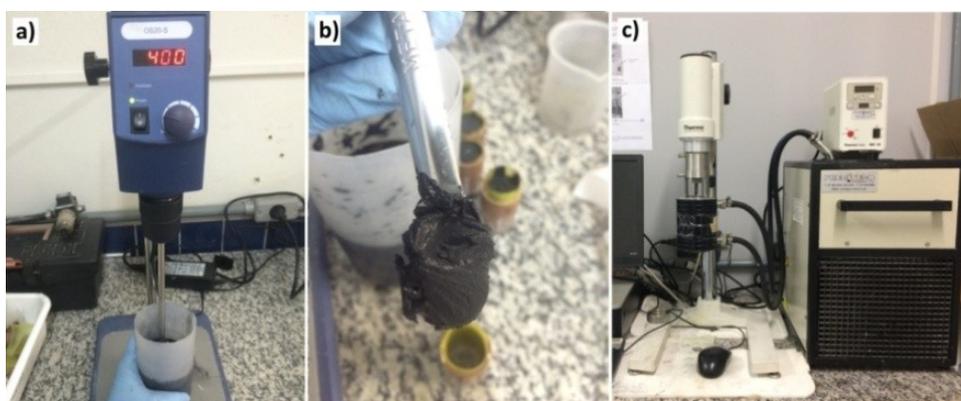
Imediatamente após o período de ativação e mistura, parte da pasta foi separada e submetida ao ensaio de reologia, enquanto o restante foi utilizado para a confecção dos corpos de prova cuidando para evitar a formação de bolhas de ar no seu interior.

3.2.1 Ensaio no estado fresco

3.2.1.1 Reologia

A fim de entender melhor o comportamento reológico das pastas produzidas neste trabalho, foi realizado o ensaio de reologia em um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos Thermo Haake. Logo após a produção das pastas geopoliméricas correspondentes a cada formulação, as amostras foram avaliadas reologicamente para o tempo 0 minutos de cura, com taxa de cisalhamento de 0 a 300 s^{-1} (curva ascendente) e de 300 a 0 s^{-1} (curva descendente) durante 3 minutos para cada curva, a uma temperatura controlada de 25°C .

Figura 7 - Ensaio de reologia: (a) Misturador, (b) Pasta geopolimérica com adição de CCA, (c) Viscosímetro.



Fonte: Autor, 2016.

3.2.2 Ensaio no estado endurecido

Para a realização dos ensaios propostos no estado endurecido, foram produzidos corpos de prova cilíndricos para cada formulação com dimensões de 40mm de altura e 20mm de diâmetro. Após a produção, eles permaneceram dentro dos moldes de PVC durante 72 horas em uma estufa a temperatura de 50°C. Em seguida, as amostras foram retiradas dos moldes retornando à estufa até completarem o período de cura de 28 dias.

3.2.2.1 Propriedades físicas: Densidade aparente, Porosidade aberta e Absorção de água.

Os ensaios de caracterização das propriedades físicas de densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água foram realizados aos 28 dias de cura. O método utilizado para a determinação destes parâmetros foi o Método de Arquimedes empregado para monólitos porosos, que consistiu basicamente em:

- Determinação da massa do monólito poroso seco (m_s).
- Imersão do sólido em um recipiente com água, de forma que este recipiente esteja suficientemente cheio para promover o total preenchimento dos poros. Deixar a amostra imersa de um dia para o outro e medir a temperatura da água.
- Retirada das amostras da água e determinação da massa do monólito poroso com os poros preenchidos com água (m_{sat}).
- Determinação da massa aparente do sólido (m_{ap}), com o auxílio de uma balança de Arquimedes.
- Substituir os dados nas equações e calcular as propriedades.

Para determinar a massa aparente com a balança de Arquimedes, é necessário inserir a cestinha na qual será apoiado o sólido, dentro do recipiente cheio de água. Depois do conjunto colocado em uma balança analítica, é então realizada a tara para, assim, iniciar a pesagem das amostras, atentando para que a cestinha não entre em contato com a superfície do recipiente.

Após a obtenção dos dados, foi possível determinar a densidade aparente, porosidade aberta e absorção de água através das equações abaixo.

- Densidade aparente:

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_{ap}} \cdot \rho_l$$

- Porosidade aberta:

$$P_{ab} = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_{ap}} \cdot 100$$

- Absorção de água:

$$A_{H_2O} = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \cdot 100$$

onde: ρ_s = Densidade aparente do sólido

ρ_l = Densidade do líquido

m_s = Massa sólido seco

m_{sat} = Massa sólido saturado

m_{ap} = Massa aparente do sólido saturada

Figura 8 - Ensaio de propriedades físicas: a) Amostras imersas em água; b) Pesagem da amostra imersa.

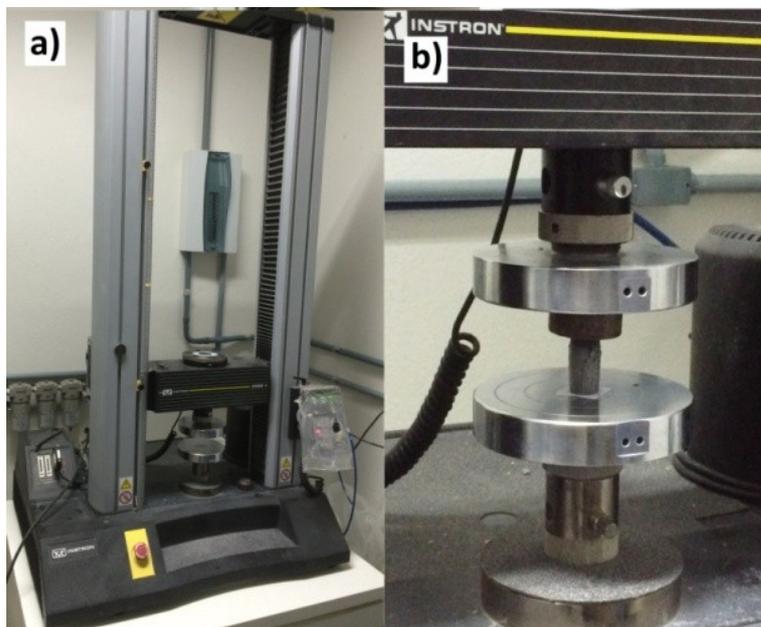


Fonte: Autor, 2016.

3.2.2.2 Resistência à compressão

Os corpos de prova produzidos foram testados à compressão em uma máquina Instron 5569, aplicando uma velocidade de 1 mm/min (célula de carga), tendo seus resultados representados em MPa. O ensaio foi realizado após a aferição das dimensões das amostras com o auxílio de um paquímetro, sendo estas então, posicionadas adequadamente na máquina para dar início ao processo de compressão até seu rompimento.

Figura 9 – (a) Máquina para o ensaio de resistência à compressão;
(b) Corpo de prova sendo rompido.



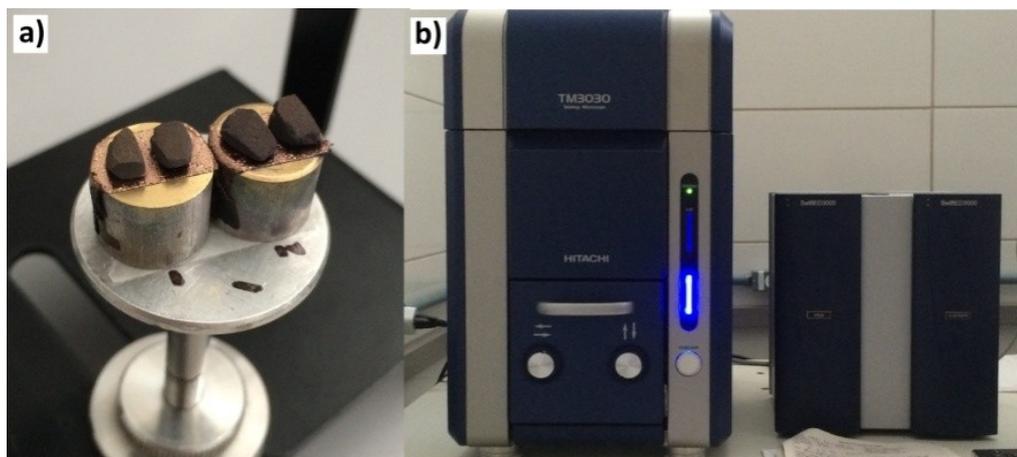
Fonte: Autor, 2016

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de reproduzir imagens de alta ampliação e resolução. Em uso conjunto ao MEV, tem-se o EDS (*energy dispersive X-ray spectrometer*, ou EDX), que permite determinar os elementos químicos presentes na amostra, bem como um mapeamento da distribuição desses elementos.

Para realizar a análise da microestrutura dos geopolímeros estudados, pequenos pedaços de cada amostra foram selecionados, preparados e previamente recobertos com uma fina camada de ouro (Fig. 10a). Para tal, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada Hitachi, modelo TM 3030 (operado à vácuo, com voltagem de 15 kV), e um EDS também da marca Hitachi, modelo Swift ED3000, para identificar as fases presentes.

Figura 10 – (a) Amostras preparadas para o ensaio; (b) MEV e EDS.



Fonte: Autor, 2016.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios realizados nas pastas geopoliméricas no estado fresco e endurecido, seguidos das análises e discussões.

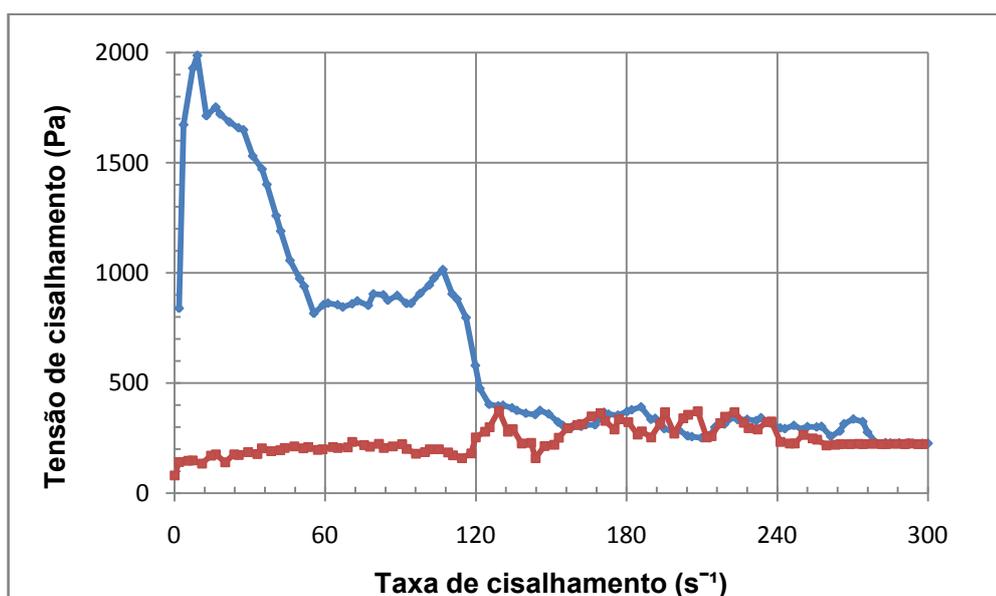
4.1 Estado fresco

Inicialmente, todas as amostras foram testadas para as mesmas condições de ensaio logo após o término da mistura mecânica. No entanto, a amostra F4 apresentou reduzida fluidez, o que não permitiu a realização do ensaio no viscosímetro. Por conta disto, a formulação F4 foi retirada do estudo.

4.1.1 Reologia

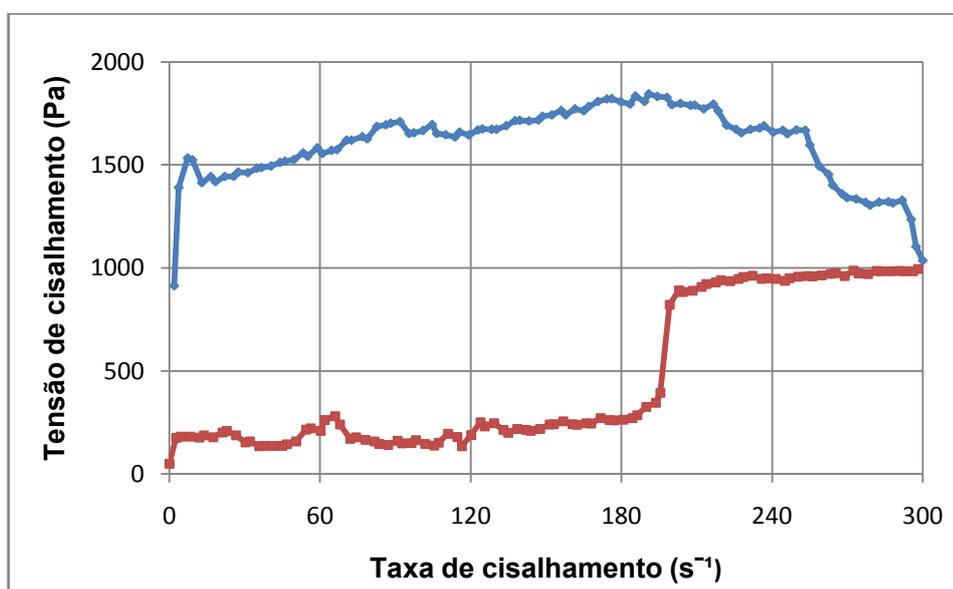
As figuras 11, 12 e 13 apresentam os gráficos gerados durante o ensaio de reologia das pastas produzidas.

Figura 11 – Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F1 (0% CCA) no tempo t_0 .



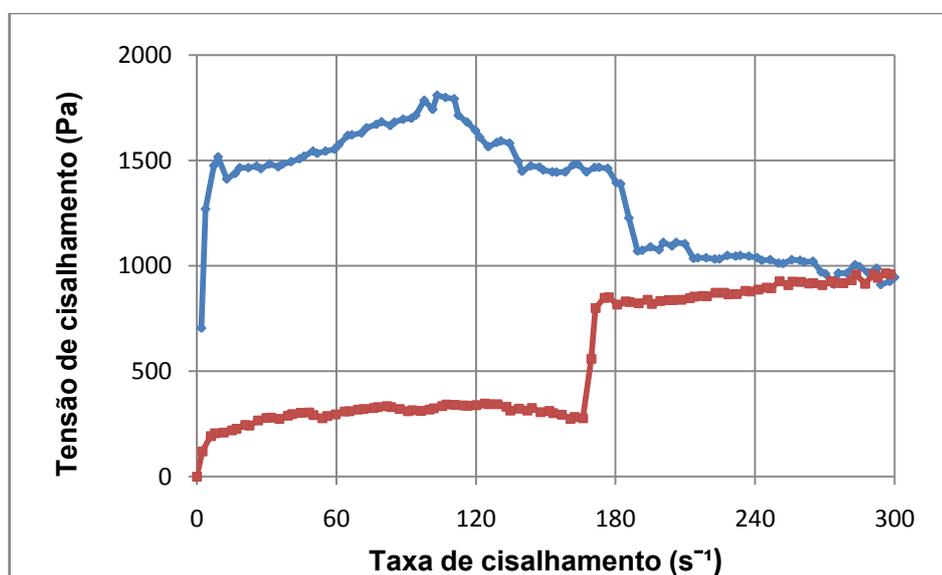
Fonte: Autor, 2016.

Figura 12 – Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F2 (15% CCA) no tempo t_0 .



Fonte: Autor, 2016.

Figura 13 – Gráfico do ensaio de reologia referente a amostra F3 (30% CCA) no tempo t_0 .



Fonte: Autor, 2016.

Em geral, é possível verificar nas composições estudadas, áreas distintas de histerese, formadas entre as curvas ascendentes (azul) e descendentes (vermelho). As referidas áreas representam a energia necessária a ser aplicada para que ocorra a quebra das estruturas formadas (SENFF *et al.*, 2010). Tal comportamento é um indicativo de que não foi possível conferir energia suficiente para romper esses

aglomerados ou estruturas presentes na suspensão (PILEGGI *et al.*, 2000). Dessa forma, o aumento gradativo do teor de CCA implicou no aumento da tensão de cisalhamento das suspensões.

O valor elevado da viscosidade das pastas, principalmente as que continham CCA, resultou em uma dificuldade adicional em termos de caracterização reológica usando esse equipamento em particular.

É importante ressaltar que a fluidez da pasta geopolimérica é modificada à medida que o processo de hidratação avança e que as propriedades tanto do metacaulim quanto da cinza de casca de arroz, além teor de água na mistura, foram decisivas para o controle do comportamento reológico ao longo do tempo.

4.2 Estado endurecido

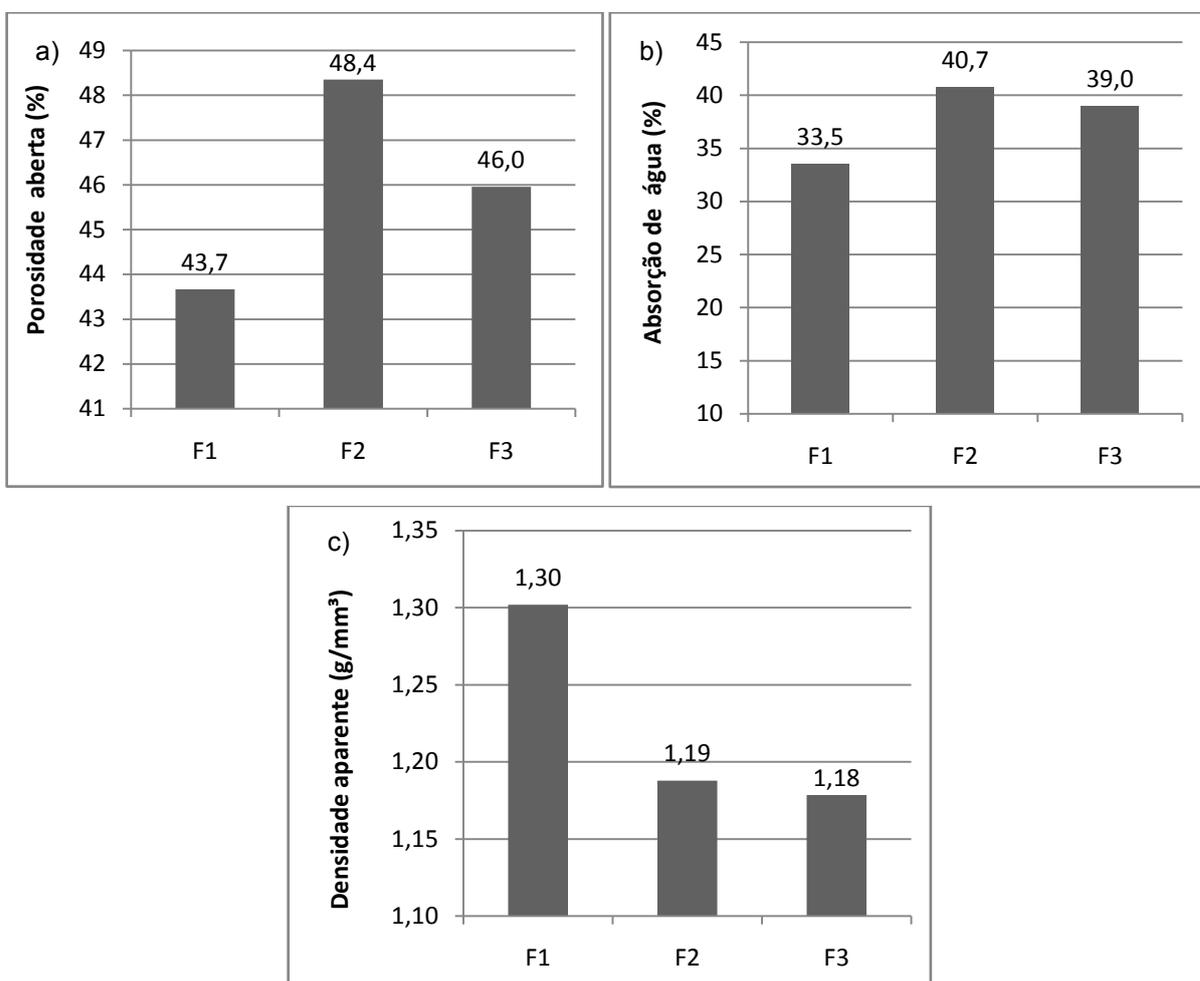
Tal como observado na caracterização reológica, a formulação F4 (45% CCA) também apresentou dificuldades durante o processo de moldagem dos corpos de prova devido à alta viscosidade da pasta produzida. Por esta razão, a formulação foi também desconsiderada para os estudos no estado endurecido.

4.2.1 Propriedades físicas: Densidade aparente, Porosidade aberta e Absorção de água.

Os resultados da densidade aparente, apresentados na figura 14 (c), indicam uma pequena variação entre as formulações contendo CCA, mas, quando comparado à amostra referência (REF), a diferença tornou-se significativa.

Nas figuras 14 (a) e (b), observa-se que os resultados de porosidade aberta e absorção de água, apresentaram um tendência inversa ao da densidade, e, como esperado, seguiram a mesma proporção. Neste caso, quanto maior a porosidade aberta da amostra, maior será também sua absorção de água, o que se justifica devido aumento do número de vazios.

Figura 14 – (a) Porosidade aberta, (b) Absorção de água e (c) Densidade aparente das amostras aos 28 dias de cura.

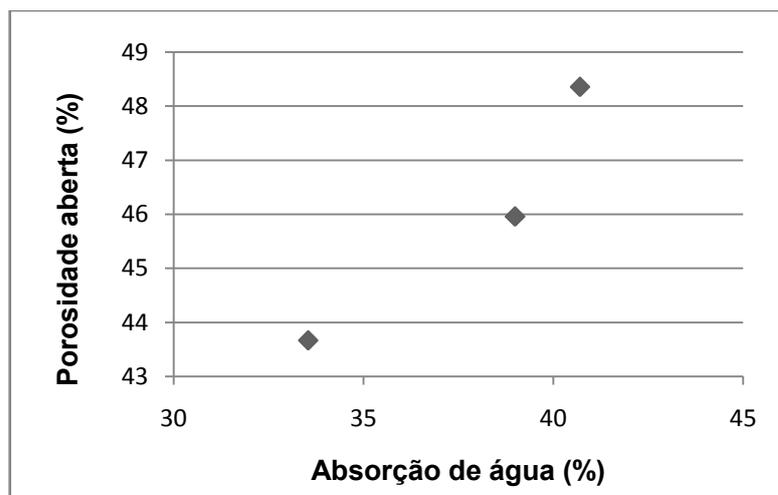


Fonte: Autor, 2016

Quando comparado à REF, as amostras com CCA F2 e F3, apresentaram maior porosidade aberta e absorção de água, independentemente do teor utilizado. Este fato pode estar atribuído a menor reatividade do material em relação ao MK substituído.

Entre as dosagens de CCA F2 e F3, nota-se que há uma ligeira diminuição de ambos os parâmetros físicos, indicando que o efeito físico de preenchimento tende a ser mais efetivo com o uso de 30% de CCA.

Figura 15 – Relação entre absorção de água e porosidade aberta.



Fonte: Autor, 2016

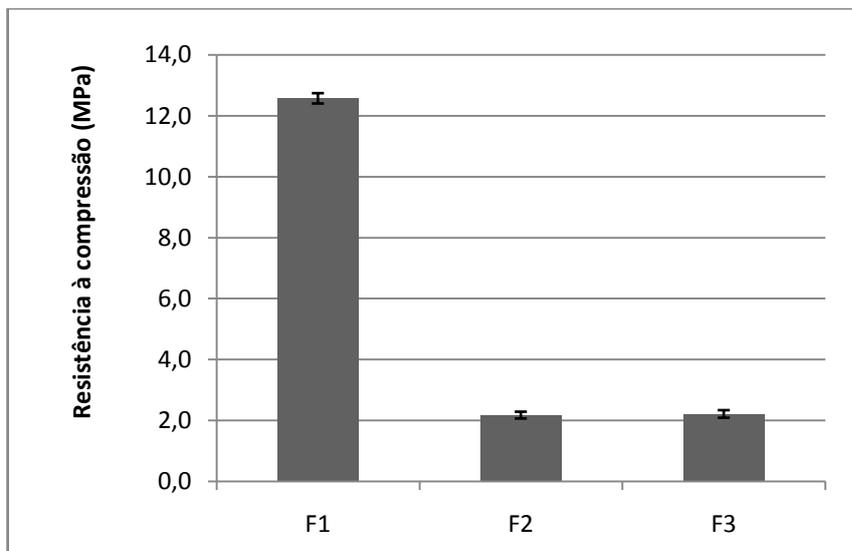
Na figura 15, é possível observar que as duas propriedades, porosidade aberta e absorção de água, são diretamente proporcionais entre si, seguindo um comportamento aproximadamente linear.

4.2.2 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão foram obtidos aos 28 dias de cura, representados pelo valor médio de três corpos de provas rompidos, conforme apresentado na figura 16. A formulação F1, contendo apenas metacaulim, atingiu as maiores resistências entre as amostras ensaiadas, apresentando uma média de 12,58 MPa. As formulações contendo cinza de casca de arroz (F2 e F3), em contrapartida, resultaram em resistências próximas, porém, bem inferiores à F1, em torno de 2 MPa. Em todos os casos, o desvio padrão apresentou reduzidos valores.

A resistência à compressão está diretamente relacionada ao grau de polimerização alcançado na mistura, conferindo, assim, maior resistência mecânica quanto mais polimerizada for a estrutura formada. O fato da amostra F1 ter atingido resistência mais elevada pode estar ligada a uma geopolimerização mais completa. Entre as amostras com substituição de CCA (F2, F3), pode-se notar uma reduzida variação da resistência à compressão quando teores distintos de CCA foram incorporados à mistura.

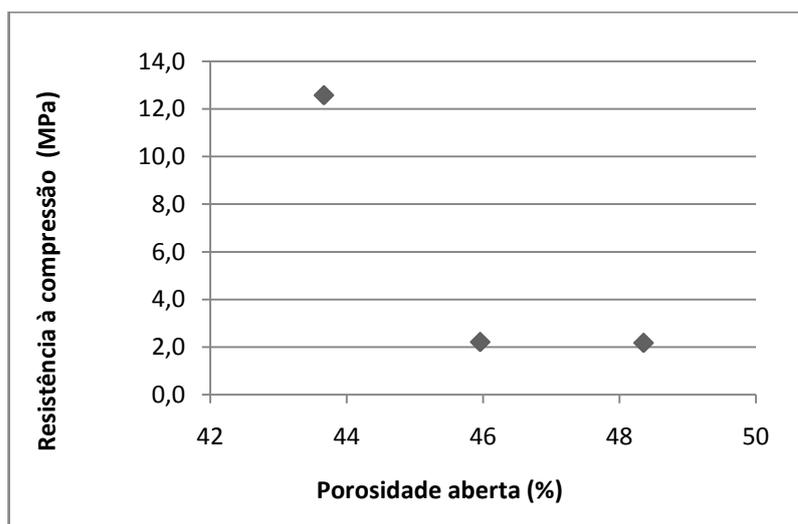
Figura 16 - Resistência à compressão dos geopolímeros após 28 dias de cura.



Fonte: Autor, 2016

A figura 17, que representa a relação entre a resistência à compressão e a porosidade aberta, revelou que ambas as propriedades apresentaram comportamento inverso entre si. De fato, havendo uma diminuição da resistência à compressão com o aumento da porosidade aberta.

Figura 17 – Resistência à compressão X Porosidade aberta.



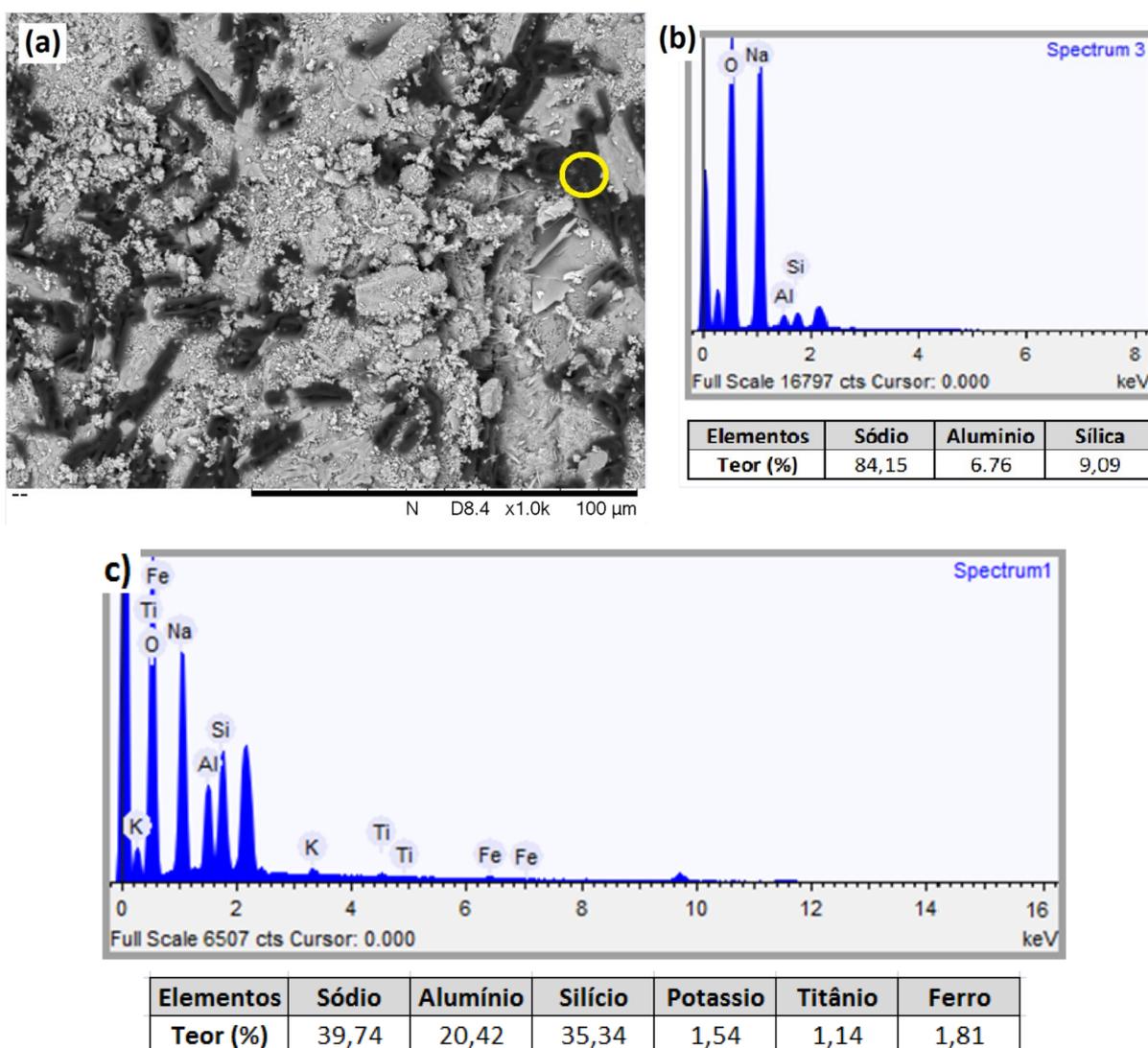
Fonte: Autor, 2016

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos geopolímeros obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem ser visualizadas nas figuras 18 a 20, seguindo a sequência das formulações executadas.

Ao serem analisadas as imagens da amostra F1 (Fig. 18a), pode-se perceber uma maior heterogeneidade na superfície do material, sendo possível identificar a presença de cristais formados durante o processo de polimerização.

Figura 18 – (a) MEV com ampliação de 1000x, (b) EDS da formulação F1 e (c) EDS do ponto em destaque.



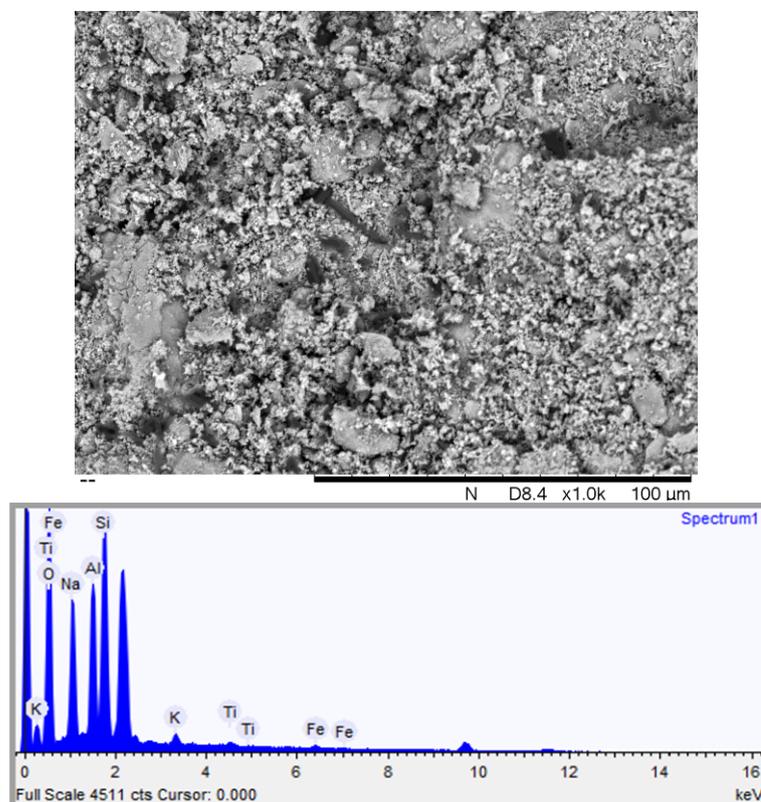
Fonte: Autor, 2016.

A fim de entender melhor a composição da microestrutura, foi realizada uma análise espectral da superfície da amostra, indicando os principais elementos para um estudo da caracterização do material (Fig. 18c). Foi feito também uma espectroscopia apenas do ponto destacado em amarelo com o intuito de determinar os elementos químicos presentes na estrutura cristalina encontrada. Este resultado é apresentado na figura 18 (b) juntamente com a quantidade de cada elemento encontrado.

De acordo com a análise de EDS, foi possível determinar que as estruturas cristalinas presentes na amostra observada na microscopia são compostas principalmente de sódio (Na), sugerindo que este composto é proveniente da solução ativadora alcalina.

A figura 19 apresenta a micrografia da amostra com 15% de cinza de casca de arroz incorporada à formulação. Diferentemente da imagem relativa à amostra F1, a superfície apresenta-se um pouco mais homogênea e com menor presença dos referidos cristais.

Figura 19 – MEV com ampliação de 1000x e EDS da formulação F2.

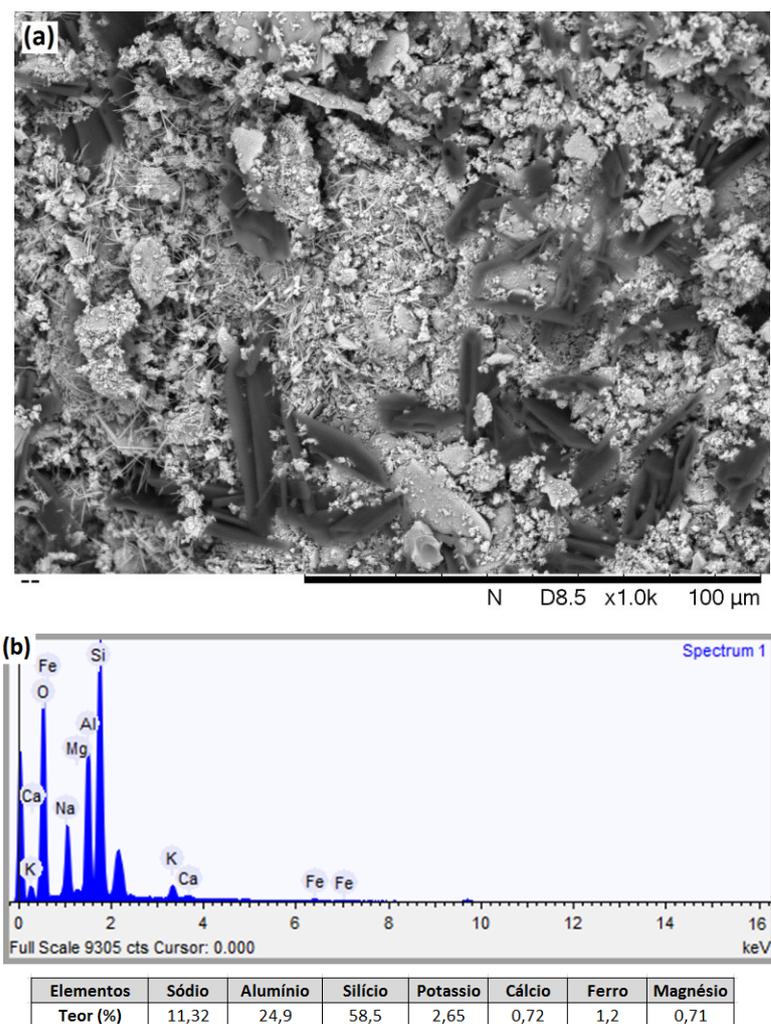


Elementos	Sódio	Alumínio	Silício	Potássio	Titânio	Ferro
Teor (%)	20,51	25,01	49,01	1,84	1,36	2,27

Fonte: Autor, 2016.

Na figura 20, cuja amostra é composta por 30% de CCA, é possível identificar novamente a presença de estruturas cristalinas em uma superfície heterogênea. Nota-se, no entanto, diferentes dimensões e formatos das partículas, sendo algumas delas amorfas, lamelares e fibrilares, cuja origem pode ser atribuída a CCA.

Figura 20 – MEV com ampliação de 1000x e EDS da formulação F3.



Fonte: Autor, 2016.

5 CONCLUSÃO

Através dos ensaios de reologia, observou-se a grande influência da quantidade de água usada nas pastas e da relação sólido/líquido empregadas neste trabalho. A alta viscosidade do material no estado fresco ainda nos tempos iniciais limitou o tempo em aberto para o manuseio das pastas e uma análise mais completa do comportamento reológico para tempos mais prolongados. Outro parâmetro importante foi a concentração molar do ativador, estabelecida em 10 M, que afetou a fluidez das pastas

Na resistência à compressão, as amostras que continham apenas metacaulim em sua formulação, alcançaram os maiores valores entre as três formulações estudadas, enquanto o aumento de 15% para 30% CCA a variação foi menor.

Quanto às propriedades físicas, há uma tendência na diminuição da densidade aparente com substituição de CCA utilizado. Já a porosidade aberta e absorção de água apresentaram um comportamento similar quando a CCA foi adicionada.

Entre as amostras observadas no MEV, foi confirmada a presença dos elementos químicos presentes nas matérias primas utilizadas na produção dos geopolímeros.

A fim de tornar seu uso mais abundante e levando em consideração que materiais cimentícios possuem o tempo de aplicação restrito ao tempo de pega, é interessante adequar as formulações visando a melhora da viscosidade e o aumento da resistência à compressão de geopolímeros com algum tipo de adição.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar pastas geopoliméricas produzidas com cinza de casca de arroz utilizando aditivos superplastificantes à base de policarboxilato para a manutenção da trabalhabilidade;
- Testar as formulações propostas com diferentes concentrações molares;
- Testar as formulações propostas com relação sólido/líquido distintas;
- Analisar pastas geopoliméricas com substituição de CCAs com diferentes origens.

REFERÊNCIAS

- BEZERRA, I. **Cinza da casca do arroz utilizada em argamassa de assentamento e revestimento**. 2010. 108 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande.
- BIGNO, I. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. 2008. 280 f. Tese de doutorado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia.
- BOCA SANTA, R. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. 135 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- CASTRO, A. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. 334 f. Tese de doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- CESARI, V. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. 2015. 128 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina.
- CUNHA, M. **Durabilidade de geopolímeros monofásicos**. 2013. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- DAFICO, D. **Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz**. 2001. 208 f. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. Geopolymer Institute. Alkaline Cements and concretes, Kiev, Ukraine, 1994. 19 p.
- DAVIDOVITS, J. **30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs**. Geopolymer Institute. Geopolymer 2022 Conference, Melbourne, Australia, 2002. 16 p.
- DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J., LUKEY, G., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. **Geopolymer technology: the current state of the art**. Springer Science+Business Media, 2006.
- GLASBY, T. et al. **Geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport**. Concrete 2015 Conference, Melbourne, Australia. 2015.
- GOLDONI, A. **Resistência à flexão e compressão em geopolímeros com incorporação de nanotubos de carbono**. 2014. 85 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina.

MACCARINI, H. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim**. 2015. 59 f. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. **Efficacy of available superplasticizers on geopolymers**. Research Journal Applied Sciences, Engineering and Technology. Australia, 2014.

OLIVEIRA, C.A. **Avaliação microestrutural e comportamento físico e mecânico de concretos de alto desempenho produzidos com metacaulim**. 2007. 214 f. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais.

PACHECO-TOGAL, F.; MOURA, D.; DING, Y.; JALALI, S. **Composition, strength and workability of alkali activated metakaolin based mortars**. Construction and Building Materials, 2011.

PANGDAENG, S.; SATA, V.; AGUIAR, J.; PACHECO-TOGAL, F.; CHINDAPRASIRT, P. **Apatite formation on calcined kaolin-white Portland cement geopolymer**. Materials Science and Engineering C, 2015.

PILEGGI, R.G.; STUDART, A.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Influência da etapa de mistura na reologia de concretos refratários**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2000, São Pedro, São Paulo.

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

REIS, J.F. **Determinação de parâmetros de concreto através do ensaio de abatimento de tronco de cone modificado**: Estudo de caso. 2008. Ilha Solteira: UNESP.

ROCHA, G. G. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 96 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.

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

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.; FERREIRA, V.; LABRINCHA, J. **Influence of added nanosilica and/or sílica fume on fresh and hardened properties of mortars and cement pastes**. Advances in applied ceramics. p418, 2009.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. **Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico**. Revista Matéria, v.15, n. 1, pp. 012 – 020, 2010.

SILVA, E. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil.** 2009. 117 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista.

SIDDIQUE, R; KLAUS, J. **Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review.** Applied Clay Science, Elsevier, 2008.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. **Geopolymer concrete: A review of some recent developments.** Construction and Building Materials, 2015.

SKAF, T. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos.** 2008. 118 f. Dissertação de mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia.

VASSALO, E. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013. 104 f. Dissertação de mestrado em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais.

WEBER, S. **Metodologia para obtenção de sílica de elevada reatividade para uso em concreto de alto desempenho a partir do processamento de cinza de casca de arroz.** 2001. 116 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina.