

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

INFLUÊNCIA DA POZOLANICIDADE NA ATIVAÇÃO ALCALINA

Autor: Leonardo Martins Costa

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguiar

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva

Belo Horizonte

2020

Leonardo Martins Costa

INFLUÊNCIA DA POZOLANICIDADE NA ATIVAÇÃO ALCALINA

Versão final

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Tecnologia na Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais de Construção Civil.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilar
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2020

C837i Costa, Leonardo Martins.
Influência da pozolanicidade na ativação alcalina [recurso eletrônico] /
Leonardo Martins Costa. – 2020.
1 recurso online (xix, 120 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguiar.
Coorientador: Guilherme Jorge Brigolini Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 112-120.

Bibliografia: f. 102-111.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.
3. Pozolanas - Teses. 4. Geopolímeros - Teses. 5. Metacaulim - Teses.
6. Silica - Teses. 7. Cimento - Teses. I. Aguiar, Maria Teresa Paulino.
II. Silva, Guilherme Jorge Brigolini. III. Universidade Federal de Minas
Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

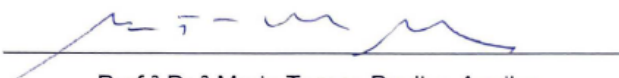
LEONARDO MARTINS COSTA

INFLUÊNCIA DA POZOLANICIDADE NA ATIVAÇÃO ALCALINA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Mestrado em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 30 de janeiro de 2020

BANCA EXAMINADORA:




Prof.ª Dr.ª Maria Teresa Paulino Aguiar
Orientadora
UFMG



Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva
Coorientador
UFOP



Prof. Dr. Fernando do Couto Rosa Almeida
UFMG



Prof. Dr. Roberto Galéry
UFMG

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Minas Gerais e aos colegas e professores pela formação e experiência que eu pude aprender ao longo desses anos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de estudos concedida para a realização desta pesquisa.

À prof. orientadora Maria Teresa pelas diversas orientações, suporte e paciência fundamentais para a realização deste estudo.

Ao prof. coorientador Guilherme Brigolini pelas contribuições e disponibilidade em participar deste estudo.

Aos profs. Roberto Galery e Fernando Almeida pela disponibilidade em participar da Banca Examinadora. Aos profs. Manuel Houmard e Augusto Bezerra pela participação e contribuições dadas na defesa de qualificação.

Ao prof. Augusto e ao Paulo Soares pela importante contribuição na moagem e preparo da areia quartzosa fina.

Ao colega e amigo Natanael pelo imprescindível suporte nas análises de microscopia eletrônica de transmissão. Ao Centro de Microscopia da UFMG e aos microscopistas por viabilizarem estas análises.

Ao Natanael, Vinicius, Anderson e Getúlio por toda a ajuda no ensaio de resistência à compressão e na confecção dos discos metálicos para o neoprene confinado.

À Juliane e Jéssica, pelas dicas e ajuda nas confecções de geopolímero.

Aos laboratórios de Materiais Metálicos e Concreto pelo suporte dado na confecção de geopolímeros e nas demandas cotidianas da pesquisa. Um agradecimento especial ao Leonardo, Ricardo e Dedé, por toda a ajuda.

Em especial, ao laboratório de análise de raios X e ao Samuel pelas análises de DRX. Ao laboratório de Análises Químicas e aos técnicos Patrícia e Fabrício pela ajuda no preparo das soluções no ensaio Chappelle Modificado. Ao laboratório de Biocombustíveis e à doutoranda Andréia pelo suporte nas análises de FTIR.

Ao Paulo Ortega, Felipe, Fabiano e aos laboratórios do Departamento de Química pelas análises de TGA e superfície específica BET. Ao laboratório do INCT-Acqua, à engenheira Cláudia e à Ilda pela ajuda nas análises de granulometria e BET.

Aos funcionários e secretaria do Departamento de Materiais e Construção Civil pelo importante apoio no cotidiano e nas questões relacionadas ao curso de Mestrado. Em especial, ao Wilian, Admilson, Gilmar, Ariela e Camila.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo e ajuda em diversos momentos. Em especial, ao Cléber, Natanael, Josiane, Glayson, Juliane, Bruna, Jéssica, Emanuelle, Pedro, Eduardo, Vinicius e Getúlio pelos conselhos e companhias na hora do almoço.

Aos meus pais e irmãos e à toda família, pelos incontáveis apoios e por toda a confiança depositada em mim.

RESUMO

Geopolímeros são materiais álcali-ativados com baixo teor de cálcio e pesquisados como alternativa ao cimento Portland em algumas aplicações na construção civil. Muitos dos precursores de geopolímeros, como metacaulins, também são materiais pozolânicos ou filler em compostos cimentícios. Isto poderia sugerir alguma correlação entre pozolanicidade e geopolimerização. Neste contexto, o objetivo deste estudo é analisar a influência da pozolanicidade na ativação alcalina de precursores constituídos por metacaulim e materiais com alto teor de sílica e diferentes pozolanidades. Metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina foram caracterizados quanto à superfície específica BET, granulometria e análise de difração de raios X/refinamento de Rietveld. A atividade pozolânica foi avaliada por meio do ensaio Chapelle Modificado e termogravimetria em pastas de cimento. Em função desses resultados, foram sintetizados geopolímeros com e sem substituição de metacaulim por 15% de cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina. O ativador alcalino foi uma mistura de NaOH 8 mol/L e silicato de sódio. Ensaios de resistência à compressão e análises de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de transmissão foram empregados para avaliar a geopolimerização. Os resultados indicam que o metacaulim e sílica ativa possuíram maiores valores de superfície específica e teor de cal fixada na análise de TGA. Contudo, a cinza de casca arroz obteve maior pozolanicidade no ensaio Chapelle Modificado. A areia quartzosa fina, por sua vez, apresentou comportamento não pozolânico. Isto indica que a pozolanicidade dos materiais em pasta de cimento aumentou em função da superfície específica BET e que, no ensaio Chapelle Modificado, a aglomeração de partículas finas pode subestimar a atividade pozolânica. Entretanto, as diferenças de pozolanicidade entre metacaulim, cinza de casca de arroz e areia quartzosa pouco influenciaram na resistência à compressão dos geopolímeros produzidos. Isto estaria relacionado à elevada reatividade do silicato de sódio, que poderia mitigar o efeito da pozolanicidade dos materiais usados nos precursores. Além disto, o efeito filler do quartzo e cinza de casca de arroz parece ter sido importante para a densificação da microestrutura dos geopolímeros. Os espectros de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho mostram a formação de novas estruturas pela ativação alcalina. Também, imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons revelaram a formação de estruturas amorfas e particuladas típicas de N-A-S-H gel. Isto indica que as estruturas formadas pela ativação alcalina são devidas à geopolimerização do metacaulim e que o efeito filler favoreceu o desempenho mecânico dos geopolímeros.

Palavras-chave: pozolanicidade, efeito filler, geopolimerização, metacaulim, materiais com alto teor de sílica.

ABSTRACT

Geopolymers are low calcium alkali-activated materials. These materials are studied as an alternative to cement in some civil construction applications. Many geopolymer precursors, such as metakaolin, also are pozzolanic or fillers materials in cementitious composites. It suggests a possible correlation between pozzolanicity and geopolymerization. Then, this paper aims to analyse the influence of the pozzolanicity on the alkali activation of precursors constituted by metakaolin and different high silica materials. Metakaolin, silica fume, rice ash husk, amber soda-lime glass and quartz sand were analyzed by means BET specific surface, granulometric curves, and XRD/Rietveld refinement analysis. The pozzolanic activity was evaluated by the Modified Chapelle test and termogravimetric analysis in cement pastes. Based on these results, geopolymers with or without a 15% replacement of metakaolin by rice ash husk and quartz sand were synthesized. The alkaline activator was an admixture of NaOH 8M and sodium silicate. Analysis of compressive strength, XRD, FTIR, and TEM were employed to evaluate the geopolymerization. The results indicate that metakaolin and silica fume have higher BET values and fixed lime contents in cement pastes. However, the rice husk ash had higher pozzolanicity by the Modified Chapelle test. The quartz sand was not pozzolanic material. This indicates that the pozzolanicity index of materials in cement pastes increased as a function of its BET specific surface. In the Modified Chapelle test, the agglomeration of thin particles could be underestimating the pozzolanicity index. Although, the differences of pozzolanicity among metakaolin, rice husk ash, and quartz sand had little influence on the compressive strength of geopolymers. The high reactivity of sodium silicate could mitigate the pozzolanicity effect of precursors materials. Besides, the filler effect of quartz and rice husk ash could contribute to the densification of geopolymers microstructure. The FTIR and XRD spectra show the formation of new structures by alkali activation. Also, TEM images and electron diffraction analysis indicates the formation of amorphous and particulate structures typical of N-A-S-H gel. So, it indicates that the structures formed by alkali activation are due to the geopolymerization of metakaolin and that the filler effect enhanced the mechanical strength of geopolymers.

Keywords: pozzolanicity, filler effect, geopolymerization, metakaolin, high silica materials.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Materiais Pozolânicos e Análise de Pozolanidade	6
3.1.1. Metacaulim.....	6
a) Caulim precursor	6
b) Calcinação e caracterização estrutural do metacaulim	9
c) Pozolanidade do metacaulim	11
3.1.2. Materiais pozolânicos e filler com alto teor de sílica	12
a) Sílica ativa.....	12
b) Cinza de casca de arroz.....	14
c) Vidro soda-cal	15
d) Pó de quartzo	17
3.1.3. Métodos de avaliação de pozolanidade	19
a) Chappelle Modificado	19
Determinação do índice de pozolanidade Chappelle e Chappelle Modificado	19
Uso do método Chappelle Modificado na análise de pozolanidade	21
b) Análise térmica por termogravimetria (TGA) em pastas de cimento	23
Cálculo do índice de pozolanidade em pasta de cimento por meio de TGA.....	23
Uso da TGA na avaliação de pozolanidade e efeito filler em pasta de cimento	26
3.2. Estrutura e Propriedades de Geopolímeros	27
3.2.1. Aplicações na construção civil.....	27
3.2.2. Estrutura dos geopolímeros e mecanismos de geopolimerização	29
3.2.3. Influência do teor de sílica e do ativador alcalino na estrutura dos geopolímeros ..	31
3.2.4. Métodos de caracterização microestrutural de geopolímeros	34
3.3. Influência da Pozolanidade na Ativação Alcalina	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Materiais	40
4.2. Métodos	42

4.2.1. Caracterização química e microestrutural do metacaulim e materiais com alto teor de sílica.....	42
a) Composição química	42
b) Superfície específica	43
c) Distribuição granulométrica	43
d) Difração de raios X (DRX)	43
4.2.2. Estudo da pozolanicidade	45
a) Chapelle Modificado	45
b) Análise de termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG) em pasta de cimento	46
4.2.3. Ativação alcalina dos precursores	48
a) Dosagem das misturas.....	48
b) Confecção dos geopolímeros	50
4.2.4. Análise da geopolimerização.....	52
a) Caracterização microestrutural.....	52
Difração de raios X (DRX).....	52
Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	53
b) Avaliação da resistência mecânica.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Caracterização Química e Microestrutural dos Materiais.....	56
5.1.1. Composição química	56
5.1.2. Superfície específica e distribuição granulométrica	59
5.1.3. Difração de raios X (DRX)	62
5.2. Estudo da Pozolanicidade	65
5.2.1. Chapelle Modificado	65
5.2.2. Análises por termogravimetria em pasta de cimento	69
5.2.3. Análise comparativa dos índices de pozolanicidade obtidos por Chapelle Modificado e termogravimetria em pasta de cimento	74
5.3. Análise da Geopolimerização.....	79
5.3.1. Resistência à compressão.....	79
5.3.2. Difração de raios X (DRX)	81
5.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	84
5.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	91
6. CONCLUSÕES.....	99

REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO DO CÁLCULO DO ÍNDICE DE POZOLANICIDADE CHAPELLE MODIFICADO.....	112
APÊNDICE B – GRÁFICOS DE DIFRAÇÃO E PARÂMETROS DE COVARIÂNCIA OBTIDOS NO REFINAMENTO DE RIETVELD.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura atômica da caulinita (Adaptado de RASHAD, 2013).	7
Figura 3.2 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de caulinita pseudo-hexagonal (MELO <i>et al.</i> , 2017) e (b) Imagem de TEM de alta resolução mostrando os empilhamentos de folhas de sílica e alumina em caulinita (KOGURE; INOUE, 2005).....	8
Figura 3.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de três amostras de caulins com altos teores de haloisita com diferentes morfologias (NC1, NC2 e NC3) (TIRONI <i>et al.</i> , 2017). Nota: Hal: haloisita; Kaol: caulinita; NC1 contém alta concentração de haloisita tubular enquanto que NC2 e NC3 contém haloisita esférica; partículas hexagonais de caulinita também foram observadas em NC3.....	9
Figura 3.4 – Espectro de DRX de caulim e caulins termicamente ativados em diferentes temperaturas em °C (adaptado de LIU <i>et al.</i> , 2017). Nota: RCK: caulim natural não calcinado.	10
Figura 3.5 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de metacaulinita; (b) padrão de difração de elétrons (ED) de área selecionada em (a)* e (c) imagens de TEM de alta resolução mostrando a desorganização da estrutura de caulinita pela desidroxilação (adaptado de BERGAYA <i>et al.</i> , 1996). *Nota: os autores não indicaram a barra de escala do padrão de ED.....	11
Figura 3.6 – Espectros de DRX de sílica ativa não-densificada (SF) e densificada (DSF) (adaptado de SÁNCHEZ DE ROJAS <i>et al.</i> , 1999).	13
Figura 3.7 – Morfologia e porosidade de cinza de casca de arroz que não foi submetida a tratamento térmico (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).....	14
Figura 3.8 – Espectros de DRX da cinza de casca de arroz (a) com alto teor de sílica amorfa pelo DRX (RÊGO <i>et al.</i> , 2015) e (b) com alto teor de sílica cristalina (picos de cristobalita) (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2009).	15
Figura 3.9 – Estrutura do (a) quartzo, (b) sílica vítrea e (c) vidro soda-cal (SHI; ZHENG, 2007).	16
Figura 3.10 – Espectros de DRX de vidro soda-cal de referência e submetidos a aquecimentos nas temperaturas de 400 – 800 °C por 2 horas (adaptado de ZAID <i>et al.</i> , 2017). Nota: picos de quartzo e devitrita foram detectados, mas não indicados pelos autores.....	17
Figura 3.11 – Espectro de DRX característico de pó de quartzo mostrando os planos de quartzo indexados (BENEZET; BENHASSAINE, 1999).	18
Figura 3.12 – Curvas de termogravimetria (TGA) e sua derivada em relação ao tempo (DTG) de pastas de cimento com e sem 10% de cinza volante, sílica ativa ou nanosílica com 7 dias de cura (adaptado de BIRICIK; SARIER, 2014).	24

Figura 3.13 – Estrutura atômica do gel N-A-S-H formado em geopolímeros a base de metacaulim ou cinza volante com baixo teor de cálcio (PALOMO <i>et al.</i> , 2014).....	30
Figura 3.14 – Modelo de geopolimerização de um precursor com baixo teor de cálcio (DUXSON <i>et al.</i> , 2007).	31
Figura 3.15 – Imagens de MEV de geopolímeros a base de metacaulim e com relações molares Si/Al de (a) 1,15; (b) 1,40; (c) 1,65; (d) 1,90; (e) 2,15 (DUXSON <i>et al.</i> , 2005).	34
Figura 3.16 – Espectro de FTIR do metacaulim (<i>metakaolinite</i>) e de geopolímeros a base de metacaulim com diferentes relações molares Si/Al (WAN <i>et al.</i> , 2017).	35
Figura 3.17 – Espectro de DRX de metacaulim (<i>pure MK</i>) e diferentes amostras de geopolímero a base de metacaulim, usando mistura de hidróxido e silicato de sódio (Na) ou de potássio (K) como ativador alcalino (LIZCANO <i>et al.</i> , 2012).	36
Figura 3.18 – Imagem de TEM de geopolímero a base de metacaulim mostrando (a) estrutura particulada do gel N-A-S-H constituída por precipitados esféricos e nano poros (BELMOKHTAR <i>et al.</i> , 2017) e (b) morfologia das partículas do gel N-A-S-H com relação Si/Al > 1,80 (AUTEF <i>et al.</i> , 2013b).	37
Figura 4.1 – Fluxograma que descreve os materiais e o procedimento experimental deste estudo.....	40
Figura 4.2 – Espectro DRX do rutilo empregado como padrão interno.	44
Figura 4.3 – Etapa de mistura do metacaulim com o ativador alcalino líquido durante o preparo das amostras de geopolímero à base de metacaulim.	51
Figura 4.4 – (a, b) Preparo das amostras de geopolímeros em moldes de PVC e (c) corpo de prova do geopolímero à base de metacaulim com 15 % de cinza de casca de arroz submetido ao ensaio de resistência à compressão após 24 horas de cura.	52
Figura 4.5 – Peças metálicas com disco de neoprene usados no ensaio de resistência a compressão das amostras de geopolímero.	55
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	60
Figura 5.2 – Relação entre diâmetro d_{50} da distribuição granulométrica e superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	61
Figura 5.3 – Espectros de DRX do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA) e vidro soda-cal âmbar (VID).	62
Figura 5.4 – Espectro de DRX da areia quartzosa fina.	63
Figura 5.5 – Análise qualitativa da pozolanicidade com base na equação da norma NF P18-513 (2010).	68

- Figura 5.6 – Curvas de termogravimetria (TGA) das pastas de cimento de referência (REF) e com 15% de substituição por metacaulim (P-MC), sílica ativa (P-SA), cinza de casca de arroz (P-CCA), vidro soda-cal âmbar (P-VID) e areia quartzosa fina (P-AQ)..... 69
- Figura 5.7 – Curvas de derivada primeira da termogravimetria (DTG) das pastas de cimento de referência (REF) e com 15% de substituição por metacaulim (P-MC), sílica ativa (P-SA), cinza de casca de arroz (P-CCA), vidro soda-cal âmbar (P-VID) e areia quartzosa fina (P-AQ).
..... 70
- Figura 5.8 – Teores de Ca(OH)_2 após 28 dias de cura das pastas de referência (REF) e contendo metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina (pastas P-MC, P-SA, P-CCA, P-VID e P-AQ, respectivamente) em comparação com o valor de referência $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$ 72
- Figura 5.9 - Teor de cal fixada pelo metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ) em pasta de cimento medido por termogravimetria após 28 dias de cura. 73
- Figura 5.10 – Teor de cal fixada pelo metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ) no ensaio Chapelle Modificado e na análise de termogravimetria (TGA) em pasta de cimento com 28 dias de cura.
..... 74
- Figura 5.11 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{\text{NF}} - I_{\text{TGA}}$, em função do teor I_{NF} do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).
Nota: as linhas são apenas guias para observação. 76
- Figura 5.12 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{\text{NF}} - I_{\text{TGA}}$, em função da superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Nota: as linhas são apenas guias para observação..... 77
- Figura 5.13 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{\text{NF}} - I_{\text{TGA}}$, em função do teor de sílica + alumina amorfa do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Nota: as linhas são apenas guias para observação..... 78
- Figura 5.14 – Resistência a compressão com 1, 7 e 28 dias de cura em temperatura ambiente de geopolímeros confeccionados a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15). 80
- Figura 5.15 – Espectros de difração de raios X do metacaulim (MC) e do geopolímero a base de metacaulim (MC-100) com 28 dias de cura..... 82
- Figura 5.16 – Espectros de difração de raios X dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15)..... 83

- Figura 5.17 – Espectros de FTIR do metacaulim (MC) e geopolímero a base de metacaulim (MC-100) mostrando as bandas espúrias formadas devido à interação entre a umidade da amostra e o KBr e à presença de CO₂ no porta amostra. 85
- Figura 5.18 – Espectros de FTIR do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ)..... 86
- Figura 5.19 – Espectros de FTIR dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15) com 28 dias de cura em comparação ao espectro do metacaulim (MC). 89
- Figura 5.20 – (a, b, c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de diferentes estruturas do metacaulim e (d) padrão de difração de elétrons de uma área selecionada em (c). 91
- Figura 5.21 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula hexagonal de caulinita e (b, c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando estruturas ordenadas em curto alcance e não ordenadas..... 93
- Figura 5.22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de geopolímero a base de metacaulim indicando estruturas (a) ricas em partículas parcialmente reagidas oriundas do metacaulim, (b,c) constituídas por precipitados esféricos e nanoporos característicos do N-A-S-H gel contendo partículas oriundas do metacaulim precursor. 94
- Figura 5.23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de geopolímero a base de metacaulim detalhando a estrutura partículas característica de N-A-S-H gel. Nota: g – estrutura do gel; p – nanoporos aleatoriamente distribuídos no gel; Pr – partículas oriundas do metacaulim e que podem ser envolvidas no gel..... 95
- Figura 5.24 – Padrão de difração de elétrons de uma área selecionada em (a) do geopolímero a base de metacaulim. Nota: indexação em azul – quartzo; amarelo – muscovita 2M1. As medidas R1 e R2 correspondem aos raios dos anéis difusos mais intensos..... 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química e relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio alcalino em solução.	41
Tabela 4.2 – Composição química e perda de massa por ignição (LOI) do cimento CP-I. ...	47
Tabela 4.3 – Nomenclatura e teores de metacaulim, cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina dos precursores*	49
Tabela 4.4 – Relações molares fundamentais das amostras de geopolímero.	49
Tabela 4.5 – Proporções dos materiais e a relação sólido/líquido (S/L) das amostras de geopolímero.	50
Tabela 5.1 – Composição química e perda de massa por ignição (LOI), em massa (%), do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	57
Tabela 5.2 – Relação molar Si/Al do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	57
Tabela 5.3 – Superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	59
Tabela 5.4 – Diâmetros característicos das curvas granulométricas do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).	60
Tabela 5.5 – Teores de fase amorfa e fase cristalina pela DRX do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ).*	63
Tabela 5.6 – Índices de pozolanicidade I_{ABNT} e I_{NF} calculados de acordo com ABNT (2010) e a norma NF P18-513 (2010) e a razão entre esses valores ($I_{\text{ABNT}}/I_{\text{NF}}$).	65
Tabela 5.7 – Índices de pozolanicidade Chapelle Modificado I_{ABNT} e I_{NF} , expressos em %, calculados de acordo com ABNT (2010) e a norma NF P18-513 (2010).	68
Tabela 5.8 – Composição do cimento e teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ após 28 dias de cura medido por termogravimetria nas pastas de cimento estudadas.	71
Tabela 5.9 – Teores de fases cristalinas e amorfas pela DRX dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15) em comparação ao metacaulim (MC).	83
Tabela 5.10 – Bandas principais detectadas nos espectros de FTIR do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ).	87
Tabela 5.11 – Principais mudanças de bandas detectadas nos espectros de FTIR dos geopolímeros em relação ao metacaulim (MC).	89

Tabela 5.12 – Indexação do padrão de difração de elétrons do geopolímero a base de metacaulim e a comparação dos spots indexados com os picos identificados no espectro de difração de raios X (DRX). 98

Tabela 5.13 – Análise comparativa da indexação dos anéis difusos dos padrões de difração de elétrons (ED) e de difração de raios X (DRX) do geopolímero a base de metacaulim..... 98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AQ – areia quartzosa fina
- BET –Brunauer, Emmett e Teller
- C-A-S-H – aluminossilicato de cálcio hidratado
- CCA – cinza de casca de arroz
- CHp – teor de hidróxido de cálcio em pastas de cimento contendo um material estudado
- CHref – teor de hidróxido de cálcio em pastas de cimento referência
- CP-I – cimento Portland tipo I
- C-S-H – silicato de cálcio hidratado
- DRX – difração de raios X
- DTG – derivada primeira da termogravimetria
- ED – difração de elétrons em área selecionada
- FRX – fluorescência de raios X
- FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)
- GSAS-II – *General Structure Analysis System - II*
- $I_{Ca(OH)_2}$ – teor de hidróxido de cálcio fixado
- I_{CaO} – teor de cal fixada
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- K-A-S-H – potássio-aluminossilicato hidratado
- LOI – perda de massa por ignição
- M – concentração mol/L
- MAA – material álcali-agregado
- MATSIL – materiais com alto teor de sílica
- MC – metacaulim
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- N-A-S-H – sódio-aluminossilicato hidratado
- RMN - espectroscopia magnética nuclear
- S – teor de substituição parcial de cimento por um material estudado

SA – sílica ativa

Si-O-T – ligações químicas do tipo Si-O-Si ou Si-O-Al

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

TGA – termogravimetria

VID – vidro soda-cal âmbar

W_k^{real} – teor real de fase cristalina k na amostra

W_k^{Rietveld} – teor de fase cristalina k, na amostra com padrão interno, determinado no refinamento de Rietveld

W_s^{medido} – teor de padrão interno adicionado na amostra

W_s^{Rietveld} – teor de padrão interno determinado no refinamento de Rietveld

W_α – teor de fase amorfa

Δ – aquecimento

θ – ângulo de Bragg

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o principal aglomerante utilizado nos concretos confeccionados na construção civil. Em 2015, foram produzidos cerca de 4,6 bilhões de toneladas de cimento e estima-se que esta produção pode alcançar 6 bilhões de toneladas em 2050 (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Pode-se inferir, então, que a produção de cimento Portland tende a crescer nos próximos anos. No entanto, esse crescimento é associado a um grande impacto ambiental, pois a fabricação de cimento consome elevada quantidade de energia e de recursos naturais não renováveis, além de ser um considerável emissor de dióxido de carbono (MIKULČIĆ; VUJANOVIĆ; DUIĆ, 2015).

Neste contexto, diferentes pesquisas têm estudado a produção de cimentos Portland de baixo impacto ambiental e que não apresentem prejuízos de desempenho em relação aos cimentos convencionais (MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Dentre estes estudos, destaca-se a substituição parcial do cimento Portland por materiais de elevada reatividade, incluindo os materiais pozolânicos ou pozolanas (HOSSAIN *et al.*, 2018; JUENGER; SIDDIQUE, 2015). Esses materiais são definidos como silicatos ou aluminossilicatos que não apresentam propriedades aglomerantes, mas quando finamente divididos e em presença de umidade, podem reagir com o hidróxido de cálcio, formando compostos hidratados com propriedades aglomerantes (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010; LIU *et al.*, 2017). O índice de reatividade desses materiais com o Ca(OH)_2 é denominado atividade pozolânica ou pozolanicidade.

Quando adicionados ao cimento Portland, os materiais pozolânicos reagem com o Ca(OH)_2 produzido durante a hidratação do cimento, dando origem a compostos hidratados, especialmente silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ou aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), de composição química e microestrutura similares aos compostos formados pela hidratação do cimento (LIU *et al.*, 2017; RUPASINGHE *et al.*, 2017; YU *et al.*, 1999). Estes compostos hidratados preenchem os vazios da microestrutura e propiciam o refinamento de poros (FRÍAS; CABRERA, 2000; GHODDOUSI; ADELZADE SAADABADI, 2017). Também, as micropartículas de pozolana que não reagiram atuam no refinamento de poros e aumentam a densidade

da microestrutura da matriz cimentícia, configurando o mecanismo conhecido como efeito fíler (BIRICIK; SARIER, 2014; LAND; STEPHAN, 2012; SHUI *et al.*, 2010). Ademais, o efeito fíler destes materiais pode estimular a hidratação do cimento, por meio de nucleação heterogênea dos produtos hidratados e da diluição das partículas de cimento anidro na mistura (BERODIER; SCRIVENER, 2014; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Dessa forma, materiais pozolânicos são empregados como substituição parcial ou adição em cimento (JUENGER; SIDDIQUE, 2015). Concretos e argamassas com teores de materiais pozolânicos ou fíler podem apresentar aumento de resistência mecânica e redução da permeabilidade, além de maior resistência às reações álcali-agregados e ataques de íons cloretos ou sulfatos em relação aos compostos cimentícios convencionais (BOROSNYÓI, 2016; GHAHARI *et al.*, 2016; KHODABAKHSHIAN *et al.*, 2018; VIDAL; ARAUJO; FREITAS, 2018).

Assim, diversos subprodutos e resíduos agroindustriais com elevada pozolanicidade têm sido pesquisados como materiais pozolânicos ou fíler. Dentre esses materiais, destacam-se a sílica ativa, metacaulim, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal e cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CHANDRA PAUL; ŠAVIJA; BABAFEMI, 2018; FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017; RUPASINGHE *et al.*, 2017; SALES *et al.*, 2017). A atividade pozolânica e o efeito fíler de pós de quartzo submetidos à ativação por moagem também tem sido estudada (BENEZET; BENHASSAINE, 1999, 2009; MENEZES *et al.*, 2018).

Ao mesmo tempo, a síntese e utilização de aglomerantes alternativos ao cimento Portland têm sido cada vez mais pesquisadas, com destaque para os compostos denominados materiais álcali-ativados (MAA). Esses materiais são sintetizados por meio da ativação alcalina de precursores constituídos por aluminossilicatos com baixo ou alto teores de cálcio e podem adquirir desempenho mecânico e durabilidade compatíveis ou até maiores do que os compósitos derivados do cimento Portland (DAVIDOVITS, 2011; PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS, 2018). Diversos estudos mostram que MAA podem desenvolver elevada resistência com menos de 24 horas de cura, resistência química aos ataques de íons cloretos ou sulfatos e maior estabilidade em temperaturas elevadas (GAO *et al.*, 2014; LIZCANO *et al.*, 2012;

TANYILDIZI; YONAR, 2016; WAN *et al.*, 2017). Além disso, MAA podem ser empregados como substrato para remoção de metais pesados, tratamento de efluentes industriais, ou como precursores na síntese de diferentes tipos de zeólitas, que também podem ser usadas como filtros para remoção de poluentes e materiais tóxicos (DUAN; LI; LU, 2015; LEE; KHALID; LEE, 2016; NOVAIS *et al.*, 2018; PAPA *et al.*, 2018).

Metacaulim e outros tipos de argilas calcinadas, cinza volante e escória de alto forno são os principais materiais usados na composição dos precursores. Além disto, o aproveitamento de rejeitos de minério de ferro tem se mostrado viável para a produção de uma nova classe de MAA voltados para diferentes aplicações (DEFÁVERI *et al.*, 2019; DUAN *et al.*, 2016a).

Os MAA são sintetizados por meio da mistura do precursor com um ativador alcalino, que pode estar no estado líquido ou sólido. A reação entre o precursor e o ativador alcalino é denominada ativação alcalina. Soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) de alta concentração, com ou sem adições de silicatos de sódio ou potássio ainda são muito utilizadas como ativador alcalino (PROVIS, 2018). O processo de confecção de MAA usando um ativador alcalino líquido é denominado *two part mix*. O uso de ativadores alcalinos sólidos, que são misturados ao precursor antes de receberem adição de água, ainda é relativamente recente, mas tem sido cada vez mais pesquisado (KOLOUŠEK *et al.*, 2007; LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Uma das principais classes de MAA estudados é conhecida como geopolímero. Estes materiais são produzidos usando precursores com baixo teor de cálcio, como metacaulim e cinza volante classe F (DAVIDOVITS, 2011; PALOMO *et al.*, 2014). Os geopolímeros são constituídos por um gel aluminossilicato com microestrutura tridimensional amorfa ou com ordenamento de curto alcance, que é estabilizada eletricamente pela presença dos cátions Na^+ ou K^+ liberados pelo ativador alcalino (PROVIS, 2014). Esse gel é conhecido como sódio-aluminossilicato hidratado (N-A-S-H) ou potássio-aluminossilicato hidratado (K-A-S-H), dependendo do tipo de ativador utilizado (DUXSON *et al.*, 2005, 2007; PALOMO *et al.*, 2014). O processo de formação desse gel é denominado geopolimerização (WAN *et al.*, 2017). A presença

dessa estrutura e o baixo teor de cálcio são as principais diferenças entre os geopolímeros e os outros tipos de MAA.

O uso de materiais com alto teor de sílica amorfa, como sílica ativa, cinza de casca de arroz e vidro soda-cal âmbar, tanto no ativador alcalino como substituição parcial no precursor, pode estimular a ativação alcalina e desenvolver a microestrutura e propriedades mecânicas dos geopolímeros (ALVARENGA, 2018; GAO *et al.*, 2014; HWANG; HUYNH, 2015; WAN *et al.*, 2017). Materiais ricos em quartzo utilizados como substituição parcial nos precursores também podem melhorar as propriedades mecânicas dos geopolímeros, por meio de efeito fíler similar ao que ocorre nos compostos cimentícios (MELO *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2016).

Portanto, muitos constituintes dos precursores de geopolímeros também são materiais pozolânicos ou fíler utilizados em cimento (PROVIS, 2018). Isto indica que a geopolimerização de metacaulim sem ou com materiais de alto teor de sílica (MATSIL) pode ser diretamente influenciada pela pozolanicidade destes materiais. De fato, alguns estudos mostraram que a reatividade do metacaulim pode ser uma variável na síntese de geopolímeros (AUTEF *et al.*, 2013a; GHARZOUNI *et al.*, 2015). Contudo, foram encontrados poucos estudos que correlacionaram a ativação alcalina com a medição direta da atividade pozolânica dos materiais presentes nos precursores (SEIFFARTH *et al.*, 2013). Neste contexto, o estudo da influência da pozolanicidade na ativação alcalina poderia contribuir para o melhor entendimento sobre os mecanismos da geopolimerização e para o desenvolvimento de geopolímeros com melhores propriedades.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral é estudar a influência da pozolanicidade na ativação alcalina de precursores constituídos por metacaulim com e sem materiais de alto teor de sílica que possuem diferentes pozolanicidades.

Para alcançar esse objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- analisar comparativamente diferentes métodos de estudo de pozolanicidade;
- estudar a influência da superfície específica e do teor de fase amorfa na pozolanicidade;
- avaliar, utilizando diferentes métodos, a ativação alcalina dos precursores constituídos por metacaulim com e sem materiais com diferentes pozolanicidades;
- analisar evidências de geopolimerização pela ativação alcalina dos precursores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica é dividida em três itens. O primeiro item aborda estudos sobre pozolanicidade e caracterização química e estrutural de metacaulim e materiais com alto teor de sílica (MATSIL). Dois métodos de avaliação de pozolanicidade foram abordados neste item (Chapelle Modificado e análise por termogravimetria em pasta de cimento). A segunda parte se refere aos mecanismos de geopolimerização, uso de MATSIL na ativação alcalina e algumas análises de caracterização microestrutural dos geopolímeros (difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão). Por fim, no terceiro item, é feita uma breve correlação entre pozolanicidade e ativação alcalina com base em estudos na literatura.

3.1. Materiais Pozolânicos e Análise de Pozolanicidade

Este item trata sobre a estrutura atômica, microestrutura, atividade pozolânica e efeito fíler de metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal e pó de quartzo. Também, os índices de pozolanicidade calculados pelo método Chapelle Modificado e por análise de termogravimetria em pasta de cimento são discutidos.

3.1.1. Metacaulim

a) Caulim precursor

Metacaulim é um aluminossilicato obtido por meio da calcinação de argila caulinítica ou caulim (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; LIU *et al.*, 2017; RASHAD, 2013). O principal componente do caulim, conhecido como caulinita, é constituído por folhas de sílica tetraédrica ligadas a folhas de alumina octaédrica, formando uma camada 1:1 com composição química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (KOGURE; INOUE, 2005; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012).

A Figura 3.1 ilustra a estrutura atômica da caulinita. Nota-se a presença de grupos hidroxilas ($-OH$) na alumina, que propiciam ligações de hidrogênio com as folhas de sílica tetraédrica (RASHAD, 2013). Além da caulinita, diversas impurezas cristalinas são encontradas no caulim, como quartzo, micas (muscovitas e ilitas, por exemplo), anatásio e hematita (LIU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012) .

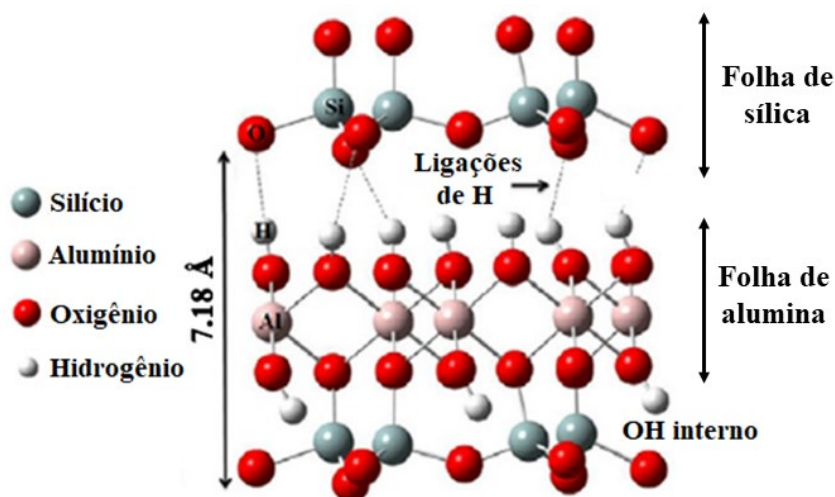


Figura 3.1 – Estrutura atômica da caulinita (Adaptado de RASHAD, 2013).

A Figura 3.2 mostra imagens da estrutura de caulinita obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e TEM de alta resolução (HRTEM). O empilhamento das camadas da caulinita apresenta espaço entre as camadas em torno de 0,71 nanômetros (nm) (KOGURE; INOUE, 2005; RASHAD, 2013). O empilhamento das camadas de caulinita comumente assume morfologia similar as de placas pseudo-hexagonais. (APARICIO *et al.*, 2009; BERGAYA *et al.*, 1996; HART *et al.*, 2002; MELO *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). Partículas de caulinita com formato esférico ou tubular também podem ser encontradas (TIRONI *et al.*, 2017). O padrão repetitivo do empilhamento das folhas de sílica e alumina da caulinita é indicado na Figura 3.2b.

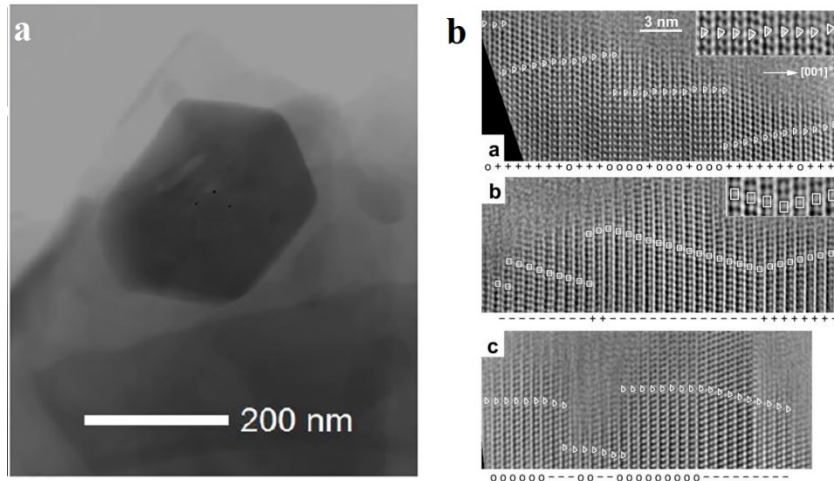


Figura 3.2 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de caulinita pseudo-hexagonal (MELO *et al.*, 2017) e (b) Imagem de TEM de alta resolução mostrando os empilhamentos de folhas de sílica e alumina em caulinita (KOGURE; INOUE, 2005).

Ademais, um polimorfo da caulinita, denominada haloisita, é comumente encontrado em caulins e pode influenciar nas propriedades do caulim e na reatividade do metacaulim obtido na calcinação (TIRONI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012). A haloisita, em geral, possui formato tubular e espaçamento entre as camadas superior ao caulinita, devido à presença de moléculas de água (HART *et al.*, 2002; KOGURE, 2016; ZHANG *et al.*, 2012). Também, haloisita com formato esférico são verificadas (MELO *et al.*, 2017; TIRONI *et al.*, 2017). A Figura 3.3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de TEM de caulins com altos teores de haloisita.

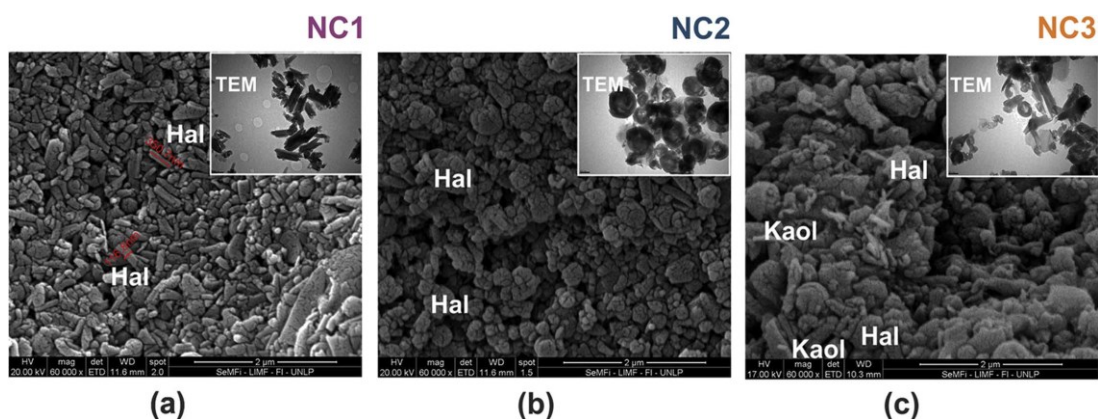


Figura 3.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de três amostras de caulins com altos teores de haloisita com diferentes morfologias (NC1, NC2 e NC3) (TIRONI *et al.*, 2017). Nota: Hal: haloisita; Kaol: caulinita; NC1 contém alta concentração de haloisita tubular enquanto que NC2 e NC3 contêm haloisita esférica; partículas hexagonais de caulinita também foram observadas em NC3.

b) Calcinação e caracterização estrutural do metacaulim

Os processos de calcinação do caulim para a produção de metacaulim podem variar significativamente (RASHAD, 2013). Em geral, temperaturas de calcinação na faixa de 600-800°C se mostram ideais para obtenção de metacaulim de alta reatividade (AUTEF *et al.*, 2013a; BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; JUENGER; SIDDIQUE, 2015). As impurezas cristalinas oriundas do caulim, como quartzo, muscovita e ilita, comumente não sofrem decomposição térmica durante o processo de calcinação (AUTEF *et al.*, 2013a; KOLOUŠEK *et al.*, 2007). Temperaturas de calcinação acima de 800°C podem favorecer a cristalização e reduzir a reatividade do metacaulim (LIU *et al.*, 2017; RASHAD, 2013).

Durante a calcinação, a caulinita e/ou haloisita sofrem desidroxilação, isto é, a perda dos grupos –OH quimicamente combinados à alumina octaédrica (Figura 3.1) (BERGAYA *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2017). Isto origina uma nova estrutura, chamada metacaulinita, com fórmula química $Al_2Si_2O_7$ ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (RASHAD, 2013). A remoção dos grupos –OH provoca deformações nas ligações Al-O-Al e gera elevada concentração de defeitos na estrutura cristalina da caulinita original (BERGAYA *et al.*, 1996; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). Dessa forma, a metacaulinita tende a ser amorfa ou não conter ordenamento de longo alcance e, portanto, apresenta um halo difuso no espectro de difração de raios X (DRX) (LIU *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012;

ZHANG *et al.*, 2012). Outra consequência da desidroxilação é a mudança do número de vizinhos atômicos (número de coordenação) dos átomos de Al: a coordenação VI (octaédrica) do Al na caulinita se altera para IV (tetraédrica) ou V na metacaulinita (AUTEF *et al.*, 2013a; LIZCANO *et al.*, 2012).

A Figura 3.4 exibe um espectro DRX típico de metacaulim. O halo difuso na faixa 16 – 34 ° 2 θ (em que θ é o ângulo de Bragg) é formado em temperaturas de calcinação igual ou superior a 600°C. Além das impurezas cristalinas oriundas do caulim original, picos de caulinita não desidroxilada pela calcinação comumente são detectados na DRX de metacaulim.

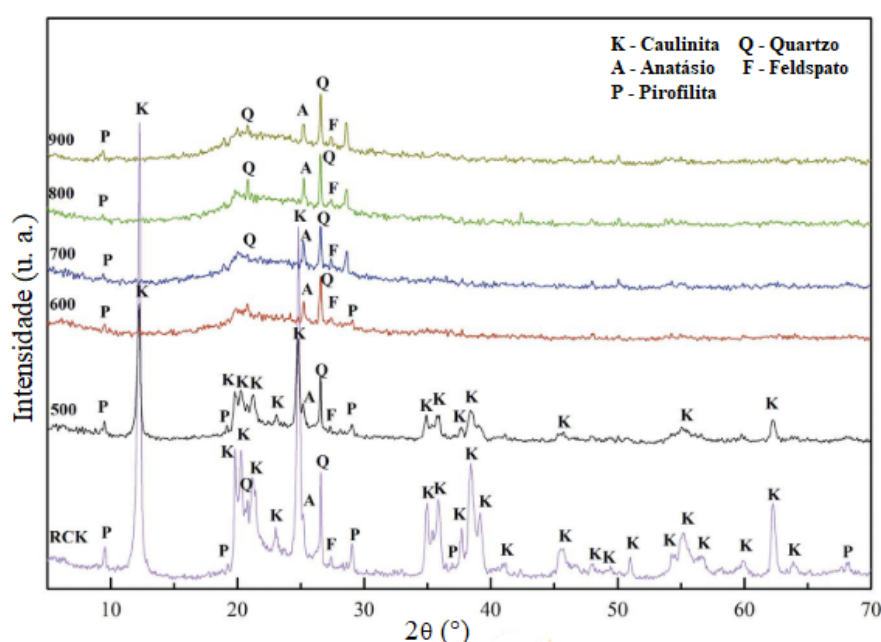


Figura 3.4 – Espectro de DRX de caulim e caulins termicamente ativados em diferentes temperaturas em °C (adaptado de LIU *et al.*, 2017). Nota: RCK: caulim natural não calcinado.

A Figura 3.5 mostra imagens de TEM e HRTEM do metacaulim, além de um padrão de difração de elétrons em área selecionada (ED). Apesar da calcinação e do halo difuso na DRX, partículas de metacaulinita tendem a preservar a morfologia da caulinita original (Figura 3.5a) (AUTEF *et al.*, 2013a; BERGAYA *et al.*, 1996; MELO *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). A desidroxilação da caulinita distorce a rede octaédrica da alumina, porém pouco altera as ligações Si-O-Si da sílica tetraédrica, de maneira que a metacaulinita preserva, em parte, a morfologia da caulinita original

(BERGAYA *et al.*, 1996; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). Por meio de HRTEM, Bergaya *et al.* (1996) mostraram que a formação de metacaulinita pela calcinação é resultado de defeitos severos da sequência de empilhamentos das folhas de sílica e alumina. Assim, a estrutura da metacaulinita é desorganizada e sem padrão repetitivo de longo alcance (Figura 3.5c). O padrão de ED contém um anel difuso característico de estruturas amorfas (metacaulinita) e os spots na simetria hexagonal foram atribuídos à presença de partículas pseudo-hexagonais de caulinita não desidroxilada (Figura 3.5b).

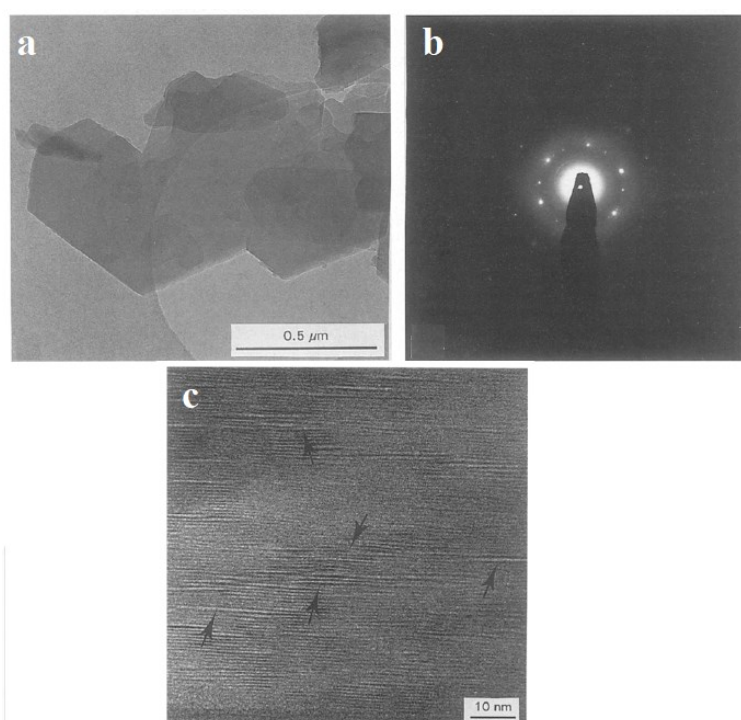
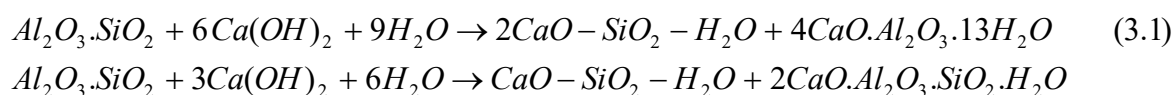


Figura 3.5 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de metacaulinita; (b) padrão de difração de elétrons (ED) de área selecionada em (a)* e (c) imagens de TEM de alta resolução mostrando a desorganização da estrutura de caulinita pela desidroxilação (adaptado de BERGAYA *et al.*, 1996). *Nota: os autores não indicaram a barra de escala do padrão de ED.

c) Pozolanicidade do metacaulim

A estrutura desorganizada da metacaulinita torna o metacaulim quimicamente instável em meio alcalino e, portanto, contribui para a sua pozolanicidade (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; LIU *et al.*, 2017; TIRONI *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). A sílica e alumina desordenadas presentes no metacaulim reagem quimicamente com o

Ca(OH)₂ produzido pela hidratação do cimento (reação pozolânica). Além de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) secundário, essa reação produz aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) adicionais, com destaque para a strätlingita, de composição química 2CaO.Al₂O₃.SiO₂.8H₂O (ou C₂ASH₈, na nomenclatura de compostos cimentícios) (ANTONI *et al.*, 2012; FRÍAS; CABRERA, 2000; PAYA *et al.*, 2003). As equações em 3.1 resumem as reações pozolânicas envolvendo o metacaulim (LIU *et al.*, 2017):



Por meio de análise térmica por termogravimetria (TGA), Shui *et al.* (2010) e Payá *et al.* (2003) observaram que o metacaulim atua em pastas de cimento, tanto pelo efeito fíler, estimulando fisicamente a hidratação do cimento, quanto pela atividade pozolânica. Antoni *et al.* (2012) concluíram que o uso de mistura ternária de cimento, metacaulim e calcário pode aumentar significativamente a resistência mecânica de compósitos cimentícios. Também usando TGA, estes autores notaram um elevado consumo de Ca(OH)₂ pelas reações pozolânicas ao longo do tempo de cura.

3.1.2. Materiais pozolânicos e fíler com alto teor de sílica

Este subitem trata resumidamente sobre três materiais silicatos com estruturas amorfas pela DRX e que são pozolânicos: sílica ativa, cinza de casca de arroz e vidro soda-cal. Estudos sobre a pozolanicidade e efeito fíler de materiais ricos em quartzo também são apresentados.

a) Sílica ativa

A sílica ativa, também conhecida como fumo de sílica ou microsílica, é um subproduto de indústrias produtoras de ligas ferrosilício ou silício metálico (BIRICIK; SARIER, 2014). Nano-sílicas com elevada superfície específica sintetizadas em

laboratório pelo processo sol-gel também têm sido estudadas (BIRICIK; SARIER, 2014; LAND; STEPHAN, 2012; RUPASINGHE *et al.*, 2017).

A sílica ativa apresenta partículas esféricas com tamanho na faixa de nanômetros ou unidades de micrometros (SOARES *et al.*, 2018) e comumente são densificadas antes de serem comercializadas, a fim de facilitar o transporte e o armazenamento (MOTAHARI KAREIN *et al.*, 2017; NOCHAIYA *et al.*, 2010). A sílica ativa contém estrutura amorfa na DRX, com um largo halo difuso no intervalo de 10 – 40° 2 θ . (BOROSNYÓI, 2016; KHODABAKHSHIAN *et al.*, 2018; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999). A Figura 3.6 mostra espectros de DRX característicos de sílica ativa.

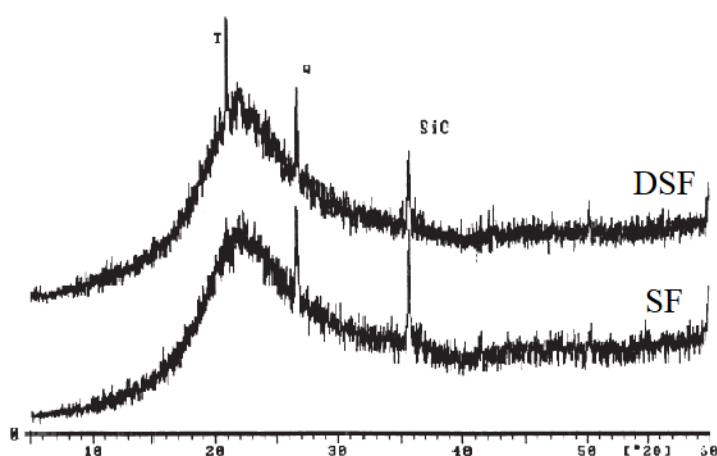


Figura 3.6 – Espectros de DRX de sílica ativa não-densificada (SF) e densificada (DSF) (adaptado de SÁNCHEZ DE ROJAS *et al.*, 1999).

Diversos estudos demonstraram que a sílica ativa e nano-sílica possuem elevada pozolanicidade (BIRICIK; SARIER, 2014; GHAHARI *et al.*, 2016; RUPASINGHE *et al.*, 2017). A sílica ativa também pode reagir com o C-S-H formado pela hidratação do cimento, originando um C-S-H adicional com menor relação Ca/Si (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Ademais, as partículas de sílica podem preencher os vazios e proporcionar o refinamento de poros da pasta pelo efeito fíler (KADRI *et al.*, 2010; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Também por meio do efeito fíler, essas partículas podem atuar como ponto de nucleação heterogênea, além de proporcionar a diluição das partículas do clínquer na mistura, estimulando fisicamente a hidratação do cimento nas primeiras horas de cura e favorecendo a formação de C-S-H, etringita e

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ na pasta cimentícia (BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; LAND; STEPHAN, 2012). Contudo, a sílica ativa possui forte tendência de se aglomerar em presença de umidade ou em solução aquosa, o que demanda cuidados em sua utilização como substituição parcial em cimento para não prejudicar a sua reatividade (MOTAHARI KAREIN *et al.*, 2017; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999).

b) Cinza de casca de arroz

A cinza de casca de arroz (CCA) é um subproduto obtido na calcinação da casca de arroz. Devido ao seu alto poder calorífico, a casca de arroz tem sido reaproveitada como combustível para a produção de energia elétrica ou vapor dentro das próprias unidades de beneficiamento de arroz (HWANG; HUYNH, 2015; SHINOHARA; KOHYAMA, 2004). No processo de calcinação, a maior parte dos compostos orgânicos é removida, o que resulta em CCA com alto teor de sílica amorfa. Conforme a Figura 3.7, a CCA tende a possuir microestrutura porosa, conhecida como esqueleto de sílica, formada pela remoção dos compostos orgânicos da casca de arroz durante a calcinação (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005; FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017).

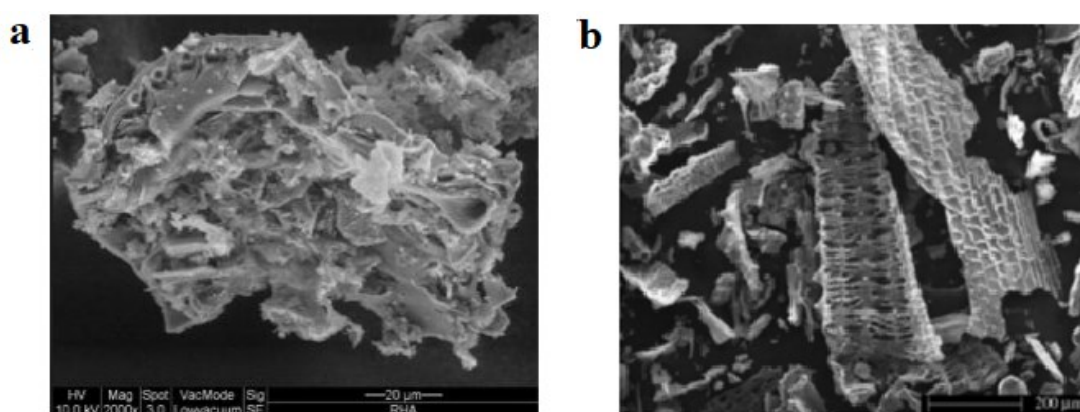


Figura 3.7 – Morfologia e porosidade de cinza de casca de arroz que não foi submetida a tratamento térmico (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

A Figura 3.8 mostra padrões de DRX de CCA com diferentes graus de cristalinidade. A CCA, em geral, apresenta espectros de DRX com halo difuso característico de sílica amorfa (RÊGO *et al.*, 2015; YU *et al.*, 1999). Contudo, temperaturas ou tempo de

calcinação elevados podem favorecer a cristalização da sílica em cristobalita ou tridimita, o que reduz o teor de fase amorfa na DRX (SHINOHARA; KOHYAMA, 2004).

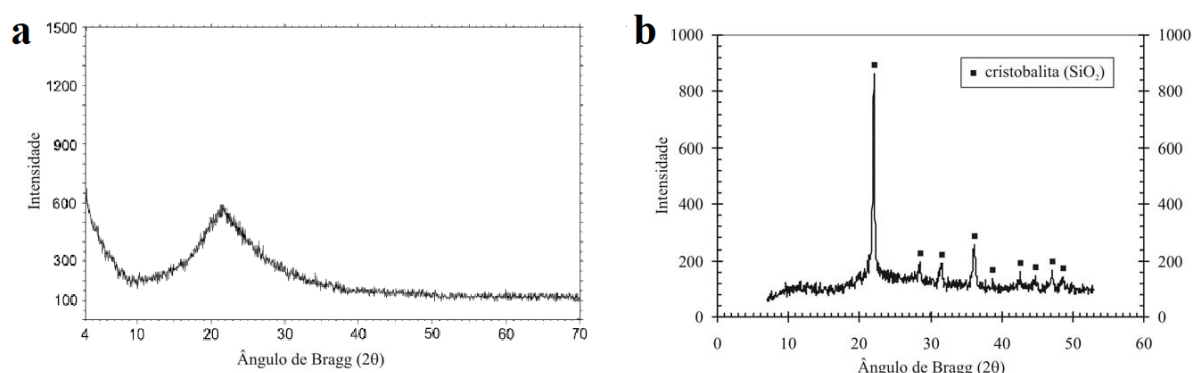


Figura 3.8 – Espectros de DRX da cinza de casca de arroz (a) com alto teor de sílica amorfa pelo DRX (RÊGO *et al.*, 2015) e (b) com alto teor de sílica cristalina (picos de cristobalita) (CORDEIRO *et al.*, 2009).

Desta forma, a porosidade e o teor de estruturas amorfas das partículas de CCA estão diretamente relacionadas aos processos de calcinação ou ao tratamento térmico e moagem posteriores à calcinação (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; CORDEIRO *et al.*, 2011; RÊGO *et al.*, 2015). Consequentemente, a pozolanicidade da CCA também depende desses processos (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017; RÊGO *et al.*, 2015).

Cordeiro *et al.* (2011) verificaram que CCA submetida à moagem apresentou menor superfície específica total BET (área interna + área externa) do que a CCA não-moída, devido ao colapso dos poros e a redução significativa da área superficial interna pela moagem. Contudo, os autores notaram um aumento da superfície específica externa da CCA, associada com a redução do tamanho de partículas. Este acréscimo da área superficial externa se mostrou preponderante para o aumento da pozolanicidade da CCA em função do tempo de moagem.

c) Vidro soda-cal

O vidro soda-cal é constituído por uma rede de sílica tetraédrica (SiO₄) com estrutura amorfa e que contém óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos (principalmente Na₂O, CaO

e MgO), denominados modificadores de rede (SHI; ZHENG, 2007; ZAID *et al.*, 2017). A Figura 3.9 esquematiza a estrutura atômica do vidro soda-cal e a compara com as estruturas do quartzo e da sílica amorfa sem modificadores de rede.

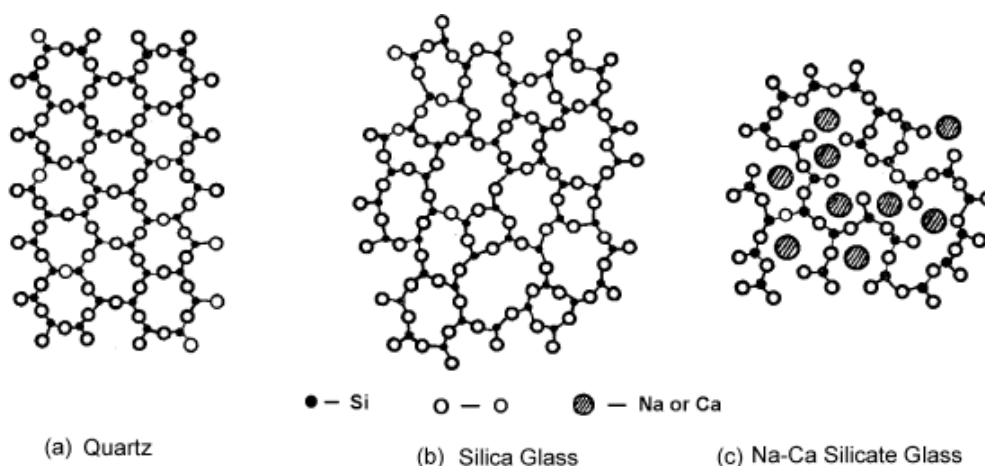


Figura 3.9 – Estrutura do (a) quartzo, (b) sílica vítrea e (c) vidro soda-cal (SHI; ZHENG, 2007).

Segundo Zaid *et al.* (2017), os modificadores de rede quebram algumas ligações Si-O-Si, o que reduz a temperatura necessária para o preparo do vidro soda-cal. Shi e Zheng (2007) afirmam que os cátions dos modificadores de rede (como Na⁺, K⁺ ou Ca²⁺) balanceiam as cargas negativas dos átomos de oxigênio não-ligantes, formando ligações do tipo (Si-O)⁻Na⁺, por exemplo. Assim, o vidro soda-cal tende a possuir teor de SiO₂ em torno de 72 – 73% (CHANDRA PAUL; ŠAVIJA; BABAFEMI, 2018; SHI; ZHENG, 2007).

A Figura 3.10 mostra espectros de DRX característicos do vidro soda-cal, com halo difuso na faixa de 15 – 40° 2θ. Por meio de análise térmica diferencial, Zaid *et al.* (2017) mostraram que a estrutura de sílica do vidro soda-cal pode sofrer cristalização para α-quartzo em 573 °C (temperatura de transição vítrea). Contudo, na análise de DRX, foram detectados picos de α-quartzo e devitrita (Ca₃Na₂Si₆O₁₆) apenas nas amostras aquecidas em 800 °C por 2 h. Os autores atribuíram esse comportamento à estrutura vítrea estável que, nas temperaturas em torno da transição vítrea, resistiu à cristalização de quartzo com ordenamento de longo alcance, que só foi detectada na DRX após calcinação em 800 °C.

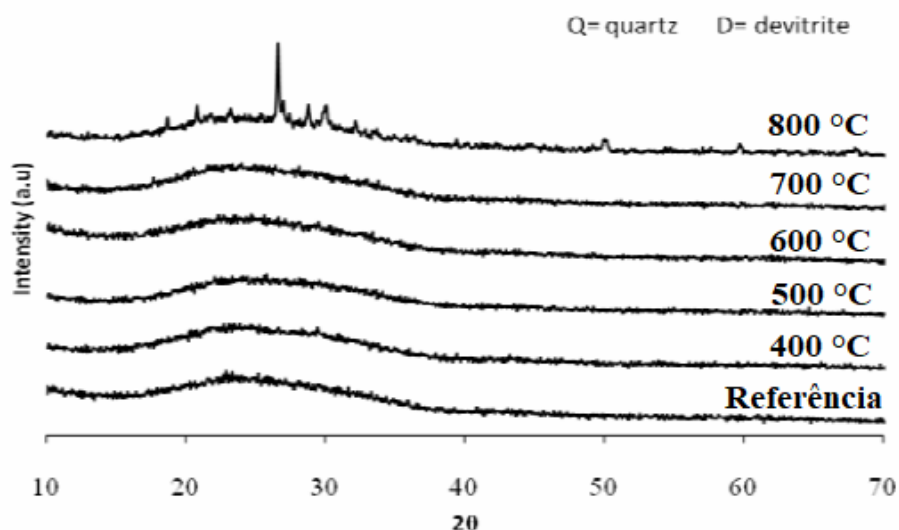


Figura 3.10 – Espectros de DRX de vidro soda-cal de referência e submetidos a aquecimentos nas temperaturas de 400 – 800 °C por 2 horas (adaptado de ZAID *et al.*, 2017). Nota: picos de quartzo e devitrita foram detectados, mas não indicados pelos autores.

Partículas finamente moídas de vidro soda-cal também podem apresentar atividade pozolânica, reagindo com o Ca(OH)_2 presente no cimento hidratado (MIRZAHOSSEINI; RIDING, 2015; SALES *et al.*, 2017). Esse resíduo tende a possuir reatividade mais moderada do que a sílica ativa ou cinza de casca de arroz, mas é capaz de contribuir para a aumento de resistência mecânica, redução do calor de hidratação e melhoria de parâmetros de durabilidade dos compósitos cimentícios (CHANDRA PAUL; ŠAVIJA; BABAFEMI, 2018).

d) Pó de quartzo

Pó de quartzo ou materiais quartzosos de elevada finura também têm sido estudados como materiais fíler ou até mesmo pozolânicos. Esses materiais apresentam espectros de DRX com picos intensos de quartzo, como ilustrado na Figura 3.11.

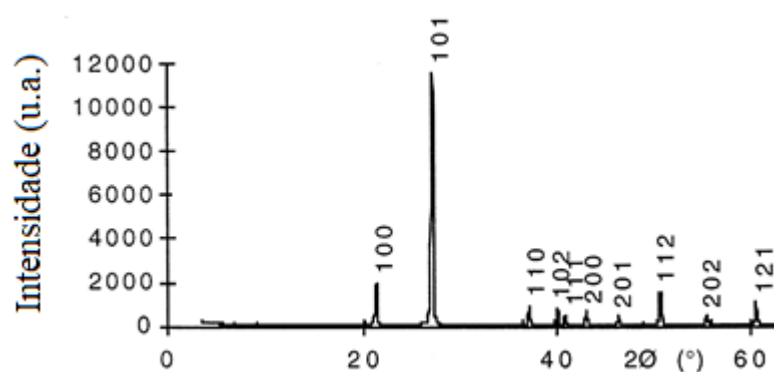


Figura 3.11 – Espectro de DRX característico de pó de quartzo mostrando os planos de quartzo indexados (BENEZET; BENHASSAINE, 1999).

Meloni *et al.* (2012) indicaram que a reatividade química de pó de quartzo é diretamente relacionada ao aumento de superfície específica e da concentração de imperfeições nas superfícies dos cristais de quartzo devido à moagem. Benezet e Benhassaine (1999) mostraram que pós de quartzo com diâmetro mediano (d_{50}) abaixo de 5 μm apresentaram elevada atividade pozolânica. Os autores também verificaram uma relação linear entre taxa de reação pozolânica e área superficial específica. Por meio de DRX, os autores concluíram que a moagem não colapsou a estrutura cristalina do quartzo.

Em um estudo posterior, Benezet e Benhassaine (2009) afirmaram que nano partículas de quartzo possuem reatividade mais intensa do que micropartículas com diâmetro na ordem de 10 μm . Menezes *et al.* (2018) obtiveram pó de quartzo de diâmetro médio de 3,6 μm e também com alta atividade pozolânica, indicando que partículas de quartzo com tamanhos próximos a 1 μm podem ser pozolânicas.

Por outro lado, diversos estudos têm utilizado amostras de quartzo moído como material fíler na hidratação do cimento, sem mencionar a possível pozolanicidade desses materiais. Por meio de calorimetria isotérmica, Berodier e Scrivener (2014) indicaram que pós de quartzo com diâmetro d_{50} de 4, 13 e 18 μm estimularam fisicamente a hidratação do cimento nas primeiras de cura, ou seja, anteciparam o pico exotérmico característico da formação de C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Kadri *et al.* (2010) sugeriram que a moagem intensa das partículas de quartzo poderia gerar desordens na estrutura cristalina, propiciando alguma reatividade em meio

alcalino. Contudo, os autores concluíram que pós de quartzo com tamanho de partícula de 2,6, 5,5 e 11 μm pouco influenciaram na hidratação do cimento em comparação com filer calcário e sílica ativa. Lawrence *et al.* (2003), por sua vez, indicaram que o uso de pós de quartzo com diâmetros médio de 2, 4 e 24 μm aumentou o grau de hidratação do cimento nas primeiras 48 horas de cura e, portanto, estimulou fisicamente a formação de compostos hidratados por meio do efeito filer.

3.1.3. Métodos de avaliação de pozolanicidade

a) Chapelle Modificado

Determinação do índice de pozolanicidade Chapelle e Chapelle Modificado

Nos métodos Chapelle e Chapelle Modificado, o material analisado é adicionado em solução concentrada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sob condições severas de temperatura e agitação, e, então, determina-se o teor de cal fixada por este material (FERRAZ *et al.*, 2015; QUARCIONI *et al.*, 2015). Estes métodos têm sido utilizados por diversos autores para avaliar a pozolanicidade de sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal, metacaulim e areia quartzosa submetida a moagem mecânica, conforme descrito adiante.

O método Chapelle foi proposto inicialmente por Raverdy *et al.* (1980) e consistia basicamente em misturar 1 g de amostra com 1 g de cal diluída em solução de 250 mL de água deionizada. Então, essa mistura deveria ser mantida em 90 °C, sob agitação, durante 16 horas. Em seguida, determina-se o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por meio de titulação química. Contudo, este procedimento recebeu adaptações em diversos países, originando diferentes adaptações conhecidas como ensaio Chapelle Modificado. Duas normas serão abordadas neste estudo: ABNT (2010) e a francesa NF P18-513 (2010).

O ensaio normalizado pela ABNT (2010) consiste basicamente em adicionar 1 g do material estudado em solução supersaturada com 2 g de cal e 250 mL de água deionizada. Esta mistura é colocada em banho-maria sob agitação mecânica à (90 ± 5) °C, durante 16 horas. Como referência, também é elaborada uma solução em

branco contendo 2 g de cal diluída em 250 mL de água deionizada submetida às mesmas condições de agitação e aquecimento. Em seguida, as soluções são resfriadas até a temperatura ambiente e recebem a adição de uma solução de sacarose. Por fim, uma alíquota de 50 mL dessa mistura é submetida à titulação química, a fim de determinar o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado pelo material estudado. Nessa titulação, utiliza-se ácido clorídrico 0,1 mol/L (HCl 0,1 M) como solução titulante e fenolftaleína como indicador ácido-base. O índice de atividade pozolânica pelo método Chappelle Modificado (ABNT, 2010) é expresso por meio do teor de hidróxido de cálcio fixado ($I_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$), calculado por meio da Equação 3.2.

$$I_{\text{Ca}(\text{OH})_2} (\text{mg} / \text{g}) = \frac{28 \times (V_2 - V_1) \times F_c}{M_1} \times 1,32 \quad (3.2)$$

Nessa equação, V_2 representa o volume de HCl 0,1 M consumido na solução em branco, V_1 o volume de HCl 0,1 M consumido na solução com o material estudado, M_1 a massa deste material (1 g) e F_c o fator de correção da concentração da solução titulante. O fator F_c é determinado por meio do volume de solução HCl 0,1 M consumido na titulação de uma solução de carbonato de sódio de concentração conhecida (ABNT, 2010).

A norma francesa NF P18-513 (2010) também recomenda misturar 2 g de cal e 1 g de material estudado em 250 mL de água em recipiente fechado. Porém, recomenda-se agitação magnética e aquecimento em chapa aquecedora em temperatura de $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$, durante 16 horas. Também é elaborada uma solução em branco, da mesma forma que na ABNT (2010). Depois, as soluções são resfriadas até a temperatura ambiente e recebem a adição de uma solução de sacarose. Por fim, uma alíquota de 25 mL dessa mistura é submetida à titulação química, a fim de determinar o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado pelo material estudado. Nessa titulação, também se utiliza HCl 0,1 M como solução titulante e fenolftaleína como indicador ácido-base (NF P18-513, 2010).

Assim, o procedimento preconizado pela norma francesa NF P18-513 possui várias similaridades com o procedimento recomendado pela ABNT (2010). Contudo, o cálculo do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado pela norma NF P18-513 não considera o fator de correção F_c , conforme a Equação 3.3.

$$I_{Ca(OH)_2} \text{ (mg / g)} = 2 \times \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (3.3)$$

Nessa equação, V_2 representa o volume de HCl 0,1 M consumido na solução em branco e V_1 o volume de HCl 0,1 M consumido na solução com o material analisado. Ao invés de adotar o fator F_c , a norma francesa estabelece um limite máximo para o valor de V_2 , indicado pela Equação 3.4.

$$\frac{56}{2} \times V_2 < 1000 \quad (3.4)$$

Com base nas equações 3.2 e 3.3, o termo F_c é uma das principais diferenças entre as fórmulas da ABNT (2010) e NF P18-513 (2010). Pode-se demonstrar que as duas equações, apesar de diferentes, descrevem o mesmo processo de titulação química para obtenção do consumo de $Ca(OH)_2$ pelas reações pozolânicas. O Apêndice A apresenta uma demonstração das equações 3.2 e 3.3.

O índice de pozolanicidade Chapelle Modificado também pode ser expresso pelo teor de cal fixada. Conforme indicado na Equação 3.5, para obter o teor de cal fixado (I_{CaO}), divide-se o valor do teor de $Ca(OH)_2$ fixado pela constante 1,32, que representa a relação entre massas molares do $Ca(OH)_2$ e do CaO . Muitos trabalhos na literatura estipulam o teor mínimo de cal fixado igual à 330 mg/g para que o material seja considerado pozolânico (QUARCIONI *et al.*, 2015; RAVERDY *et al.*, 1980; SOARES, 2015), o que equivale ao teor mínimo de $Ca(OH)_2$ fixado igual à 435,6 mg/g (FILHO *et al.*, 2017; MEDINA, 2011). A norma francesa NF P18-513 (2010), especificamente, considera que metacaulim de alta reatividade deve possuir no mínimo 700 mg/g de $Ca(OH)_2$ fixado para ser considerado pozolânico.

$$I_{CaO} = \frac{I_{Ca(OH)_2}}{1,32} \quad (3.5)$$

Uso do método Chapelle Modificado na análise de pozolanicidade

Apesar das alterações propostas pela ABNT (2010) e NF P18-513 (2010), diferentes estudos utilizaram o método de Raverdy para avaliação da pozolanicidade de

metacaulim, cinza de casca de arroz e quartzo moído (BENEZET; BENHASSAINE, 1999; CORDEIRO *et al.*, 2011; MEDINA, 2011; RÊGO *et al.*, 2015).

Recentemente, o método Chappelle Modificado tem sido mais empregado em análises de atividade pozolânica. A norma francesa NF P18-513 (2010) tem sido utilizado em diversos estudos sobre a pozolanicidade de metacaulim e argilas calcinadas (FERRAZ *et al.*, 2015; HOLLANDERS *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018). Ferraz *et al.* (2015) obtiveram teores de Ca(OH)_2 fixado na faixa de 910 a 1560 mg/g e Liu *et al.* (2017) analisaram caulins calcinados em temperaturas diversas e que possuíram índice de pozolanicidade entre 698 e 1351 mg/g de Ca(OH)_2 fixado. Hollanders *et al.* (2016) analisaram a atividade pozolânica de diferentes tipos de argilas calcinadas, que foram calcinadas em temperaturas entre 500 e 900 °C. As argilas caulíníficas calcinadas tiveram teores médio de Ca(OH)_2 fixado na faixa de 1200 – 1800 mg/g.

Outros estudos empregaram a norma ABNT (2010) (FILHO *et al.*, 2017; MENEZES *et al.*, 2018; SALES *et al.*, 2017). Filho *et al.* (2017) avaliaram o índice de pozolanicidade de sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim e obtiveram valores de 1542, 1336 e 1193 mg/g, respectivamente. Sales *et al.* (2017) avaliaram a atividade pozolânica de vidro soda-cal âmbar com 655 mg/g de Ca(OH)_2 fixado. Menezes *et al.* (2018) estudaram um pó de quartzo com índice de pozolanicidade de 958 mg/g.

Entretanto, erros experimentais podem prejudicar a acurácia do ensaio Chappelle Modificado. As imprecisões na leitura do ponto de viragem do indicador fenolftaleína durante a titulação podem reduzir a confiabilidade do ensaio (SOARES *et al.*, 2018). De acordo com Soares *et al.* (2018), a elevada variação de temperatura em que as amostras são submetidas entre o banho-maria (90°C) e a titulação (temperatura ambiente), bem como possíveis reações paralelas, como carbonatação, poderia alterar o pH das soluções estudadas e afetar diretamente na medição da pozolanicidade. Estes ruídos no processo de preparo de amostra e titulação podem ser mais significativos quando se analisa um número elevado de amostras, tornando necessário realizar o resfriamento e a titulação das amostras em um curto intervalo de tempo (QUARCIONI *et al.*, 2015).

b) Análise térmica por termogravimetria (TGA) em pastas de cimento

Cálculo do índice de pozolanicidade em pasta de cimento por meio de TGA

A análise térmica por termogravimetria (TGA) e sua derivada (DTG) em pastas de cimento tem sido uma das técnicas mais utilizadas para avaliar pozolanicidade (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; GHODDOUSI; ADELZADE SAADABADI, 2017). Neste método, pastas de cimento com e sem materiais pozolânicos são preparadas e curadas por certo período de tempo (28 dias, por exemplo) para ocorrer a hidratação do cimento e as reações pozolânicas de interesse. Após a cura, as pastas são submetidas às análises de TGA.

Com base nas curvas de TGA, pode-se determinar a quantidade de Ca(OH)_2 formado na pasta de cimento. Se um material pozolânico é adicionado na pasta, ocorre consumo de parte do Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas durante a cura. Então, o teor de Ca(OH)_2 detectado na TGA da pasta com pozolana é menor do que em uma pasta de cimento sem adições (PAYA *et al.*, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Ou seja, quanto maior a pozolanicidade do material, menor o teor de Ca(OH)_2 detectado na TGA.

A Figura 3.12 mostra curvas de TGA e DTG típicas de pastas de cimento com e sem materiais pozolânicos. Nessas curvas, perdas de massa relativas à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), etringita e outros compostos hidratados têm sido atribuídas a diferentes intervalos de temperatura, tais como 100-180°C (PAYÁ *et al.*, 2003), 60-260°C (SHUI *et al.*, 2010) ou 20-400°C (BADANOIU *et al.*, 2003). Entretanto, os compostos hidratados tendem a apresentar composições químicas variadas, o que dificulta a sua quantificação por meio da termogravimetria (BADANOIU *et al.*, 2003). Além disto, perdas de água livre e fisicamente combinada também ocorrem nestas faixas de temperaturas.

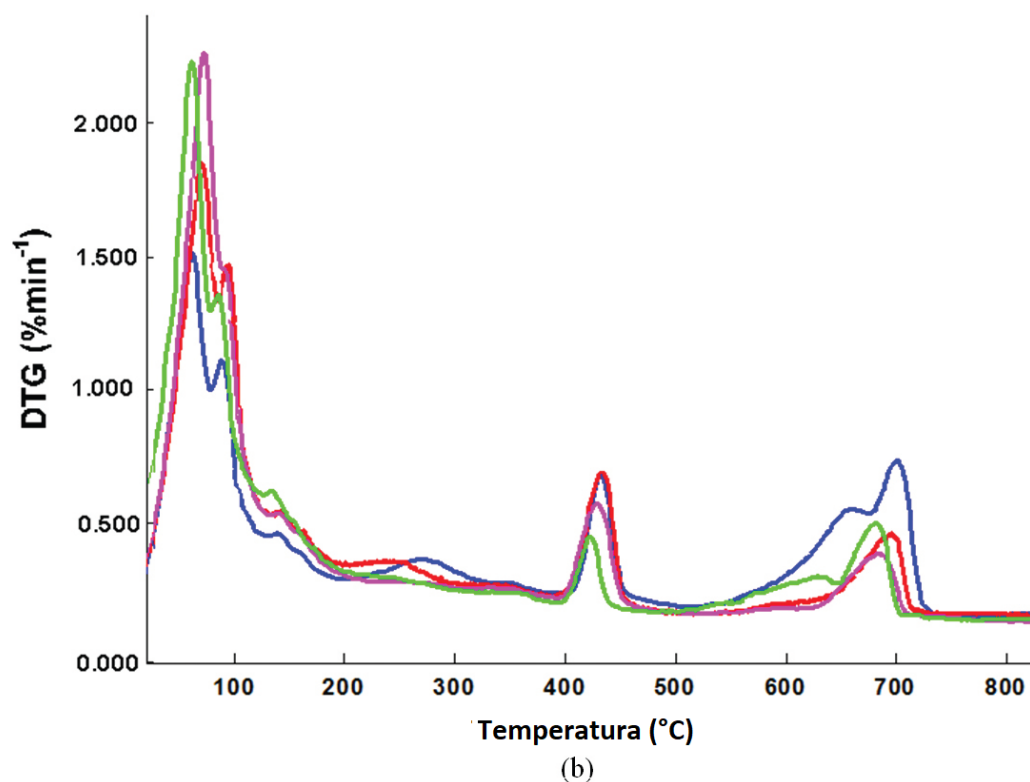
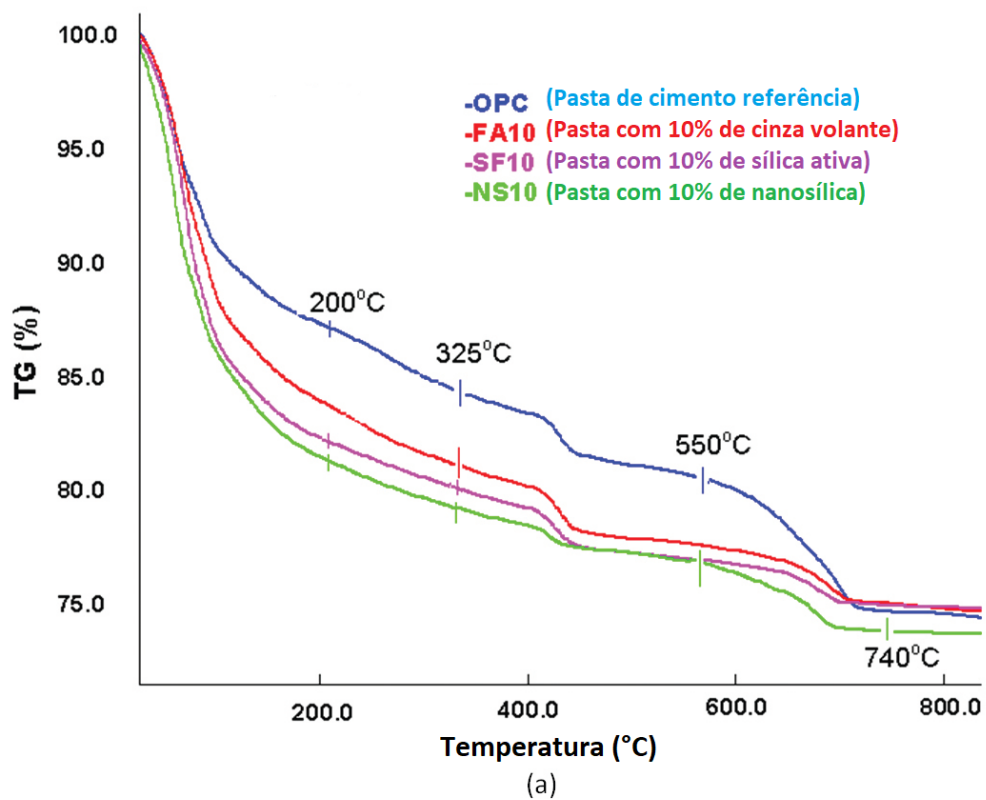


Figura 3.12 – Curvas de termogravimetria (TGA) e sua derivada em relação ao tempo (DTG) de pastas de cimento com e sem 10% de cinza volante, sílica ativa ou nanosílica com 7 dias de cura (adaptado de BIRICIK; SARIER, 2014).

A hidrólise do Ca(OH)_2 , por sua vez, tem sido atribuídas às faixas de 472-505°C (BADANOIU *et al.*, 2003), 520-580°C (PAYÁ *et al.*, 2003), 420-540°C (RUPASINGHE *et al.*, 2017) ou 350-500°C (SHUI *et al.*, 2010). Ao contrário dos outros compostos hidratados, a estequiometria da desidroxilação do Ca(OH)_2 é bem conhecida, conforme indica a Equação 3.6.



Com base nessa estequiometria, é possível calcular a quantidade de Ca(OH)_2 existente na pasta de cimento, usando a Equação 3.7 (PAYÁ *et al.*, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Nesta equação, $\text{H}_2\text{O}_{\text{CH}}$ é a perda de água medida na faixa de temperatura relacionada à decomposição do Ca(OH)_2 . As constantes 74,09 e 18,01 são a massa molar (em g/mol) do Ca(OH)_2 e H_2O , respectivamente.

$$\text{Teor de } \text{Ca(OH)}_2 \text{ (\%)} = \text{H}_2\text{O}_{\text{CH}} \times \frac{74,09}{18,01} \quad (3.7)$$

A pozolanicidade do material estudado é determinada com base na diferença entre o teor de Ca(OH)_2 da pasta de cimento sem adições (CH_{ref}) e da pasta contendo esse material (CH_p). O teor de cal fixada pelo material (I_{TGA}) normaliza esta diferença em relação ao valor de CH_{ref} , como indicado na Equação 3.8 (PAYÁ *et al.*, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Nesta equação, S é o teor de substituição parcial do cimento pelo material estudado.

$$I_{\text{TGA}} \text{ (\%)} = \frac{(1-S) \times \text{CH}_{\text{ref}} - \text{CH}_p}{(1-S) \times \text{CH}_{\text{ref}}} \times 100 \quad (3.8)$$

O fator multiplicativo $(1 - S)$ considera que a substituição parcial do cimento por qualquer material deveria implicar em menor quantidade de Ca(OH)_2 , mesmo que este material não seja pozolânico (BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Isto ocorre porque, com a redução do teor clínquer, menos compostos hidratados, inclusive o Ca(OH)_2 , são formados pela hidratação do cimento. Assim, deve-se comparar o valor de CH_p da pasta contendo o material estudado com o valor de CH_{ref} multiplicado pelo teor real de cimento $(1 - S)$.

Na Figura 3.12, nota-se uma terceira faixa de perda de massa entre 600 e 700 °C. Esta perda de massa pode ser atribuída à presença de carbonato de cálcio (calcita) formado pela carbonatação dos componentes do cimento hidratado, sobretudo do Ca(OH)_2 , que ocorre durante a secagem e o preparo das pastas antes da análise de TGA (RUPASINGHE *et al.*, 2017). Assim, essa presença de calcita pode sugerir que parte do Ca(OH)_2 formado pela hidratação do cimento foi consumido pela carbonatação. Rupasinghe *et al.* (2017) propuseram um cálculo estequiométrico para converter o teor de carbonato de cálcio em hidróxido de cálcio equivalente, de forma a desconsiderar o efeito da carbonatação no teor total de hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento. Contudo, o carbonato de cálcio também pode ser oriundo da composição química do cimento Portland anidro ou do solvente utilizado na secagem da pasta, sem ser necessariamente formado pela carbonatação da pasta.

Uso da TGA na avaliação de pozolanicidade e efeito fíler em pasta de cimento

Muitos estudos têm utilizado análises de TGA para avaliar a atividade pozolânica de cinza de casca de arroz, metacaulim e sílica ativa em pastas de cimento (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; BIRICIK; SARIER, 2014; PAYA *et al.*, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Nestes estudos, a pozolanicidade dos materiais implicou em baixos teores de Ca(OH)_2 medidos na TGA.

Além disto, as análises de TGA em pasta de cimento também podem contribuir para o estudo do efeito fíler. Porém, este efeito propicia um comportamento diferente quanto ao teor de Ca(OH)_2 das pastas. Shui *et al.* (2010) estudaram a hidratação de pastas de cimento com 10% de metacaulim e caulim (não pozolânico) e verificaram que, até 3 dias de cura, ambas as pastas apresentaram teor de Ca(OH)_2 superior ao da pasta referência (sem adições). Este comportamento é contrário ao esperado pela Equação 3.8. Isto foi atribuído ao efeito fíler exercido pelas partículas de caulim ou metacaulim, que atuaram como ponto de nucleação e estimularam a hidratação do cimento e a formação de compostos hidratados e Ca(OH)_2 . Aos 7 dias de cura, porém, a pozolanicidade do metacaulim se tornou preponderante, e o teor de Ca(OH)_2 da pasta contendo metacaulim foi inferior ao da pasta referência.

Badanoiu *et al.* (2003) observaram que, no primeiro dia de cura, pastas contendo sílica ativa apresentaram maior teor de Ca(OH)_2 do que o valor da pasta referência multiplicado por $(1 - S)$. Aos 28 dias, porém, o consumo de Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas foi predominante. No estudo de Antoni *et al.* (2012), pastas contendo pó de quartzo com distribuição granulométrica entre 1 e 250 μm possuíram teor de Ca(OH)_2 superior ao da pasta referência em todas as idades de cura avaliadas (1, 7, 28 e 91 dias), o que poderia estar relacionado ao efeito fíler das partículas de quartzo.

3.2. Estrutura e Propriedades de Geopolímeros

Este item resume os mecanismos de formação de geopolímero (isto é, geopolimerização) e algumas aplicações estudadas para os geopolímeros. A influência das relações molares Si/Al e Na/Al e da concentração do ativador alcalino na microestrutura e propriedades dos geopolímeros também são abordadas. Alguns métodos de caracterização microestrutural dos geopolímeros (microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, espectroscopia no infravermelho e difração de raios X) também são citados.

3.2.1. Aplicações na construção civil

Geopolímeros e outros materiais álcali-ativados (MAA), definidos no Capítulo 1, têm sido pesquisados como aglomerante alternativo ao cimento Portland, a fim de reduzir a emissão de CO_2 e o consumo de energia decorrentes da elevada demanda de cimento Portland (PROVIS, 2018). Estes materiais podem apresentar elevada resistência mecânica inicial, podendo atingir valores acima de 50 MPa com 24 horas de cura (GAO *et al.*, 2014; LIZCANO *et al.*, 2012; TANYILDIZI; YONAR, 2016; WAN *et al.*, 2017). Outros estudos indicam que MAA podem possuir parâmetros de durabilidade satisfatórios, como elevada resistência às reações álcali-agregado e ataques de ácidos, íons sulfatos e cloretos (PROVIS, 2018). Neste contexto, o emprego de MAA pré-moldado ou usinados *in situ* tem sido relatado em obras de edificações e infraestrutura em alguns países, como Austrália (GLASBY *et al.*, 2015).

Na maioria dos estudos citados, os geopolímeros e outros MAA foram produzidos pelo processo conhecido como *two part mix*. Este processo consiste em preparar soluções alcalinas com elevado pH, como NaOH e KOH de concentrações na ordem de 8 ou 10 mol/L (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; LIZCANO *et al.*, 2012). A principal vantagem do processo *two part mix* é que fontes complementares de sílica diluída, como soluções de silicatos de sódio ou de potássio, podem ser adicionadas à solução alcalina. Isto permite a formação de uma microestrutura densa e com ganhos significativos de resistência mecânica em poucas horas de cura (DUXSON *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2014; LIZCANO *et al.*, 2012).

Por outro lado, o caráter corrosivo dessas soluções exige cuidados tanto no manejo quanto no descarte de resíduos ao meio ambiente. Assim, a produção em larga escala destes ativadores pode gerar impactos ambientais significativos, o que comprometeria o uso em larga escala de MAA como uma alternativa ecoeficiente ao cimento Portland (PROVIS, 2018). Dessa forma, é possível que o uso de MAA se concentre em situações específicas, como obras de grande porte (GLASBY *et al.*, 2015), construção de estruturas para contenção de materiais tóxicos ou ambientes de elevadas temperaturas (WANG *et al.*, 2015) ou como elementos estruturais pré-moldados (ALVARENGA, 2018).

Uma alternativa para superar esta desvantagem é o uso de ativadores alcalinos no estado sólido, evitando o uso das soluções corrosivas, em um processo conhecido como *one part mix* (LUUKKONEN *et al.*, 2018). O uso de precursores de baixa reatividade química, como caulim de baixa pureza ou argilas cauliniticas, e ativadores alcalinos no estado sólido (sobretudo NaOH, KOH, silicatos ou carbonatos de sódio e potássio) tem sido estudadas neste método (KOLOUŠEK *et al.*, 2007; PENG *et al.*, 2015). Essa mistura entre precursor e ativador alcalino sólido sofre tratamento térmico em temperaturas suficientes para a desidroxilação do caulim (formação de metacaulim) e eventual decomposição do ativador alcalino. Em seguida, adiciona-se água, o que permite a diluição dos álcalis e a formação e endurecimento do gel aluminossilicato (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Além disto, o processo *one part mix* possibilitaria o uso de precursores menos reativos do que os precursores convencionais de geopolímeros e outros MAA (como

metacaulim, escória de alto-forno e cinza volante). Considerando que esses materiais também são muito requeridos pela indústria cimenteira, o processo *one part mix* poderia diminuir a concorrência entre a fabricação de geopolímeros e a produção de cimento Portland (PROVIS, 2018).

Por outro lado, MAA sintetizados pelo processo *one part mix* por muitos autores ainda apresentam baixas resistências mecânicas quando comparados ao processo convencional. Ademais, os processos de tratamento térmico e moagem do ativador alcalino junto com o precursor são trabalhosos e demandam cuidados em laboratório (LUUKKONEN *et al.*, 2018; PROVIS, 2018). Dessa forma, muitos estudos ainda têm utilizado a ativação alcalina convencional (*two part mix*) para a avaliação dos mecanismos de geopolimerização e análises da microestrutura típicas de geopolímeros.

3.2.2. Estrutura dos geopolímeros e mecanismos de geopolimerização

Conforme introduzido no Capítulo 1, os geopolímeros podem ser definidos como MAA produzidos usando um precursor aluminossilicatos com baixo teor de cálcio, como metacaulim e cinza volante classe F (PALOMO *et al.*, 2014). A estrutura ligante dos geopolímeros é uma rede tridimensional de aluminossilicatos com estrutura amorfa ou de ordenamento de curto alcance (nanocristalina). Nesta rede, tetraedros de sílica e alumina (SiO_4 e AlO_4^-) estão combinados quimicamente em longas cadeias Si-O-T (em que T = Si ou Al, ou seja, ligações Si-O-Si ou Si-O-Al) que são estabilizadas eletricamente pelos cátions alcalinos, como K^+ e Na^+ (PENG *et al.*, 2015; PROVIS, 2014; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; YAN *et al.*, 2012). Os cátions alcalinos são incorporados e quimicamente ligados nas estruturas formadas. Essa matriz tridimensional é conhecida como gel de sódio-aluminossilicato hidratado (N-A-S-H) ou potássio-aluminossilicato hidratado (K-A-S-H), dependendo se o ativador alcalino contém Na ou K, respectivamente (DUXSON *et al.*, 2007; PALOMO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017). A Figura 3.13 ilustra a estrutura atômica do gel N-A-S-H.

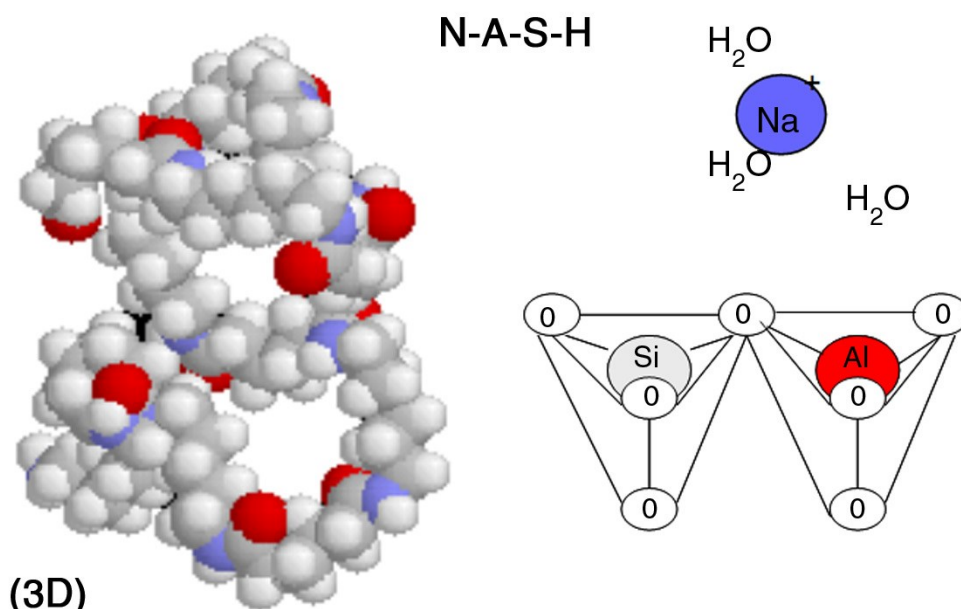


Figura 3.13 – Estrutura atômica do gel N-A-S-H formado em geopolímeros a base de metacaulim ou cinza volante com baixo teor de cálcio (PALOMO *et al.*, 2014).

Os mecanismos de ativação alcalina de metacaulim e outros precursores com baixo teor de cálcio podem ser simplificados pela Figura 3.14. Inicialmente, as ligações químicas dos aluminossilicatos são quebradas pelo ativador alcalino, formando monômeros ou oligômeros de silicatos e aluminatos (DUXSON *et al.*, 2007). A estrutura desordenada e instável do metacaulim, por exemplo, propicia a rápida formação de uma solução supersaturada, resultando em um gel rico em Al (gel 1) (PROVIS, 2014). A partir deste gel, o número de ligações Si-O-Si aumenta gradualmente em função da incorporação da sílica dissolvida na mistura, formando uma nova estrutura de gel rica em Si (gel 2) (PROVIS, 2014). Após esse processo, conhecido como gelificação, o sistema continua se reorganizando e a conectividade da estrutura do gel aumenta (policondensação) (PALOMO *et al.*, 2014). Nota-se que os cátions alcalinos são incorporados nos espaços internos formados pelas ligações Si-O-T. Isto resulta em uma rede tridimensional de aluminossilicatos estabilizada eletricamente pelo cátion alcalino, que é característica da geopolimerização (Figura 3.13).

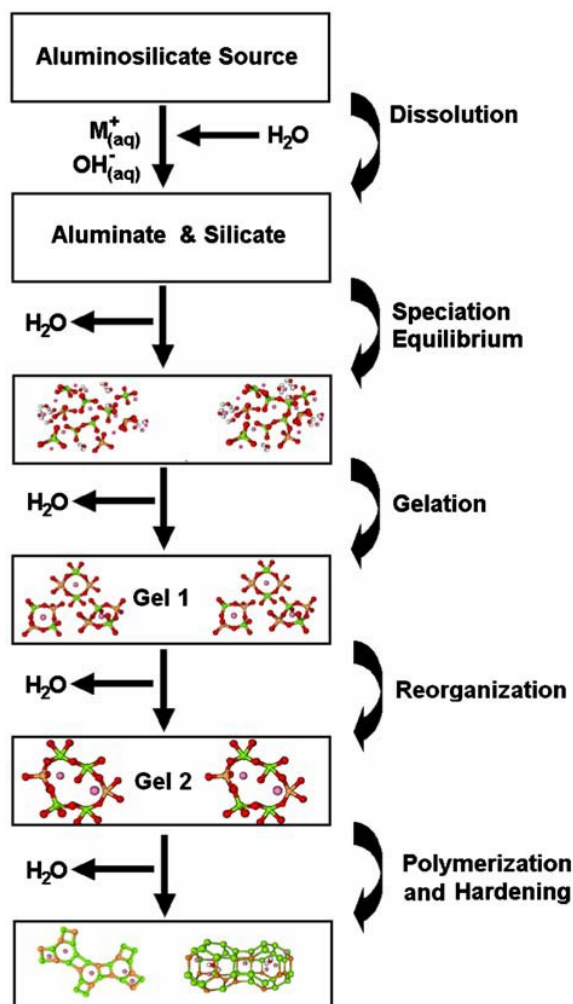


Figura 3.14 – Modelo de geopolimerização de um precursor com baixo teor de cálcio (DUXSON *et al.*, 2007).

3.2.3. Influência do teor de sílica e do ativador alcalino na estrutura dos geopolímeros

As relações molares Si/Al, Na/Al e Na/Si influenciam diretamente no teor de ligações Si-O-Si das estruturas do geopolímero. O aumento do teor dessas ligações tende a melhorar o desempenho dos materiais álcali-ativados (GAO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017). Por conta disso, fontes complementares de sílica são comumente adicionadas ao ativador alcalino ou ao precursor do geopolímero. No primeiro caso, soluções de silicatos de sódio ou de potássio são misturados às soluções de NaOH ou KOH durante a preparação do ativador (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GHARZOUNI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017). Durante a ativação alcalina, os monômeros de sílica oriundos do silicato são dissociados em solução, o que acelera a gelação e favorece

a policondensação e formação da estrutura tridimensional do gel (subitem 3.2.2) (DUXSON *et al.*, 2005; PENG *et al.*, 2014). No segundo caso, materiais com altos teores de sílica no estado sólido, como cinza de casca de arroz, vidro soda-cal e areia quartzosa moída, são adicionados ao precursor (metacaulim, por exemplo) antes da mistura com o ativador alcalino (ALVARENGA, 2018; HWANG; HUYNH, 2015; SONG *et al.*, 2016).

O acréscimo de silicato de sódio/potássio ou aumento da concentração do ativador alcalino (NaOH e KOH) até certos valores tendem a acelerar a geopolimerização e tornar a microestrutura da pasta geopolimérica mais dura e resistente (DUXSON *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017). Contudo, o excesso de silicatos ou de concentração do ativador alcalino pode prejudicar o desempenho de geopolímeros, devido a diversos fatores. Em primeiro, por causa do aumento de viscosidade da mistura no estado fresco (GAO *et al.*, 2014). Em segundo, uma precipitação muito rápida do gel aluminossilicato, devido ao excesso de ativador alcalino, pode restringir os mecanismos de policondensação e aumentar a proporção de partículas não reagidas do precursor, prejudicando a microestrutura no estado endurecido (DUXSON *et al.*, 2005; HWANG; HUYNH, 2015). Além disto, o excesso de Na⁺ na estrutura endurecida pode provocar a quebra de ligações Si-O-T (T = Si ou Al) da estrutura do gel, provocando a despolimerização e perda de resistência mecânica da microestrutura em idades avançadas de cura (ZHANG *et al.*, 2017).

Provis *et al.* (2005) indicaram que a máxima resistência à compressão e à tração de geopolímeros ocorre na relação molar Na/Al igual a 1. Esta relação corresponde teoricamente a um cátion Na⁺ balanceando a carga negativa de um tetraedro AlO₄⁻. Segundo os autores, este balanceamento é fundamental para evitar o excesso de Na⁺ na estrutura, bem como dificultar o mecanismo de eflorescência, que consiste na precipitação de carbonato de sódio na superfície do geopolímero e pode implicar em perda de durabilidade no material endurecido. Assim, diversos estudos têm utilizado relações Na/Al iguais ou próximas a 1 para a síntese de MAA (DUXSON *et al.*, 2005; LIZCANO *et al.*, 2012; SILVA, 2019; WAN *et al.*, 2017).

A relação molar Si/Al é outro parâmetro importante na estrutura e propriedades do geopolímero e também pode ser controlada pela adição de silicatos de sódio/potássio

ou materiais sólidos ricos em sílica. O aumento da relação Si/Al de 1,1 (metacaulim + ativador sem silicatos) até valores na ordem 1,7 a 2,0 implica em ganhos significativos de resistência mecânica em geopolímeros (WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). O acréscimo de sílica dissolvida na mistura aumenta a concentração de Si-O-Si, que são quimicamente mais estáveis e resistentes do que as ligações Si-O-Al (DUXSON *et al.*, 2005). Isto torna a estrutura do geopolímero menos porosa e mais resistente. Contudo, valores de Si/Al acima de 2,0 tendem a dificultar a policondensação do gel, pois as ligações Si-O-Si possuem dissociação mais lenta, enquanto que o baixo teor de Al desfavorece a formação dos géis 1 e 2 (subitem 3.2.2) (WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Além disto, a maior viscosidade da mistura desfavorece a reação completa do precursor, conforme discutido anteriormente.

A Figura 3.15 ilustra o efeito da relação Si/Al na estrutura de geopolímeros a base de metacaulim. Nota-se um aumento da densidade da microestrutura quando a relação Si/Al aumenta de 1,15 até 1,90. Por outro lado, o acréscimo de Si/Al para 2,15 aumenta a porosidade do geopolímero.

Além disso, a adição de materiais sólidos de elevada finura pode contribuir para o desempenho mecânico de geopolímeros por meio do efeito fíler. Melo *et al.* (2017) indicaram que partículas cristalinas de filito calcinado adicionado nos precursores atuaram como micro agregados nos MAA, preenchendo volume de poros e tornando a microestrutura mais densa. Song *et al.* (2016) analisaram geopolímeros a base de metacaulim com adição de rejeito de mina de quartzo moído, com diâmetro médio de 10,57 μm . Os autores notaram que houve redução de porosidade da microestrutura, de maneira que o uso de 20% do rejeito de quartzo aumentou levemente a resistência à compressão aos 28 dias de cura.

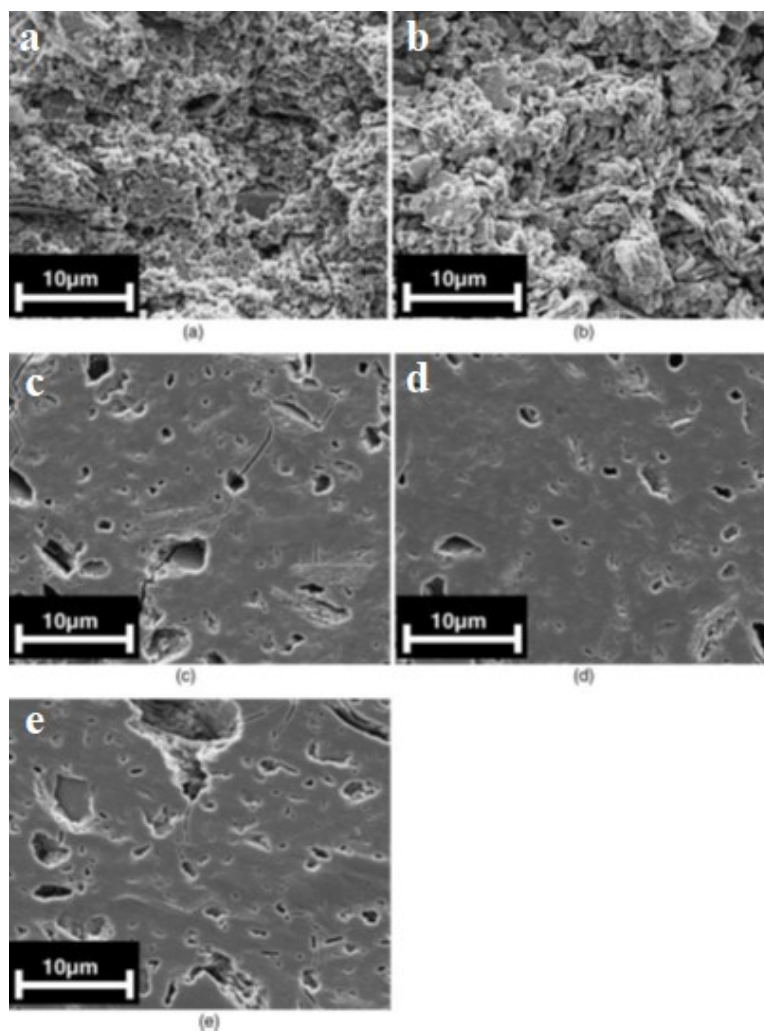


Figura 3.15 – Imagens de MEV de geopolímeros a base de metacaulim e com relações molares Si/Al de (a) 1,15; (b) 1,40; (c) 1,65; (d) 1,90; (e) 2,15 (DUXSON *et al.*, 2005).

3.2.4. Métodos de caracterização microestrutural de geopolímeros

Conforme descrito nos subitens anteriores, a ativação alcalina ocorre a partir da dissociação dos aluminossilicatos do precursor e a reorganização das ligações Si-O-Si e Si-O-Al em um arranjo tridimensional formado por tetraedros de sílica e alumina balanceados pelo cátion alcalino. As ligações Si-O-Al no geopolímero contém menor número de onda (em cm^{-1}) do que as ligações do precursor e esta diferença pode ser avaliada por meio de FTIR (HWANG; HUYNH, 2015; KUMAR *et al.*, 2017).

A Figura 3.16 mostra os espectros de FTIR do metacaulim e de geopolímeros a base de metacaulim. Uma das principais características da ativação alcalina é o deslocamento da banda difusa em torno de 1080 cm^{-1} no metacaulim para cerca de

980 cm^{-1} no MAA. Isto ocorre devido ao maior teor de ligações Si-O-Al de coordenação tetraédrica formadas na ativação alcalina (WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013). Wan *et al.* (2017) indicaram que esta banda difusa é uma sobreposição de bandas associadas às ligações de Si-O-Si dos derivados de silicatos (em 1123 cm^{-1}), Si-O-Al do metacaulim residual (1078 cm^{-1}) e das ligações Si-O-T (T = Si ou Al tetraédrico) do gel N-A-S-H, em 980 cm^{-1} .

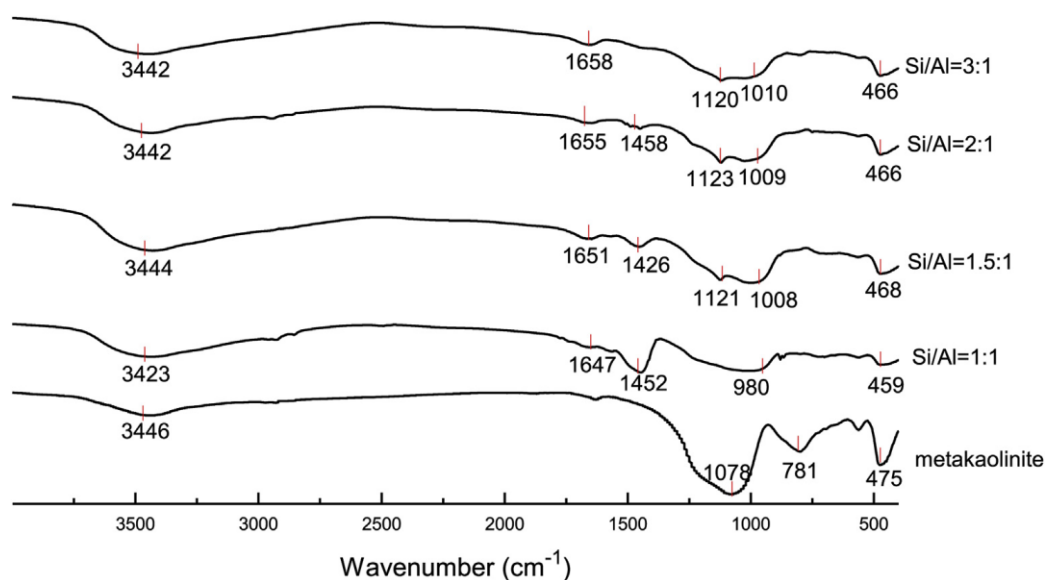


Figura 3.16 – Espectro de FTIR do metacaulim (*metakaolinite*) e de geopolímeros a base de metacaulim com diferentes relações molares Si/Al (WAN *et al.*, 2017).

Como as estruturas formadas pela geopolimerização possuem estrutura desorganizada, os geopolímeros apresentam espectros de DRX com halo difuso bem pronunciado (HWANG; HUYNH, 2015; MELO *et al.*, 2017; NOVAIS *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2012). É bem conhecido que o domo difuso dos geopolímeros é distribuído em torno de 28-29° (2θ), independentemente do tipo e composição química do precursor ou ativador alcalino (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Dessa forma, o deslocamento do halo difuso de diferentes precursores para o intervalo centrado em 28-29° 2θ é uma característica da formação de geopolímeros (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; LIZCANO *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2012).

A Figura 3.17 mostra o deslocamento do domo difuso devido à ativação alcalina de metacaulim. De acordo com Provis *et al.* (2005), essa característica indica que a estrutura de MAA é precursora de zeólitas ou que o gel N(K)-A-S-H consiste em um

gel particulado com aglomerado de nanocristais de zeólitas, cujo tamanho é abaixo do limite de detecção do DRX.

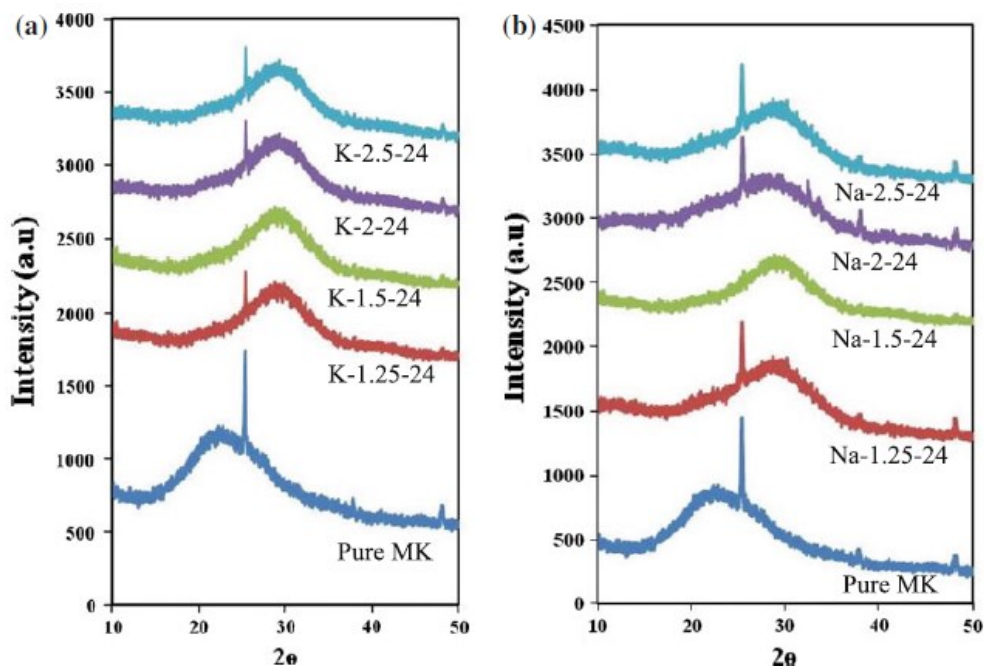


Figura 3.17 – Espectro de DRX de metacaulim (*pure MK*) e diferentes amostras de geopolímero a base de metacaulim, usando mistura de hidróxido e silicato de sódio (Na) ou de potássio (K) como ativador alcalino (LIZCANO *et al.*, 2012).

Neste contexto, estudos têm empregado TEM, HRTEM e padrão de ED para avaliar a nanoestrutura e ordenamento de curto alcance de geopolímeros. Usando TEM, Belmokhtar *et al.* (2017) mostraram que o gel N-A-S-H consiste em uma estrutura particulada amorfa constituída por partículas esféricas e nano poros distribuídos aleatoriamente na estrutura (Figura 3.18a). Autef *et al.* (2013b) indicaram que a morfologia dessas estrutura depende da relação Si/Al: o aumento da relação Si/Al tornou o gel mais parecido com um aglomerado de nano partículas e nano poros dispersos aleatoriamente (Figura 3.18b), enquanto que regiões de baixa relação Si/Al apresentaram morfologia similar à do metacaulim precursor.

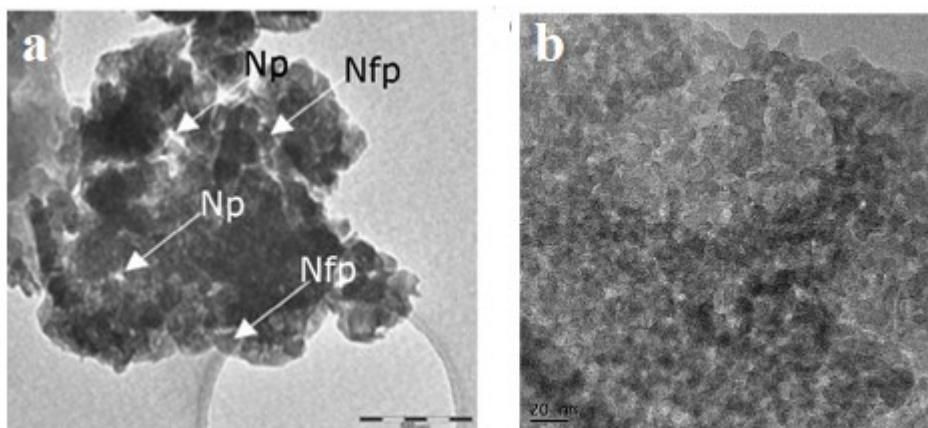


Figura 3.18 – Imagem de TEM de geopolímero a base de metacaulim mostrando (a) estrutura particulada do gel N-A-S-H constituída por precipitados esféricos e nano poros (BELMOKHTAR *et al.*, 2017) e (b) morfologia das partículas do gel N-A-S-H com relação $Si/Al > 1,80$ (AUTEF *et al.*, 2013b).

Yan *et al.* (2012) identificaram, por meio de HRTEM e ED, uma região na estrutura de geopolímero a base de metacaulim que teria ordenamento similar ao de zeólita NaA. Bell *et al.* (2006), por meio de HRTEM, também identificaram regiões de ordenamento de curto alcance em geopolímeros. Os autores atribuíram essa estrutura à zeólita nanocristalina, porém não identificaram a distância interplanar presente nesta estrutura. Usando padrão de ED, Kumar *et al.* (2017), afirmaram que o gel N-A-S-H é amorfo e envolve nano partículas cristalinas oriundas do precursor, o que resulta em microestrutura parcialmente cristalinas.

3.3. Influência da Pozolanicidade na Ativação Alcalina

De acordo com os itens 3.1 e 3.2, tanto a atividade pozolânica quanto a ativação alcalina são consequências da reatividade em meio alcalino. No caso do metacaulim, em ambas reações, os íons hidroxilas (OH^-) atuam diretamente na quebra de ligações Si-O-Al da caulinita desidroxilada (DUXSON *et al.*, 2007; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012).

A natureza distinta dos produtos das reações pozolânicas e da geopolimerização do metacaulim está relacionada ao cátion envolvido nestas reações. No primeiro caso, a alta concentração de Ca^{2+} oriunda do cimento hidratado reage com as folhas de sílica e alumina desorganizadas, formando o C-S-H e outros compostos hidratados (LIU *et*

al., 2017; PAYA *et al.*, 2003). No segundo caso, as folhas de sílica e alumina se reorganizam em longas cadeias de tetraedros de sílica e alumina (ligações Si-O-T), e o balanceamento dessas cadeias pelos cátions Na⁺ ou K⁺ resulta na estrutura tridimensional do gel N(K)-A-S-H (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS, 2014).

Isto indica, portanto, que pode existir alguma relação entre a atividade pozolânica do metacaulim e a sua reatividade como precursor de geopolímeros. Alguns estudos têm correlacionado a ativação alcalina do metacaulim com diferentes parâmetros que medem a sua reatividade química: como grau de desidroxilação, dissolução de Si e Al em solução alcalina e molhabilidade (AUTEF *et al.*, 2013a; DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018; GHARZOUNI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012). Gharzouni *et al.* (2015) estudaram a ativação alcalina de quatro amostras distintas de metacaulim usando dois silicatos de potássio com diferentes relações Si/K. Os autores concluíram que a influência da reatividade do metacaulim (medida por molhabilidade) foi mais determinante na ativação alcalina com o silicato de potássio menos reativo. Quando se utilizou o silicato de sódio mais reativo, a reatividade do metacaulim pouco influenciou nas propriedades dos geopolímeros.

No entanto, poucos estudos têm correlacionado a síntese de geopolímero a base de mistura entre metacaulim e MATSIL com a medição direta da atividade pozolânica destes materiais. Seiffarth *et al.* (2013) analisaram a atividade pozolânica (norma francesa NF P18-513, 2010) de argilas com baixo teor de caulinita e calcinadas sob diferentes condições, bem como a resistência mecânica de geopolímeros a base dessas argilas calcinadas. Contudo, a análise comparativa entre estas propriedades não foi aprofundada pelos autores.

Ao mesmo tempo, com base nos estudos citados no subitem 3.2.3, o uso de materiais ricos em sílica junto ao metacaulim poderia aumentar a dissociação de sílica na ativação alcalina, influenciando nos mecanismos de geopolimerização. Neste contexto, o estudo de possíveis correlações entre pozolanicidade e ativação alcalina de precursores formados por metacaulim e materiais ricos em sílica poderia contribuir para pesquisas que proponham a formação de geopolímeros com melhores propriedades.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da influência da pozolanicidade na ativação alcalina foi de caráter experimental e pode ser dividido em quatro etapas, conforme esquematizado na Figura 4.1. Os precursores estudados foram constituídos por metacaulim de alta pureza com e sem substituição parcial por materiais com alto teor de sílica (MATSIL) que possuem diferentes pozolanicidades. Na primeira etapa, os materiais foram caracterizados quanto à composição química, granulometria, superfície específica e teor de estruturas amorfas pela difração de raios X. Na segunda etapa, o índice de pozolanicidade desses materiais foi determinado por meio de diferentes métodos. Na terceira etapa, precursores constituídos por metacaulim com e sem substituição parcial por MATSIL foram ativados alcalinamente com uma mistura entre solução de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio alcalino, por meio do processo convencional *two part mix*. Na quarta etapa, métodos de análise microestrutural e de avaliação de resistência mecânica foram empregados para identificar evidências da geopolimerização nas amostras produzidas.

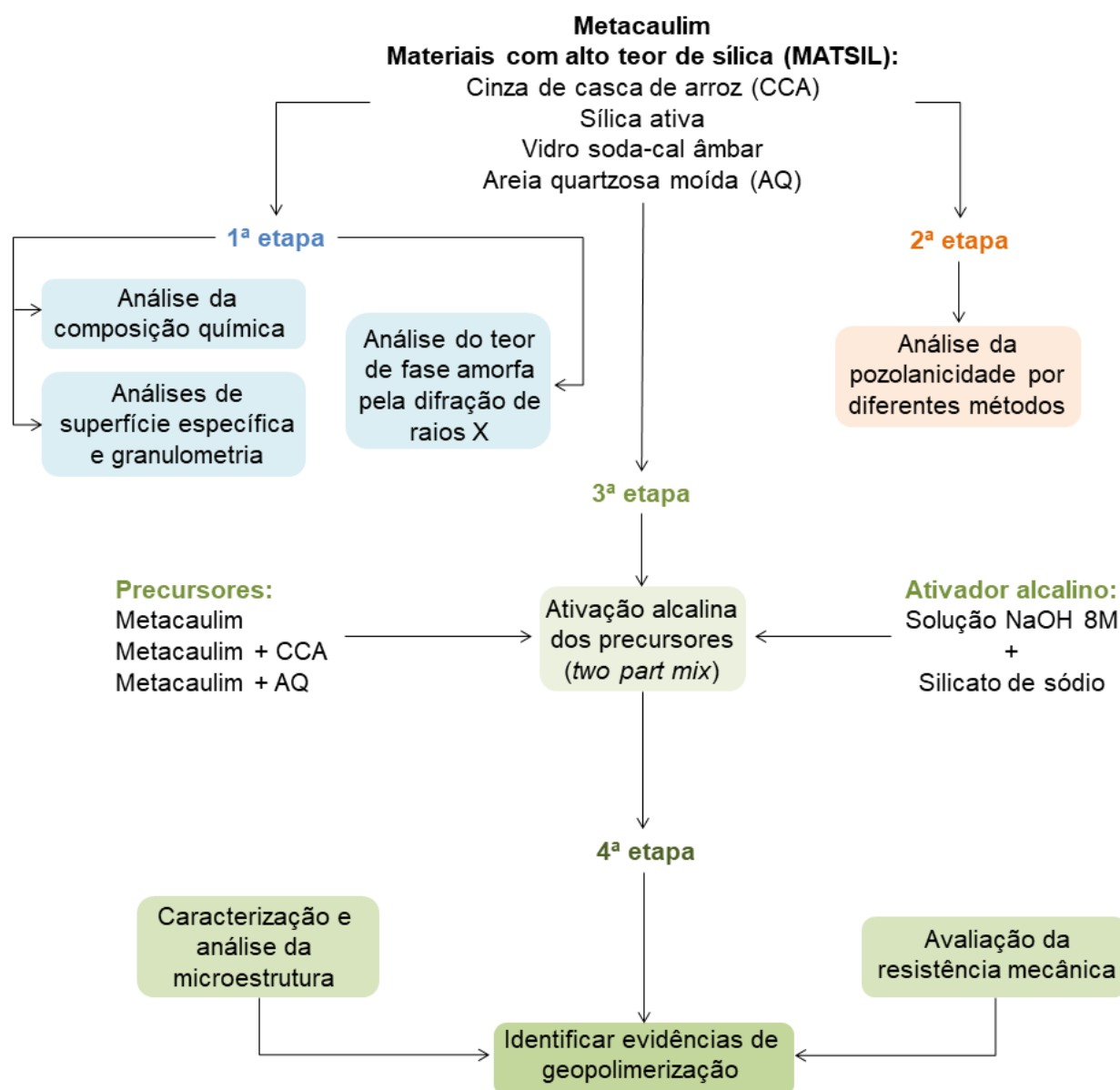


Figura 4.1 – Fluxograma que descreve os materiais e o procedimento experimental deste estudo.

4.1. Materiais

Neste estudo, foram analisados cinco diferentes materiais: metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina. Em função dos resultados obtidos na análise de pozzolanicidade (item 5.2), três materiais foram escolhidos para a confecção de geopolímeros (metacaulim, cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina). Ademais, diversos insumos e reagentes foram utilizados para a realização dos ensaios e análises deste trabalho.

O metacaulim, de marca Metacaulim HP Ultra, foi doado pela empresa Metacaulim do Brasil. A sílica ativa foi doada pela empresa Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção LTDA. A cinza de casca de arroz foi doada pela companhia Silcca Nobre-SVA. O vidro soda-cal âmbar em pó foi obtido conforme descrito por Alvarenga (2018). A areia quartzosa fina foi obtida por moagem de areia Normal Brasileira, comercializada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em moinho planetário com cápsulas e esferas de óxido de zircônia. A moagem decorreu em 120 minutos, na velocidade de 300 rotações por minuto. Esse intervalo de tempo foi suficiente para obtenção de areia com granulometria relativamente próxima a dos outros materiais utilizados e que, ao mesmo tempo, apresentasse baixo índice de pozolanicidade.

O ativador alcalino utilizado na preparação dos geopolímeros é uma mistura entre solução de hidróxido de sódio (NaOH) produzida em laboratório, de concentração 8 mols/L (8 M) e solução de silicato de sódio alcalino. A solução de NaOH 8 M foi preparada com o uso de NaOH em lentilhas com 98,76% de pureza da marca NEON e água deionizada produzida no deionizador de leito misto Q-380M da marca Quimis. O silicato de sódio alcalino foi produzido pela empresa Sulfal Química LTDA. Este material, além de ativador alcalino, também atua como fonte complementar de sílica na confecção de geopolímeros. A Tabela 4.1 mostra a composição química do silicato de sódio, de acordo o certificado de análise emitido pela empresa UNA PROSIL – Usina Nova América Ind. & Com. LTDA.

Tabela 4.1 – Composição química e relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio alcalino em solução.

Componentes (em massa)	Teores
Na₂O (%)	15,14
SiO₂ (%)	32,56
H₂O (%)	52,30
Relação molar SiO₂/Na₂O	2,22

Na análise do teor de fase amorfa pela difração de raios X (refinamento de Rietveld), foi utilizado rutilo (TiO_2) obtido em laboratório por meio de tratamento térmico de óxido de titânio (anatásio P-25) da marca Evonik Degussa P25. Nos ensaios de avaliação de pozolanicidade, se fez necessário o uso de diversos insumos. Em um dos ensaios (Chapelle Modificado), foram utilizados carbonato de cálcio P.A. com 99% de pureza

da marca Synth, sacarose P.A. ACS (sucrose) das marcas Êxodo Científica e Fmaia, além de carbonato de sódio anidro P.A. com 99,5% de pureza, ácido clorídrico 37% P.A. ACS, fenolftaleína P.A. ACS, alaranjado de metila P.A. ACS pertencentes à marca Química Moderna e água deionizada produzida em laboratório. Em outra análise de pozolanicidade (termogravimetria em pasta de cimento), foram empregados cimento CP-I e acetona P.A. ACS da marca Êxodo Científica.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização química e microestrutural do metacaulim e materiais com alto teor de sílica

O metacaulim e materiais com alto teor de sílica (MATSIL) de diferentes pozolanidades (sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina) foram caracterizados quanto à composição química, granulometria por espalhamento de feixe de *laser*, superfície específica por meio de adsorção de N₂ (método BET) e análise de difração de raios X. O teor de fase amorfa pela difração de raios X foi estimado usando refinamento de Rietveld.

a) Composição química

Os teores de composição química do metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz e vidro soda-cal âmbar foram determinados na empresa SGS Geosol Laboratórios LTDA. A composição química é obtida por meio de fusão da amostra com tetraborato de lítio e quantificação por fluorescência de raios X (FRX), além do cálculo de perda ao fogo por calcinação da amostra a 1000°C e determinação de óxido de ferro (II) – FeO (silicatado) – Volumétrico. O teor de sílica presente na areia quartzosa fina é disponibilizado pelo IPT em seu *site* oficial.

b) Superfície específica

A superfície específica do metacaulim e dos MATSIL foi determinada por meio de adsorção gasosa de N₂, utilizando o método BET multiponto. Em cada amostra, foram obtidos, no mínimo, sete pontos para a análise da isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção e análises de superfície específica BET da cinza de casca de arroz e metacaulim foram obtidas em um instrumento *Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption version 1.19*. A análise da sílica ativa foi feita usando um equipamento *Quantachrome Instruments Nova Station A – 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer*. A areia quartzosa fina foi analisada usando um *Quantachrome Instruments Nova Station version 11.03*. A análise da superfície específica BET do vidro foi feita conforme Alvarenga (2018).

c) Distribuição granulométrica

As análises granulométricas do metacaulim e dos MATSIL foram realizadas por meio de espalhamento de feixe de *laser* em um equipamento *CILAS 1064*. Para mitigar aglomeração das micropartículas, as amostras foram diluídas em dispersante TRITON X-100.

d) Difração de raios X (DRX)

A caracterização do metacaulim e MATSIL por meio de difração de raios X (DRX) foi realizada em duas partes. A primeira parte (análise qualitativa de fases) consistiu na identificação de fases cristalinas e na análise dos halos difusos característicos de estruturas amorfas pela DRX. Na segunda parte (análise quantitativa de fases), os teores de fases cristalinas e amorfa pela DRX foram estimados usando refinamento de Rietveld pelo método do padrão interno (NOVAIS *et al.*, 2018; SNELLINGS; BAZZONI; SCRIVENER, 2014; STETSKO *et al.*, 2017).

Na primeira parte, os materiais foram macerados em almofariz e pistilo de porcelana e peneirados na peneira n^o400 (abertura 38 µm). Os espectros de DRX foram obtidos

em um difratômetro *PANalytical Empyrean*, com radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura no intervalo de $3 - 90^\circ 2\theta$ e passo de $0,06^\circ$ por segundo (em que θ é o ângulo de Bragg e 2θ o ângulo de difração obtido no difratômetro). As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados de fichas cristalográficas (CIF) disponibilizados por *Crystallography Open Database (COD)* e *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

Na segunda etapa (análises quantitativas de fases), 10 ou 20%, em massa, de cada amostra foi substituída por rutilo, que foi usado como padrão interno. O rutilo foi produzido em laboratório, por meio de tratamento térmico do anatásio P-25 a 900°C durante 2 horas. A Figura 4.2 exibe o espectro de DRX do rutilo.

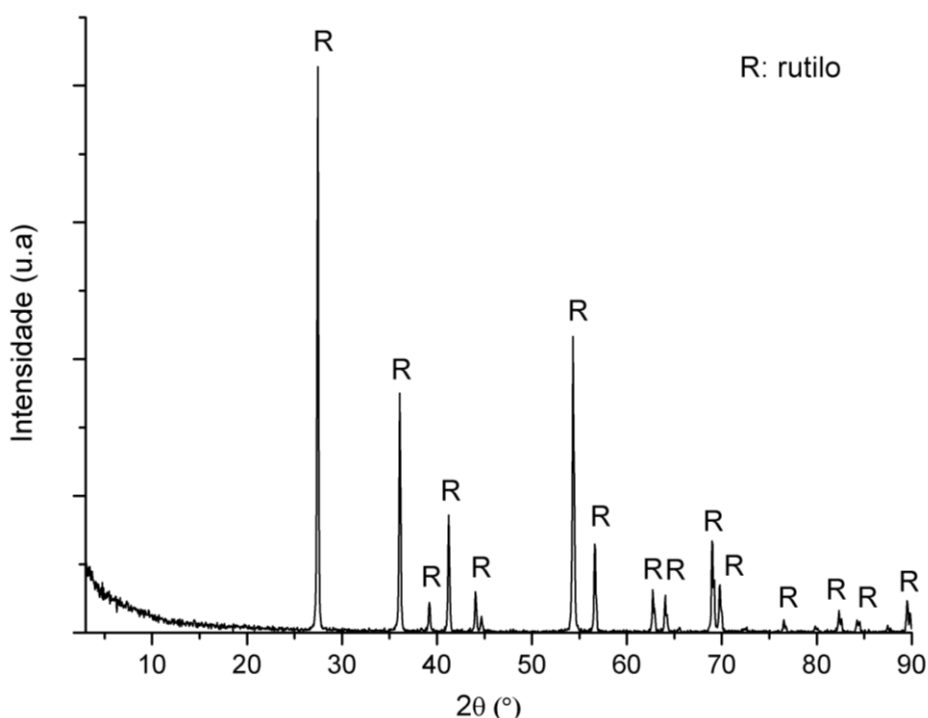


Figura 4.2 – Espectro DRX do rutilo empregado como padrão interno.

Nessa etapa, os materiais estudados e o rutilo foram macerados e peneirados na abertura de $38\ \mu\text{m}$. Em seguida, as amostras foram homogeneizadas em almofariz de porcelana e submetidas às análises de DRX em um difratômetro *Phillips PW 1710*, com radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura em $3 - 70^\circ 2\theta$ e passo de $0,02^\circ$ por segundo.

O refinamento de Rietveld foi executado usando o programa *General Structure Analysis System – II (GSAS-II)*. O teor de estruturas amorfas no material estudado

pode ser estimado com base na Equação 4.1 (STETSKO *et al.*, 2017). Nesta equação: W_a é o teor de estruturas amorfas pela DRX, em massa; W_s^{medido} o teor de rutilo adicionado na amostra (10 ou 20%) e W_s^{Rietveld} o teor de rutilo determinado no refinamento de Rietveld.

$$W_a = \frac{1}{1 - W_s^{\text{medido}}} \times \left(1 - \frac{W_s^{\text{medido}}}{W_s^{\text{Rietveld}}} \right) \quad (4.1)$$

Os teores de fases cristalinas presentes no material estudado foram calculados por meio da Equação 4.2 (NOVAIS *et al.*, 2018). Nesta equação: W_k^{real} é o teor real da fase cristalina k presente no material estudado; W_k^{Rietveld} o teor da fase k obtida no refinamento de Rietveld; W_s^{medido} e W_s^{Rietveld} são os mesmos da Equação 4.1.

$$W_k^{\text{real}} = \frac{1}{1 - W_s^{\text{medido}}} \times \left(W_k^{\text{Rietveld}} \times \frac{W_s^{\text{medido}}}{W_s^{\text{Rietveld}}} \right) \quad (4.2)$$

4.2.2. Estudo da pozolanicidade

A pozolanicidade do metacaulim e dos MATSIL foi determinada por meio de diferentes métodos: Chapelle Modificado analisado por dois procedimentos distintos (norma brasileira e norma francesa) e análise térmica em pastas de cimento por termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG).

a) Chapelle Modificado

Os índices de pozolanicidade Chapelle Modificado foram obtidos por dois diferentes procedimentos, detalhados no subitem 3.1.3. No primeiro procedimento, determina-se a pozolanicidade conforme a ABNT (2010) (Equação 4.3). Nesta equação, V_2 é o volume de HCl 0,1 M consumido na solução em branco, V_1 o volume de HCl 0,1 M consumido na solução com o material estudado, M_1 a massa deste material (1 g) e F_c o fator de correção da solução de HCl 0,1 M empregado na titulação, conforme a ABNT (2010).

$$I_{Ca(OH)_2} (mg / g) = \frac{28 \times (V_2 - V_1) \times F_C}{M_1} \times 1,32 \quad (4.3)$$

No segundo procedimento, também foram adotadas as etapas preconizadas pela ABNT (2010), porém, os índices de pozolanicidade foram calculados de acordo com a equação recomendada pela norma francesa NF P18-513 (2010) (Equação 4.4). As variáveis V_2 e V_1 são as mesmas da Equação 4.3. Os procedimentos preconizados pela ABNT (2010) e pela norma francesa apresentam diversas similaridades, apesar das fórmulas utilizadas no cálculo de pozolanicidade serem ligeiramente diferentes, conforme indicado no subitem 3.1.3 e no Apêndice A.

$$I_{Ca(OH)_2} (mg / g) = 2 \times \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (4.4)$$

Neste estudo, os índices de pozolanicidade Chapelle Modificado foram expressos pelo teor de $Ca(OH)_2$ fixado $I_{Ca(OH)_2}$ (mg/g). Esses índices também foram convertidos para porcentagem de cal fixada I_{CaO} , conforme a Equação 4.5, a fim de facilitar a comparação com os resultados obtidos nas análises por TGA/DTG. Nessa equação, o valor de 2000 mg se refere à massa de cal diluída em solução e a conversão de I_{CaO} para $I_{Ca(OH)_2}$ é feita pela divisão do primeiro por 1,32 (subitem 3.1.3).

$$I_{CaO} (\%) = \frac{I_{CaO} (mg / g)}{2000 \text{ mg}} \times 100 = \frac{I_{Ca(OH)_2} (mg / g)}{1,32 \times 2000 \text{ mg}} \times 100 \quad (4.5)$$

b) Análise de termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG) em pasta de cimento

A análise térmica por termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG) em pasta de cimento foi realizada usando um equipamento *Thermal Analysis TGA Q5000 V3.17 Build 265*. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de gás nitrogênio (N_2).

As pastas de cimento hidratado foram confeccionadas usando um cimento CP-I. A composição química do cimento é mostrada na Tabela 4.2. Os teores de perda de

massa por ignição (LOI) podem ser atribuídos à perda de umidade ou liberação de CO₂ pela decomposição do fíler calcário presente no cimento (ASTM, 2007).

Tabela 4.2 – Composição química e perda de massa por ignição (LOI) do cimento CP-I.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	LOI
Teor (%)	19,9	4,3	2,4	63,3	2,7	0,2	0,2	0,2	1	0,1	2,3

Pastas de cimento referência (sem adições) e pastas de cimento com 15% de substituição por metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina (denominadas P-MC, P-SA, P-CCA, P-VID e P-AQ, respectivamente) foram analisadas. Em todas as pastas, adotou-se a relação água/aglomerante igual a 0,50. As pastas foram confeccionadas em moldes cilíndricos com 2,5 cm de diâmetro por 2,5 cm de altura. As amostras foram desmoldadas após 24 horas e submersas em recipiente com água potável até completar 28 dias de cura. Após esse tempo, foram trituradas usando almofariz e pistilo de porcelana. Em cada pasta, o material triturado passante na peneira nº 200 (abertura 75 µm) foi lavado com acetona para interromper as reações de hidratação. Após secagem em dessecador à vácuo durante 24 horas, foi armazenado em tubos *ependorf*, a fim de minimizar a carbonatação.

Por fim, o índice de pozolanicidade do metacaulim e dos MATSIL foi determinado por meio do teor de cal fixada por esses materiais na pasta de cimento. O teor de cal fixada (I_{TGA}) foi calculado conforme a Equação 4.6 (subitem 3.1.3). Nesta equação: CH_{ref} e CH_p são os teores de Ca(OH)₂ determinados na pasta referência e na pasta com o material estudado, respectivamente, e S é o teor de substituição do cimento pelo material (0,15).

$$I_{TGA} (\%) = \frac{(1-S) \times CH_{ref} - CH_p}{(1-S) \times CH_{ref}} \times 100 \quad (4.6)$$

4.2.3. Ativação alcalina dos precursores

Nesta etapa, metacaulim, cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ) foram escolhidos para a produção de geopolímeros. Optou-se por escolher um MATSIL de alta pozolanicidade (CCA) e outro de baixa de pozolanicidade (AQ – ver item 5.2) e extrapolar o comportamento observado para os outros MATSIL.

Inicialmente, a sílica ativa foi testada ao invés da cinza de casca de arroz. Contudo, durante a mistura, a sílica ativa atuou como agente causador de poros, formando um geopolímero com alta porosidade. Isto pode ser devido à presença de silício metálico residual, que sofreu oxidação em contato com o ativador alcalino, formando monômeros de sílica e liberando H₂ gasoso responsável pela formação dos poros (PRUD'HOMME *et al.*, 2010). A fim de evitar outra variável na análise da ativação alcalina dos precursores, optou-se em evitar o uso da sílica ativa e empregar a cinza de casca de arroz na confecção dos geopolímeros.

Assim, precursores constituídos por metacaulim com e sem substituição parcial por CCA e AQ foram ativados alcalinamente com uma mistura entre solução de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio, por meio do processo convencional *two part mix*. A dosagem das misturas e os procedimentos para a confecção dos geopolímeros são descritos a seguir.

a) Dosagem das misturas

Neste estudo, foram analisadas três diferentes amostras de precursores. A amostra referência, denominada MC-100, corresponde ao uso de metacaulim como material precursor. Nas amostras CCA-15 e AQ-15, o precursor foi constituído por metacaulim com 15% de substituição, em massa, por cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina, respectivamente. A Tabela 4.3 resume a composição e a nomenclatura de cada amostra de precursor. Os geopolímeros foram confeccionados por meio da mistura entre o precursor e ativador alcalino, conforme descrito na alínea b). A nomenclatura dos geopolímeros é igual à nomenclatura do precursor correspondente.

Tabela 4.3 – Nomenclatura e teores de metacaulim, cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina dos precursores*.

Precursor	Nomenclatura
100% metacaulim	MC-100
85% metacaulim + 15% cinza de casca de arroz	CCA-15
85% metacaulim + 15% areia quartzosa fina	AQ-15

*Nota: os geopolímeros possuem o mesmo nome do precursor correspondente.

A Tabela 4.4 mostra a dosagem dos geopolímeros, indicando as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. As relações molares foram traçadas dentro dos limites recomendados pela equipe coordenada pelo professor J.A. Labrincha, da Universidade de Aveiro/POR, e citados por Khale e Chaudhary (2007). Estes limites também estão indicados na tabela.

Tabela 4.4 – Relações molares fundamentais das amostras de geopolímero.

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	Relação S/L
MC-100	3,6	1,0	0,27	12,2	0,75
CCA-15	4,3	1,0	0,23	12,3	0,88
AQ-15	4,3	1,0	0,23	12,3	0,88
Limites recomendados (J.A. Labrincha)	3,3 – 4,5	0,8 – 1,6	0,2 – 0,48	10 – 25	---

Em todas as amostras, as proporções entre precursor e ativador alcalino foram definidas para que as relações molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ sejam mantidas constante, conforme indica a Figura 3.1 Figura 4.4. A relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ foi igual nos geopolímeros CCA-15 e AQ-15. A relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi mantida no valor de 1 a fim de prevenir o excesso de Na^+ livre nos geopolímeros endurecidos, o que poderia provocar eflorescência e reduzir a resistência mecânica em idades avançadas de cura (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; ZHANG *et al.*, 2017). A relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ foi controlada a fim de garantir a mesma concentração de ativador alcalino em todas as amostras estudadas (BELMOKHTAR *et al.*, 2017). A relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ influencia no teor de ligações Si-O-Si e na policondensação do gel N-A-S-H (DUXSON *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2014) e, por isso, foi mantida constante nos precursores contendo CCA ou AQ, a fim de isolar a influência da reatividade dos MATSIL na ativação alcalina.

A Tabela 4.5 indica as proporções de materiais usadas na confecção dos geopolímeros e a relação sólido/líquido (S/L), em massa, das misturas. A relação S/L influencia diretamente na fluidez e trabalhabilidade das misturas no estado fresco.

Tabela 4.5 – Proporções dos materiais e a relação sólido/líquido (S/L) das amostras de geopolímero.

Amostra	MC (%)	CCA ou AQ (%)	Silicato de sódio (%)	NaOH 8M (%)	Relação S/L (em massa)
MC-100	42,8	---	39,7	17,5	0,75
CCA-15	39,7	7,0	35,5	17,8	0,88
AQ-15	39,7	7,0	35,5	17,8	0,88

Nota-se que o geopolímero MC-100 obteve a menor relação S/L. Considerando que a adição de CCA ou AQ nos precursores aumentou a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das amostras CCA-15 e AQ-15, a opção em fixar a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ implicaria necessariamente no acréscimo da relação S/L. A relação S/L poderia ser fixada, desde que relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fosse variada. Porém, diante da importância da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nos mecanismos de geopolimerização, optou-se em desafixar a relação S/L, mesmo que isso representasse alguma perda de trabalhabilidade nas misturas de CCA-15 e AQ-15.

b) Confecção dos geopolímeros

Os precursores foram ativados alcalinamente por meio do processo convencional *two part mix*. O ativador alcalino foi constituído por uma mistura entre solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração molar 8M e solução de silicato de sódio alcalino. A solução de NaOH 8M foi preparada com 24 horas de antecedência, para permitir a completa dissipação do calor liberado pela diluição do NaOH (ALVARENGA, 2018).

No preparo do ativador alcalino, a mistura entre silicato de sódio e NaOH 8M foi homogeneizada por agitação magnética durante 5 minutos, utilizando agitador magnético da marca Lucadema. Em seguida, o ativador alcalino recém-preparado foi adicionado aos precursores. Cada mistura foi homogeneizada manualmente durante 10 minutos. A Figura 4.3 mostra a mistura das amostras no estado fresco.



Figura 4.3 – Etapa de mistura do metacaulim com o ativador alcalino líquido durante o preparo das amostras de geopolímero à base de metacaulim.

Para cada amostra, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos com dimensões iniciais de 2,21 cm de diâmetro por 4,42 cm de altura, utilizando fôrmas cilíndricas de PVC com o fundo vedado por fita adesiva transparente. As fôrmas foram preenchidas em camada única. Não se utilizou vibração mecânica para adensamento, devido à elevada fluidez das misturas. Os moldes preenchidos foram tampados com plástico acetato, a fim de reduzir a inclinação e a formação de bolhas de ar na superfície das bases dos corpos de prova. Após 24 horas de cura em temperatura ambiente, os corpos de prova foram desmoldados e envolvidos em plástico filme, também em temperatura ambiente, até completar as idades necessárias para as análises de caracterização microestrutural e avaliação de resistência mecânica (ALVARENGA, 2018; SILVA, 2019). A Figura 4.4 ilustra a preparação das amostras cilíndricas e um corpo de prova submetido ao ensaio de compressão após 24 horas de cura (subitem 4.2.4).

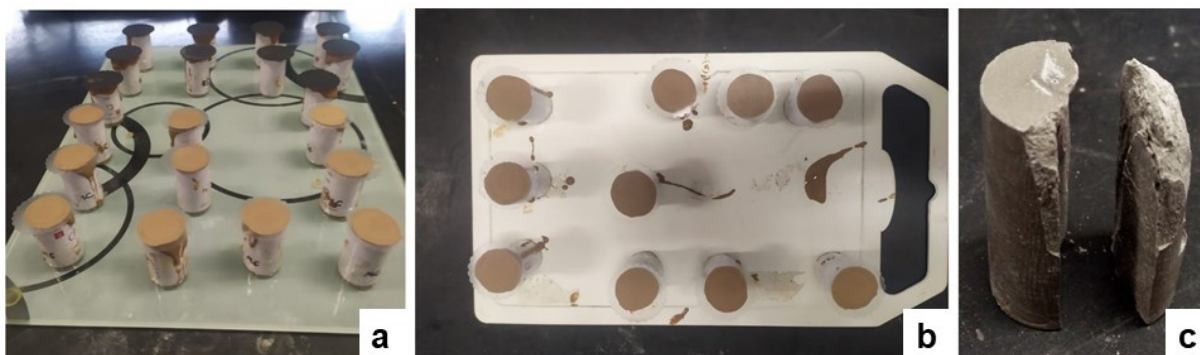


Figura 4.4 – (a, b) Preparo das amostras de geopolímeros em moldes de PVC e (c) corpo de prova do geopolímero à base de metacaulim com 15 % de cinza de casca de arroz submetido ao ensaio de resistência à compressão após 24 horas de cura.

4.2.4. Análise da geopolimerização

Nesta etapa, os geopolímeros com 28 dias de cura foram submetidos às análises de caracterização microestrutural por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Como parâmetro de comparação, os materiais usados nos precursores também foram analisados por esses métodos. Ademais, o metacaulim e o geopolímero a base de metacaulim (MC-100) também foram estudados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Por fim, o desempenho mecânico dos geopolímeros com 1, 7 e 28 dias de cura foi avaliado por meio do ensaio de resistência à compressão.

a) Caracterização microestrutural

Difração de raios X (DRX)

Após 28 dias de cura, fragmentos de geopolímero submetidos ao ensaio de resistência à compressão foram recolhidos e macerados usando um almofariz e pistilo de porcelana até obter frações passantes na peneira de abertura 38 μm . A obtenção dos espectros de DRX, as análises qualitativas fase e a estimativa dos teores de fases amorfas e cristalinas pela DRX foram realizados sob as mesmas condições descritas no subitem 4.2.1 (alínea d).

Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de FTIR, os fragmentos de geopolímeros macerados e peneirados foram secos em forno mufla na temperatura de 60°C durante 48 horas. A fim de aumentar a intensidade de sinal nos espectros de FTIR, as amostras foram diluídas em pó de brometo de potássio (KBr) na proporção 1:100 (10 mg de geopolímero para 990 mg de KBr) (BARBOSA, 2007; CATAURO *et al.*, 2017). O KBr foi previamente seco em um forno mufla em 150°C durante 2 horas. Esta mistura foi homogeneizada usando almofariz e pistilo de porcelana. Amostras de metacaulim, cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina foram preparadas sob as mesmas condições.

Os espectros de FTIR foram obtidos no modo transmitância no acessório DRIFTS, com varreduras na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 20 varreduras. As análises foram feitas em um espectrofotômetro *Shimadzu IRAffinity-1 FTIR*, que possui um detector DLATGS (Sulfato de triglicina deuterado dopado com L-alanina).

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As estruturas amorfas e cristalinas do metacaulim e geopolímero MC-100 foram analisadas por meio de imagens de TEM e padrões de difração de elétrons em área selecionada (ED). As amostras de metacaulim e geopolímero passante na peneira de abertura 38 µm foram dispersas em solução de isopropanol, seguida de agitação em banho ultrassônico durante 25 minutos. As amostras foram então depositadas em grades de cobre e armazenadas em dessecador à vácuo. As análises de TEM foram realizadas em um microscópio *TECNAI G2-20 SuperTwin FEI*, usando feixes de elétrons com tensão de 200 kV.

Para a indexação dos padrões de ED obtidos, as distâncias dos spots ou anéis difusos em relação ao feixe direto foram calculadas no espaço recíproco usando o programa *ImageJ*. Em seguida, no caso dos spots, essas distâncias foram convertidas para as distâncias interplanares d_{hkl} usando a Equação 4.7. Nesta equação, d_{spot} é a distância no espaço recíproco (em 1/nm) do spot a ser indexado em relação ao spot central (feixe direto). Os valores de d_{hkl} obtidos foram comparados com as fichas

cristalográficas das fases analisadas (subitem 4.2.1, alínea d) e com os picos identificados nos espectros de DRX.

$$d_{hkl}(nm) = \frac{1}{d_{spot}} \quad (4.7)$$

b) Avaliação da resistência mecânica

A resistência à compressão dos geopolímeros com 1, 7 e 28 dias de cura sob temperatura ambiente foi avaliada utilizando o instrumento universal *Instron 5582*. Em cada idade de cura, três ou quatro amostras de cada tipo de geopolímero foram submetidos ao ensaio, sob taxa de carregamento de 0,5 mm/min até a ruptura frágil do material (NOVAIS *et al.*, 2018; SILVA, 2019).

A fim de reduzir os efeitos das inclinações da base dos corpos de prova, que afeta diretamente no comportamento mecânico dos geopolímeros, um sistema de neoprene reforçado foi utilizado. Discos de neoprene foram cortados usando uma peça metálica. Esse sistema foi constituído por dois discos metálicos com furo interno de 22 mm de diâmetro e 6 mm de profundidade, aonde foram inseridos discos de neoprene com 3 mm de espessura e diâmetro em torno de 21,7 mm. Um disco foi colocado sobre a base superior e o outro sob a base inferior dos corpos de prova. Com o carregamento aplicado, a deformação do neoprene confinado atenuou a inclinação das bases, tornando-as quase paralelas entre si e em relação à superfície do atuador de compressão. A Figura 4.5 mostra as peças metálicas com discos de neoprene utilizados.



Figura 4.5 – Peças metálicas com disco de neoprene usados no ensaio de resistência a compressão das amostras de geopolímero.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é dividido em três partes. Na primeira parte, são apresentados os resultados de caracterização química e microestrutural do metacaulim e dos cinco materiais com alto teor de sílica (MATSIL) – sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina. No segundo item, estudou-se os índices de pozolanidade desses materiais e possíveis correlações entre atividade pozolânica, superfície específica e teor de estruturas amorfas. Na terceira parte, foram realizadas análises microestruturais e ensaio de resistência à compressão dos geopolímeros confeccionados a base de metacaulim com e sem 15% de substituição por cinza de casca de arroz e areia quartzosa fina. Então, foi analisada a possível influência da pozolanidade desses materiais na geopolimerização.

5.1. Caracterização Química e Microestrutural dos Materiais

Este subitem apresenta a caracterização química e microestrutural do metacaulim e MATSIL. Foram feitas análises de composição química (subitem 5.1.1), de superfície específica e granulometria por espalhamento de feixe de *laser* (5.1.2) e difração de raios X com estimativa de teor de fases amorfas e cristalinas usando refinamento de Rietveld (5.1.3).

5.1.1. Composição química

A Tabela 5.1 e Tabela 5.2 mostram, respectivamente, a composição química e a relação molar Si/Al do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Todos os materiais apresentam teores majoritários de sílica e apenas o metacaulim possui teor significativo de alumina, próximo a 40%.

Tabela 5.1 – Composição química e perda de massa por ignição (LOI), em massa (%), do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Composição (%)	MC	SA	CCA	AQ	VID
SiO ₂	51,3	94,7	93,3	96,4	73,0
Al ₂ O ₃	38,0	0,2	0,2		0,8
K ₂ O	2,8	0,7	1,5		
Na ₂ O	0,1	0,2	0,1		6,0
Fe ₂ O ₃	2,6	0,1	0,1		0,7
TiO ₂	1,6				
CaO	0,1	1,0	0,5		9,3
MgO	0,9	1,3	0,3		3,6
LOI	2,2	2,8	3,0		0,4

Tabela 5.2 – Relação molar Si/Al do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Material	MC	SA	CCA	AQ	VID
Relação Si/Al	1,15	334,8	527,8	---	75,5

A composição teórica do metacaulim puro (Al₂O₃.2SiO₂) implica em relação Si/Al igual a 1,0 (DAVIDOVITS, 2011; RASHAD, 2013). Porém, o MC possui relação Si/Al de 1,15, valor similar ao de metacaulins estudados por outros autores (AUTEF et al., 2013a; HOLLANDERS et al., 2016; ZHANG et al., 2012). Isto ocorre devido à presença de impurezas cristalinas, como quartzo, muscovita e ilita (AUTEF et al., 2013a; KOLOUŠEK et al., 2007), conforme atestado pela análise de DRX (subitem 5.1.3). O teor relativamente alto de K₂O no MC (2,8%) pode ser explicado pela composição química da muscovita ou ilita presente no material. O alto teor de TiO₂ (1,6%), por sua vez, foi consistente com a detecção de anatásio na análise de DRX (subitem 5.1.3).

Por outro lado, o teor de 2,6% de Fe₂O₃ do MC poderia sugerir a presença de impurezas cristalinas constituídas por óxido de ferro, sobretudo hematita (MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016; SUN; VOLLPRACHT, 2018). Contudo, fases constituídas por Fe não foram observadas na DRX. Caulins com alto teor de ferro podem conter estruturas de caulinita com substituição parcial de cátions Al³⁺ por Fe³⁺ nas folhas octaédricas (HART et al., 2002). Outra possível explicação seria a

presença de diferentes fases contendo Fe, mas com teores abaixo do limite de detecção do DRX. A perda de massa por ignição (LOI) de 2,2% pode ser devido à perda de água combinada à caulinita não-desidroxilada (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; LIU *et al.*, 2017), indicando que a calcinação do metacaulim foi incompleta (subitem 5.1.3).

Os MATSIL possuem relação Si/Al uma ou duas ordens de grandeza acima do metacaulim. A CCA contém 1,5% de K₂O, o que poderia contribuir para a cristalização da sílica em cristobalita ou tridimita (SHINOHARA; KOHYAMA, 2004). O teor de LOI de 3% na CCA pode ser atribuída aos compostos orgânicos não calcinados advindos da casca de arroz (FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017).

Na SA, o MgO foi a impureza mais significativa. Fases cristalinas não foram detectados na DRX, indicando que esses contaminantes são amorfos pela DRX ou estão contidos em baixos teores como modificadores de rede na estrutura de sílica (RÊGO *et al.*, 2015; SHINOHARA; KOHYAMA, 2004). A decomposição de óxidos de carbono oriundos do carvão mineral usados nas indústrias de ferrosilício poderia explicar a perda de massa da SA em 2,8% (SIDDIQUE, 2011). O VID, por sua vez, possui teor de sílica (73%) menor do que os outros MATSIL. Esse resíduo contém teores significativos de Na₂O, CaO e MgO resultantes do processo de fabricação do vidro soda-cal (CHANDRA PAUL; ŠAVIJA; BABAFEMI, 2018).

Materiais ricos em sílica, especialmente quando apresentam estrutura amorfa pela DRX e alta superfície específica, tendem a apresentar elevada pozolanicidade (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; BENEZET; BENHASSAINE, 1999; RUPASINGHE *et al.*, 2017; SALES *et al.*, 2017). A relação destes parâmetros com a atividade pozolânica da SA, CCA, VID e AQ é discutida no item 5.2. No entanto, os MATSIL possuem relações molares Si/Al com uma ou duas ordens de grandeza acima do intervalo ótimo de 1,7 – 2,0 para a produção de geopolímeros com alto desempenho mecânico (DUXSON *et al.*, 2005; WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Desta forma, em geral se utiliza MATSIL como substituição parcial em metacaulim ou outro precursor rico em alumina como estratégia para melhorar as propriedades dos geopolímeros produzidos (MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016; SONG

et al., 2016). Neste estudo, o uso de precursores formados por metacaulim com e sem 15% de substituição por CCA e AQ foi estudado no item 5.3.

5.1.2. Superfície específica e distribuição granulométrica

A Tabela 5.3 exibe os valores de superfície específica BET do metacaulim e dos MATSIL. O MC e a SA ativa apresentam os maiores valores de superfície específica (20,0 e 16,1 m²/g, respectivamente). A CCA possui valor intermediário de 7,9 m²/g, enquanto que o VID e AQ contém valores próximos de superfície específica (3,0 e 2,5 m²/g, respectivamente).

Tabela 5.3 – Superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Material	MC	SA	CCA	VID	AQ
Superfície específica (m ² /g)	20,0	16,1	7,9	3,0	2,5

A superfície específica BET fornece parâmetros para avaliar tanto a superfície externa quanto à areia interna dos poros das partículas (CORDEIRO *et al.*, 2011). Em geral, maiores valores de BET estão relacionados a maior pozzolanicidade dos materiais estudados. Contudo, no caso da CCA submetidas a tempos insuficientes de moagem e tratamento térmico, valores elevados de BET podem ser obtidos como consequência da elevada porosidade interna das camadas de sílica, o que não necessariamente contribui para a atividade pozzolânica (CORDEIRO *et al.*, 2011). Assim, neste caso, o valor moderado de superfície específica da CCA poderia ser um indício de que este material foi submetido a um tratamento suficiente para reduzir a porosidade interna das partículas, de forma que a sua superfície externa seja o fator preponderante para a pozzolanicidade (item 5.2).

A Figura 5.1 mostra a curva de distribuição granulométrica do metacaulim e MATSIL. A Tabela 5.4 contém os diâmetros correspondentes à 10, 50 e 90% do volume de partículas e os diâmetros médio das curvas granulométricas (indicados por d₁₀, d₅₀, d₉₀ e d_{médio}, respectivamente).

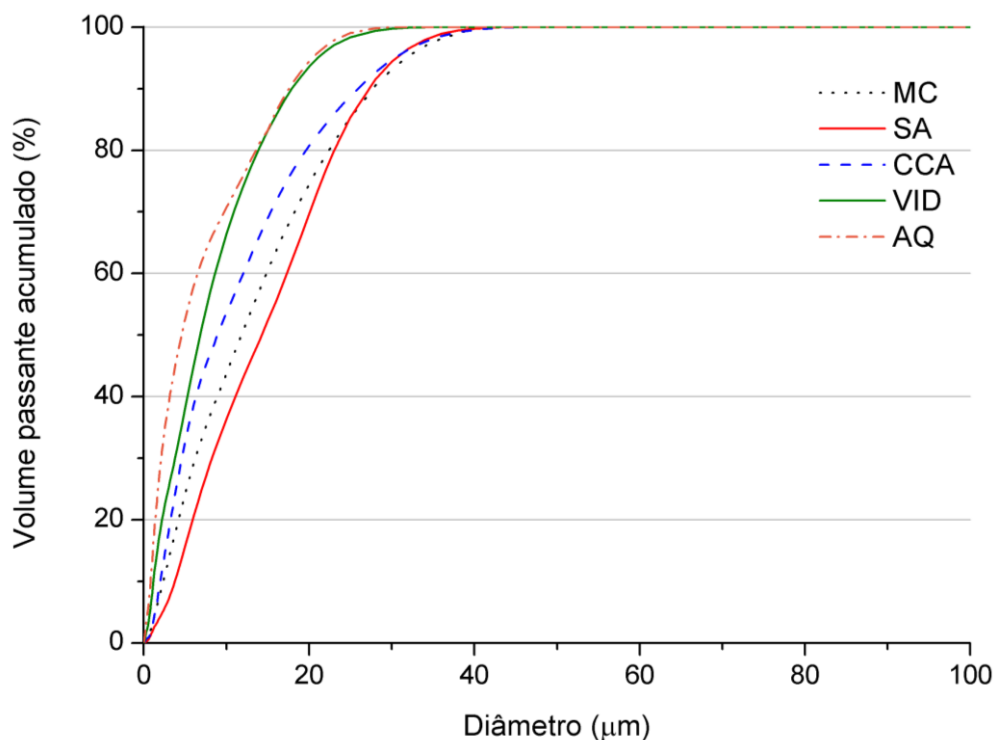


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Tabela 5.4 – Diâmetros característicos das curvas granulométricas do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Diâmetro característico	MC	SA	CCA	VID	AQ
d₁₀ (µm)	2,3	3,8	2,0	1,2	0,8
d₅₀ (µm)	11,8	14,3	8,9	6,8	4,6
d₉₀ (µm)	27,7	27,2	25,9	17,9	17,6
d_{médio} (µm)	13,5	14,9	11,6	8,3	7,1

Quanto à distribuição granulométrica, os materiais podem ser divididos em dois grupos. No primeiro, AQ e VID apresentam os menores diâmetros característicos e curvas de distribuição granulométrica similares, com 100% das partículas com tamanho inferior à 35 µm. O segundo grupo abrange a SA, CCA e MC, que possuem diâmetros característicos relativamente próximos, com valores de d₅₀ e d_{médio} contidos no intervalo de 8,9 – 14,3 µm e 11,6 – 14,9 µm, respectivamente. Este resultado indica que materiais de elevada superfície específica, sobretudo a sílica ativa, tendem a se aglomerar em solução aquosa (MOTAHARI KAREIN *et al.*, 2017; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999). Ou seja, o dispersante utilizado (TRITON X-100)

parece ter sido inadequado para garantir a dispersão das partículas durante a análise granulométrica.

A Figura 5.2 traça uma comparação entre os valores de superfície específica BET e tamanho d_{50} do metacaulim e MATSIL. Nota-se que os materiais com maior superfície específica tendem a possuir os maiores valores de d_{50} , o que poderia ilustrar a tendência de aglomeração de partículas dos materiais de elevada finura. Este comportamento poderia explicar as diferenças de pozolanicidade do MC e SA observadas na análise de termogravimetria em pasta de cimento em relação ao ensaio Chappelle Modificado, conforme discutido no item 5.2.

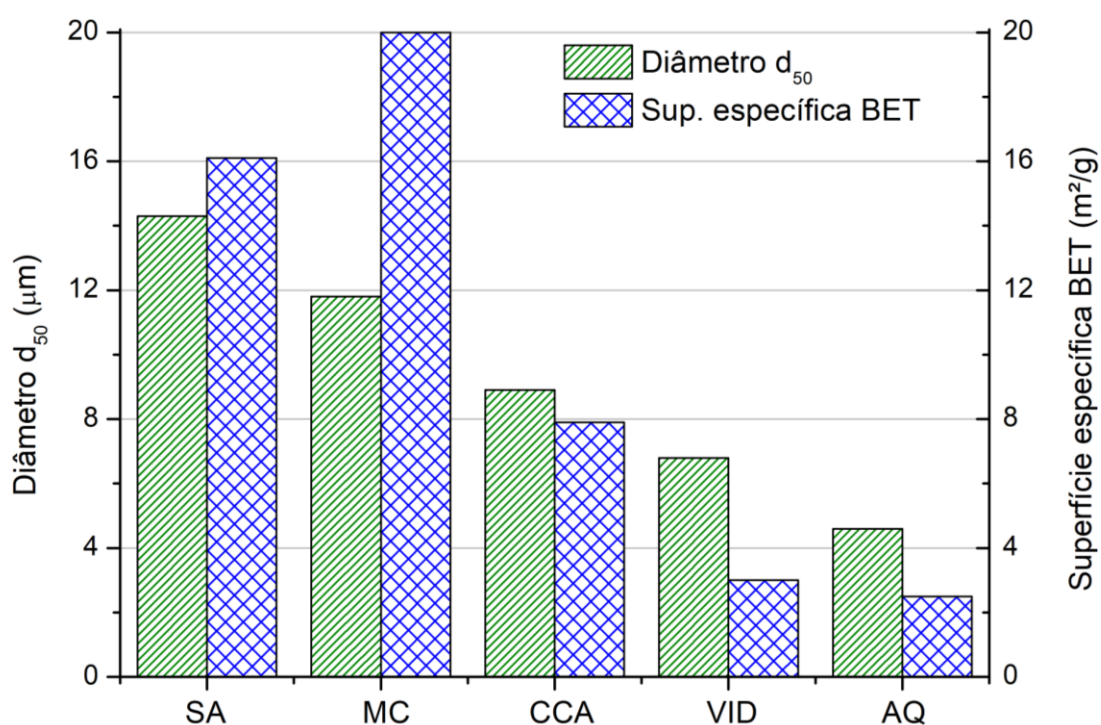


Figura 5.2 – Relação entre diâmetro d_{50} da distribuição granulométrica e superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ).

Deve-se ressaltar, porém, que as diferenças estruturais e de morfologia das partículas tornam muito complexa a comparação entre superfície específica e granulometria. No caso do MC, por exemplo, a morfologia lamelar das partículas de metacaulinita, caulinita e muscovita (subitem 5.1.3) tendem a possuir maiores valores BET (WANG *et al.*, 2018). Além disto, os modelos convencionais de análise granulométrica, como o de Mie e de Fraunhofer, consideram que as partículas são esféricas e, por isto,

tendem a superestimar a distribuição granulométrica do metacaulim (PABST *et al.*, 2000; PABST; BERTHOLD; GREGOROVÁ, 2007).

Os estudos de Benezet e Benhassaine (1999, 2009) indicaram que pó de quartzo com tamanho d_{50} abaixo de 5 μm poderia ser pozolânico. Porém, conforme o item 5.2, a areia quartzosa se comportou como material não pozolânico, indicando que a moagem da areia foi insuficiente para ativar a reatividade química das partículas de quartzo.

5.1.3. Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram os espectros de DRX dos materiais estudados. As figuras indicam que MC, SA, CCA e VID apresentam halos difusos característicos de estruturas amorfas pela DRX. A AQ possui elevada cristalinidade devido à predominância de quartzo. Para a identificação dos picos na DRX, foram utilizadas as fichas cristalográficas da caulinita (ICSD # 068698), cristobalita (ICSD #074530), quartzo (ICSD #041414), muscovita 2M1 (PDF n° 01-080-0742 6-263), ilita 2M1 (PDF n° 01-070-3754 26-91) e anatásio (ICSD #063711).

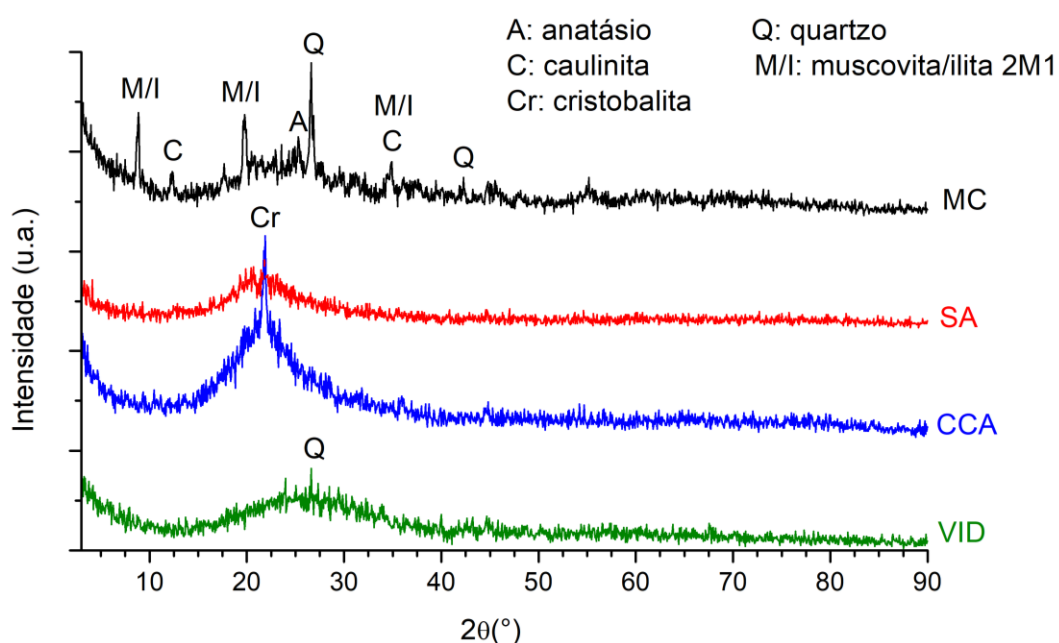


Figura 5.3 – Espectros de DRX do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA) e vidro soda-cal âmbar (VID).

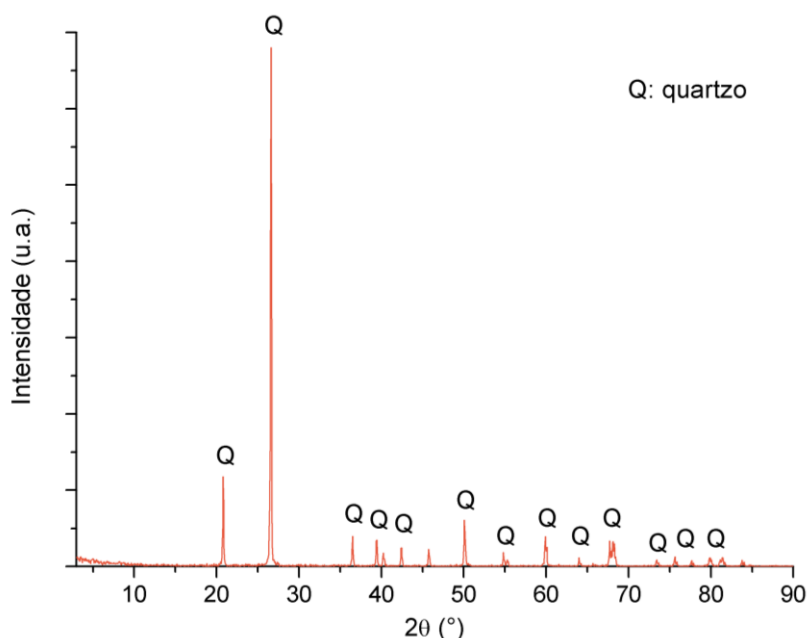


Figura 5.4 – Espectro de DRX da areia quartzosa fina.

A Tabela 5.5 mostra os teores de fases cristalinas e amorfas (W_{α}) pela DRX do MC, CCA e AQ, estimados por meio de refinamento de Rietveld pelo método do padrão interno (subitem 4.2.1). A SA e VID foram considerados 100% amorfos pela DRX, pois os picos de fases cristalinas foram desprezíveis. Os parâmetros de covariância e as curvas obtidas pelo refinamento estão indicados no Apêndice B.

Tabela 5.5 – Teores de fase amorfa e fase cristalina pela DRX do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ).*

Fases (%)	MC	CCA	AQ
Amorfa pela DRX (W_{α})	70	97	2
Caulinita	4		
Muscovita 2M1 / ilita 2M1	15		
Quartzo	9		98
Anatásio	2		
Cristobalita		3	

*Nota: vidro soda-cal âmbar e sílica ativa foram considerados 100% amorfos pela DRX.

O MC possui um espectro de DRX com nítido domo difuso na faixa de $16 - 34^{\circ} 2\theta$ e W_{α} de 70%. Conforme Trusilewicz *et al.* (2012), este halo evidencia a elevada concentração de imperfeições dos cristais de caulinita oriundos do caulim precursor e que foram deformados pela calcinação. A estrutura amorfa pela DRX formada pela

desidroxilação da caulinita, conhecida como metacaulinita, possui elevado grau de desordem e é diretamente relacionada à reatividade do MC (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018; LIU *et al.*, 2017).

Contudo, picos característicos de caulinita não desidroxilada, muscovita 2M1 e quartzo foram observados no espectro do MC (DUXSON *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2017; NOVAIS *et al.*, 2018). Os picos de muscovita também podem ser associados à ilita 2M1 (AUTEF *et al.*, 2013a; ZHANG *et al.*, 2012), pois as fases ilita e muscovita apresentam estruturas cristalinas similares, o que dificulta a distinção dessas fases por DRX (AUTEF *et al.*, 2013a; MELO, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). De acordo com a Tabela 5.5, o MC contém cerca de 13% de muscovita/ilita, 6% de quartzo e 5% de caulinita. A presença dessas impurezas cristalinas podem limitar a pozolanicidade (LIU *et al.*, 2017) e a ativação alcalina (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; SCHMÜCKER; MACKENZIE, 2005) do metacaulim.

A SA apresenta espectro de DRX com domo difuso na faixa de $13 - 32^\circ 2\theta$ e simetricamente distribuído em torno de $22^\circ 2\theta$. Picos de impurezas cristalinas não foram detectados. O espectro da CCA contém um domo difuso bem pronunciado no intervalo de $13 - 40^\circ 2\theta$. Este halo está espalhando de forma assimétrica em torno de um largo pico em $22^\circ 2\theta$ (4,07 Å), que é característico de cristobalita (CORDEIRO *et al.*, 2009; SHINOHARA; KOHYAMA, 2004; YU *et al.*, 1999). A CCA apresenta halo difuso mais espalhado e picos de cristobalita menos significativos em comparação às cinzas estudadas por outros autores (CORDEIRO *et al.*, 2009; RÉGO *et al.*, 2015; YU *et al.*, 1999). Isto explicaria o valor significativo de W_α (97%) da CCA.

O domo difuso do VID possui distribuição simétrica em torno de $26,5^\circ 2\theta$ (3,34 Å), onde um pico de quartzo com baixa intensidade foi detectado (ZAID *et al.*, 2017). Contudo, este pico é quase desprezível quando comparado com os picos do metacaulim e da cinza de casca de arroz (Figura 5.3).

Na AQ, apenas picos de quartzo foram detectados. A intensidade destes picos mostra que o processo de moagem mecânica exerceu pouca influência sobre o ordenamento de longo alcance dos cristais de quartzo, mesmo quando uma distribuição granulométrica muito fina é obtida. Este comportamento também foi relatado por Benezet & Benhassaine (1999).

5.2. Estudo da Pozolanicidade

Este item aborda o estudo da pozzolanicidade do metacaulim e MATSIL por diferentes métodos: Chapelle Modificado usando as equações da ABNT (2010) e NF P18-513 (2010) (subitem 5.2.1) e análises de termogravimetria em pastas de cimento (5.2.2). Por fim, é feita uma análise comparativa dos resultados desses métodos e sua relação com a superfície específica e teor de estrutura amorfa na DRX dos materiais (5.2.3).

5.2.1. Chapelle Modificado

A Tabela 5.6 mostra o índice de pozzolanicidade Chapelle Modificado (teor de Ca(OH)_2 fixado) do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Os teores de Ca(OH)_2 fixados foram calculados conforme as equações da ABNT (2010) (Equação 4.3) e norma francesa NF P18-513 (2010) (Equação 4.4).

Tabela 5.6 – Índices de pozzolanicidade I_{ABNT} e I_{NF} calculados de acordo com ABNT (2010) e a norma NF P18-513 (2010) e a razão entre esses valores (I_{ABNT}/I_{NF}).

Material	Teor de Ca(OH)_2 fixado (mg/g)		
	I_{ABNT}	I_{NF}	I_{NF}/I_{ABNT}
Cinza de casca de arroz	1116	1337	1,20
Sílica ativa	1071	1236	1,15
Metacaulim	813	942	1,16
Vidro soda-cal âmbar	682	785	1,15
Areia quartzosa fina	195	230	1,18

Em geral, o teor mínimo de CaO fixado igual à 330 mg/g é definido para que o material seja considerado pozzolânico (RAVERDY *et al.*, 1980; SALES, 2014; SOARES, 2015). Isto equivale ao teor mínimo de 435,6 mg/g de Ca(OH)_2 fixado (FILHO *et al.*, 2017; MEDINA, 2011; QUARCIONI *et al.*, 2015). Assim, CCA, SA, MC e VID podem ser considerados pozzolânicos, enquanto que a AQ se comportou como não pozzolânico.

Assim, a CCA possui maior pozzolanicidade no ensaio Chapelle Modificado. O teor de cal fixada pela CCA neste estudo supera os índices obtidos por Cordeiro *et al.* (2009)

e Cordeiro *et al.* (2011). Isto pode ser atribuído ao elevado teor de fase amorfa pela DRX deste material (subitem 5.1.3).

A SA contém composição química e teor de fase amorfa pela DRX similares aos da CCA e possuiu quase o dobro de superfície específica BET. Porém, a SA obteve menor índice de pozolanicidade. Considerando que as partículas de SA tendem a se aglomerar em solução aquosa (subitem 5.1.2), é possível que a sua reatividade seja subestimada pelo método Chapelle Modificado. Ainda assim, a SA apresentou maior atividade pozolânica do que o MC e o VID.

Também, o MC possui um índice de pozolanicidade compatível com um material de alta reatividade. A norma francesa NF P18-513 (2010) preconiza que metacaulins de alta reatividade devem possuir teor mínimo de 700 mg/g de Ca(OH)_2 fixado. Os índices de pozolanicidade do MC, calculados conforme a ABNT e pela norma NF P18-513, são superiores a esse teor mínimo de referência. Contudo, a pozolanicidade do MC foi inferior aos metacaulins estudados por diversos autores (FERRAZ *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; MEDINA, 2011; QUARCIONI *et al.*, 2015). A presença de caulinita não-desidroxilada e de impurezas cristalinas detectadas no MC podem ter comprometido a sua reatividade (AUTEF *et al.*, 2013a; BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; LIU *et al.*, 2017).

Nota-se que o MC contém menor teor de fase amorfa pela DRX do que a CCA e SA (subitem 5.1.3), mas possui maior valor de superfície específica BET. A menor pozolanicidade do MC em relação aos outros dois materiais sugere que as diferenças no teor de fase amorfa foram importantes para os índices de pozolanicidade obtidos no ensaio Chapelle Modificado.

O teor de Ca(OH)_2 fixado pelo VID é similar ao obtido em outros estudos (SALES, 2014; SALES *et al.*, 2017), sendo um valor mediano se comparado com a SA e CCA. Esta diferença pode ser atribuída ao menor valor de área superficial específica do VID (MIRZAHOSSEINI; RIDING, 2015). Também, o menor teor de SiO_2 na composição química (73%) é outro fator que poderia limitar a pozolanicidade do VID.

A AQ, por sua vez, apresenta comportamento não pozolânico, a despeito da sua granulometria muito fina, com diâmetro d_{50} inferior a 5,0 μm e superfície específica

BET acima de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (subitem 5.1.2). Benezet & Benhassaine (1999) sugeriram que pós de quartzo com estas propriedades poderiam apresentar pozolanicidade. Em um trabalho posterior, os mesmos autores relataram que partículas nanométricas de quartzo podem ser mais reativas do que as partículas com cerca de $10 \mu\text{m}$ de tamanho (BENEZET; BENHASSAINE, 2009). Com base nestes estudos, o baixo índice de pozolanicidade da AQ pode ser devido a dois fatores: possíveis aglomerações das partículas de quartzo, de maneira similar à SA; ou a moagem não foi suficiente para aumentar a concentração de partículas nanométricas de quartzo. Apesar de possíveis imperfeições geradas nos cristais de quartzo pela moagem, a elevada cristalinidade da AQ (subitem 5.1.3) também poderia explicar a sua reduzida atividade pozolânica. Além disto, em muitos estudos, pós de quartzo com diferentes granulometrias, inclusive com diâmetros abaixo de $5,0 \mu\text{m}$, têm sido considerados como materiais filer (BERODIER; SCRIVENER, 2014; KADRI *et al.*, 2010; LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Também, outro comportamento é observado na Tabela 5.6. Em todos os materiais estudados, o uso da equação proposta pela norma francesa NF P18-513 (2010) forneceu maiores valores de teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado (I_{NF}) do que a equação da ABNT (2010) (I_{ABNT}). Os valores de I_{NF} foram da ordem de 1,15 a 1,21 do valor de I_{ABNT} . Isto pode ser atribuído à maneira como estas equações tratam a concentração e o volume da solução de HCl 0,1 M consumida na titulação, conforme o subitem 3.1.3 e o Apêndice A.

Considerando que a norma NF P18-513 (2010) tem sido mais citada em artigos sobre pozolanicidade (FERRAZ *et al.*, 2015; HOLLANDERS *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018), o índice de I_{NF} foi usado neste estudo para a comparação com a análise de TGA em pastas de cimento (subitem 5.2.3). A Tabela 5.7 mostra os índices de pozolanicidade Chapelle Modificado I_{NF} expressos em porcentagem (%), que serão usados para facilitar esta análise comparativa com a TGA. De acordo com o índice I_{NF} , a CCA obteve teor de cal fixada em torno de 50%, seguido pela SA (quase 47%), enquanto que o MC e VID apresentaram valores em torno de 36% e 30%, respectivamente. A AQ, por sua vez, apresentou teor de cal fixada abaixo de 10%.

Tabela 5.7 – Índices de pozolanicidade Chapelle Modificado I_{ABNT} e I_{NF} , expressos em %, calculados de acordo com ABNT (2010) e a norma NF P18-513 (2010).

Material	Teor de cal fixada (%)	
	I_{ABNT}	I_{NF}
Cinza de casca de arroz	42,3	50,6
Sílica ativa	40,6	46,8
Metacaulim	30,8	35,7
Vidro soda-cal âmbar	25,8	29,7
Areia quartzosa fina	7,4	8,7

Em resumo, a Figura 5.5 classifica os materiais estudados quanto ao índice de pozolanicidade I_{NF} . A CCA e SA podem ser consideradas pozolanas de reatividade muito alta. O MC e VID apresentaram pozolanicidade média/alta, enquanto que a AQ possuiu atividade pozolânica baixa/nula.

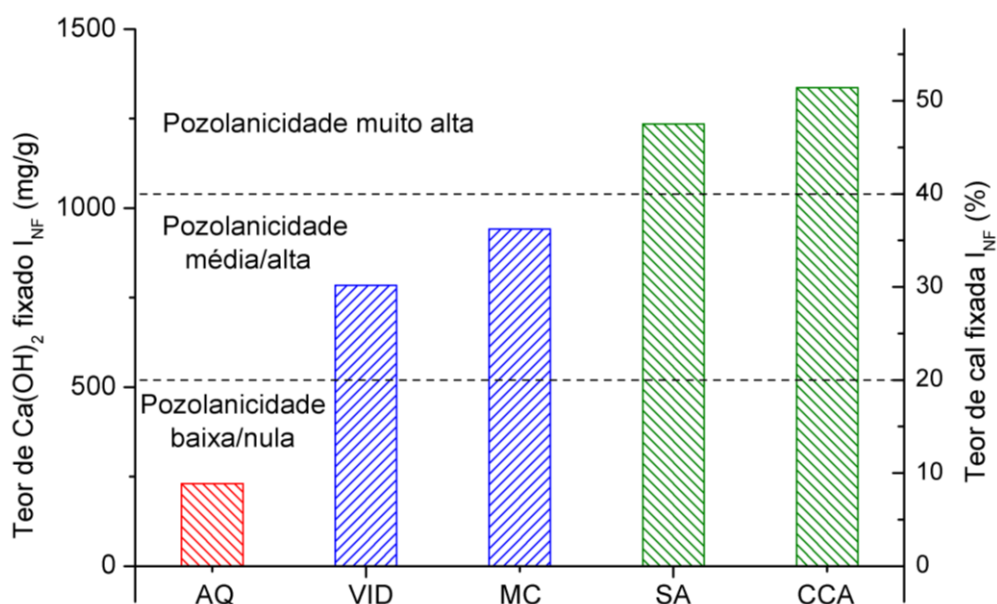


Figura 5.5 – Análise qualitativa da pozolanicidade com base na equação da norma NF P18-513 (2010).

Contudo, a análise térmica por termogravimetria (TGA) indicou que a SA e o MC reagiram mais intensamente com o Ca(OH)_2 da pasta de cimento do que a CCA (subitem 5.2.2). Esta diferença poderia ser explicada pela menor aglomeração das partículas de SA e MC durante a confecção e cura das pastas de cimento. Como consequência, a maior superfície específica destes materiais pode ter favorecido as reações pozolânicas nas pastas, o que será discutido no subitem 5.2.3.

5.2.2. Análises por termogravimetria em pasta de cimento

A pozolanicidade do metacaulim e MATSIL em pastas de cimento foi analisada por meio de termogravimetria (TGA). As curvas de TGA e de sua derivada primeira em relação a temperatura (DTG) são mostradas na Figura 5.6 e Figura 5.7.

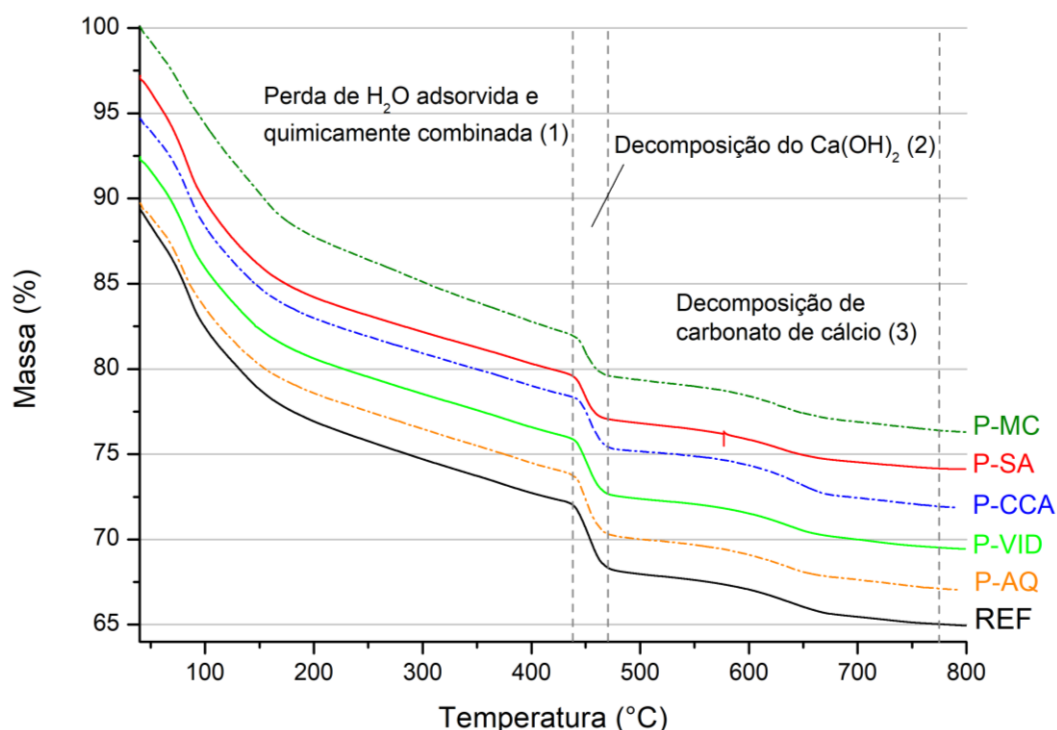


Figura 5.6 – Curvas de termogravimetria (TGA) das pastas de cimento de referência (REF) e com 15% de substituição por metacaulim (P-MC), sílica ativa (P-SA), cinza de casca de arroz (P-CCA), vidro soda-cal âmbar (P-VID) e areia quartzosa fina (P-AQ).

Três faixas principais de perda de massa são observadas. A primeira faixa, até cerca de 400 °C, é devida à perda de água fisicamente adsorvida ou água quimicamente combinada aos compostos hidratados, como C-S-H e etringita (NOCHAIYA; WONGKEO; CHAIPANICH, 2010; SONG *et al.*, 2018). A segunda faixa se refere à desidroxilação de Ca(OH)_2 presente na pasta e ocorre numa faixa estreita em torno de 450 °C (BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; GHODDOUSI; ADELZADE SAADABADI, 2017). A terceira faixa, acima de 500 °C, pode ser atribuída à liberação de CO_2 por dois fatores: decomposição do fíler calcário oriundo do cimento Portland (Tabela 4.2) ou formados pela carbonatação das pastas durante o preparo e armazenamento (RUPASINGHE *et al.*, 2017). Reações de decomposição do C-S-H

em silicatos de cálcio anidros também poderiam contribuir para esta perda de massa (ZHANG; YE, 2013).

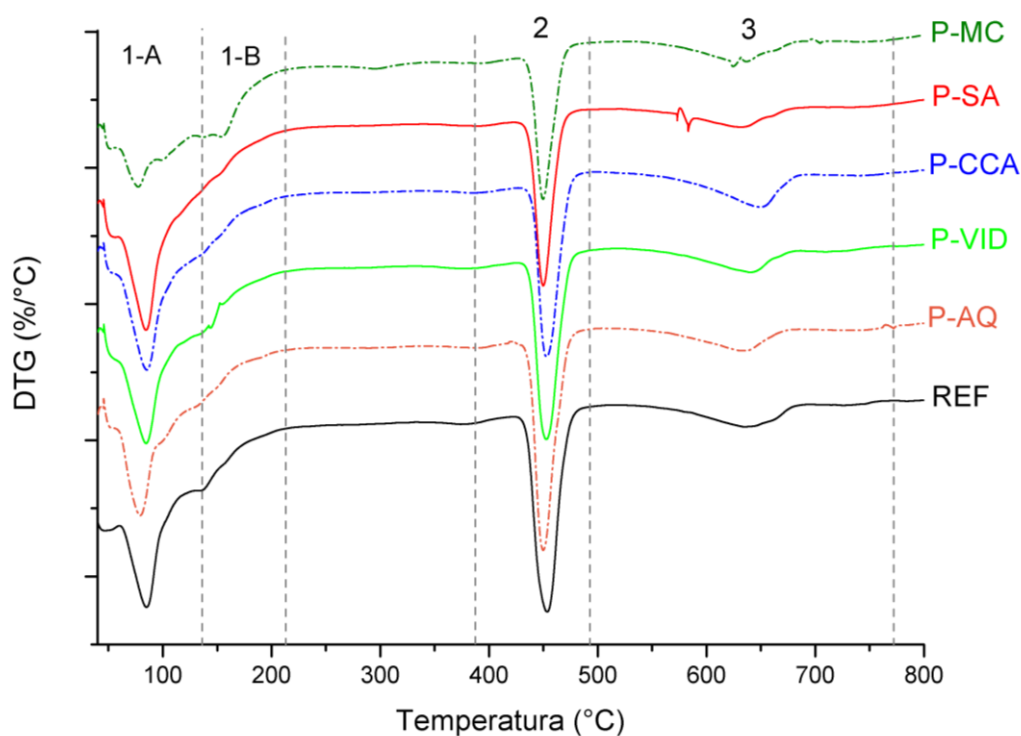


Figura 5.7 – Curvas de derivada primeira da termogravimetria (DTG) das pastas de cimento de referência (REF) e com 15% de substituição por metacaulim (P-MC), sílica ativa (P-SA), cinza de casca de arroz (P-CCA), vidro soda-cal âmbar (P-VID) e areia quartzosa fina (P-AQ).

Conforme a Figura 5.7, a primeira faixa de perda de massa pode ser dividida em duas partes principais (1-A e 1-B). A parte 1-A seria atribuída à decomposição de C-S-H e etringita e a perda de água livre e fisicamente adsorvida que não foi eliminada durante a secagem das amostras (NOCHAIYA; WONGKEO; CHAIPANICH, 2010; SONG *et al.*, 2018). A parte 1-B é mais nítida na pasta P-MC e pode ser atribuída à decomposição de aluminatos de cálcio hidratados formado pelas reações pozolânicas do metacaulim (subitem 3.1.1) (ANTONI *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2017; PAYA *et al.*, 2003).

A Tabela 5.8 mostra os teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentes nas pastas de cimento após 28 dias de cura. As pastas contendo metacaulim ou MATSIL apresentaram menor teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do que a pasta referência. Esta diferença é devida, sobretudo, às reações pozolânicas que consomem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzido durante a hidratação, o que reduz o

teor de Ca(OH)_2 detectado pela análise de TGA (BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Assim, quanto maior a atividade pozzolânica do material adicionado ao cimento, menor a quantidade de Ca(OH)_2 detectado na pasta. Desta forma, o MC apresentou maior pozzolanidade em pasta de cimento do que a SA e a CCA, enquanto que as pastas contendo VID e AQ tiveram teores de Ca(OH)_2 próximos ao da pasta de referência.

Tabela 5.8 – Composição do cimento e teor de Ca(OH)_2 após 28 dias de cura medido por termogravimetria nas pastas de cimento estudadas.

Pasta de cimento	Composição do cimento	Teor de Ca(OH)_2 (%)
REF	100% cimento CP-I	24,51
P-MC	85% CP-I + 15% metacaulim	15,87
P-SA	85% CP-I + 15% sílica ativa	16,44
P-CCA	85% CP-I + 15% cinza de casca de arroz	17,92
P-VID	85% CP-I + 15% vidro soda-cal âmbar	20,65
P-AQ	85% CP-I + 15% areia quartzosa fina	21,40

Além disto, nas pastas contendo os materiais estudados, houve a redução do teor de clínquer no cimento de 100% para 85%, o que pode implicar em menor quantidade de produtos formados pela hidratação do clínquer (BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Assim, seria esperado que o teor de Ca(OH)_2 presente nas pastas contendo metacaulim e MATSIL fosse menor do que a pasta referência mesmo se estes materiais não fossem pozzolânicos. Para isolar este efeito de diluição do clínquer, os teores de Ca(OH)_2 das pastas estudadas foram comparados com o teor da pasta de referência multiplicado por 0,85 ($0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$), pois cada pasta contém 85% de cimento CP-I (Tabela 5.8).

A Figura 5.8 compara os teores de Ca(OH)_2 das pastas estudadas com o valor $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$ e indica três comportamentos distintos. As pastas P-MC, P-SA e P-CCA apresentaram teores de Ca(OH)_2 abaixo do valor de referência e, portanto, estes materiais podem ser considerados pozzolânicos. O teor de Ca(OH)_2 da pasta P-VID foi quase igual ao valor $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$, sugerindo que o VID apresentou baixa pozzolanidade na pasta de cimento. A pasta P-AQ, por sua vez, possuiu teor de Ca(OH)_2 acima do valor de referência, o que não seria esperado e indica um comportamento não pozzolânico da AQ.

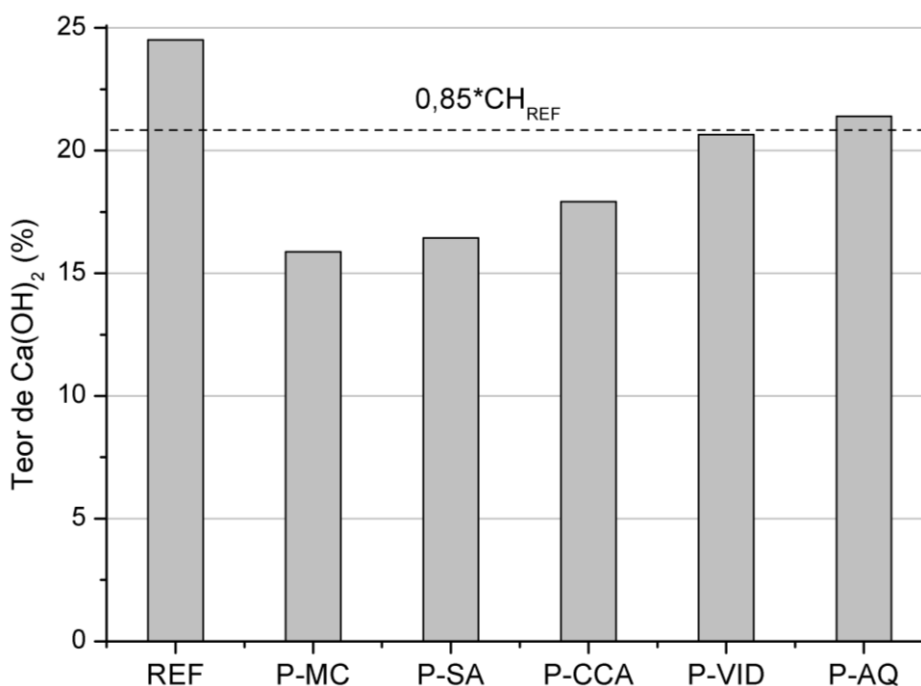


Figura 5.8 – Teores de Ca(OH)_2 após 28 dias de cura das pastas de referência (REF) e contendo metacaulim, sílica ativa, cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina (pastas P-MC, P-SA, P-CCA, P-VID e P-AQ, respectivamente) em comparação com o valor de referência $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$.

O comportamento da pasta P-AQ pode ser explicado pelo efeito de nucleação propiciado pelas partículas de quartzo em combinação com a sua baixa reatividade com o Ca(OH)_2 (BERODIER; SCRIVENER, 2014; SHUI *et al.*, 2010). A substituição parcial de clínquer por materiais filler ou pozolânico tende a aumentar a superfície específica disponível no sistema cimento + água e estimular a hidratação do cimento por meio de nucleação heterogênea (ANTONI *et al.*, 2012; BADANOIU; GEORGESCU; PURI, 2003; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Este mecanismo poderia estimular a formação de Ca(OH)_2 na hidratação, de maneira que o teor total de Ca(OH)_2 nas pastas estudadas seja acima do valor teórico de $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$. Assim, nas pastas contendo materiais pozolânicos mais reativos (MC, SA e CCA) e menos reativo (VID), é possível que as reações pozolânicas tenham consumido o excesso de Ca(OH)_2 gerado pela nucleação heterogênea (SHUI *et al.*, 2010). No caso da AQ, a pozolanicidade quase nula das partículas de quartzo poderia isolar o efeito físico da nucleação (BERODIER; SCRIVENER, 2014), o que implicaria em maior teor de Ca(OH)_2 do que uma pasta contendo 85% de clínquer e sem este efeito físico.

A Figura 5.9 exibe os teores de cal fixada pelo metacaulim e MATSIL nas pastas de cimento. Estes teores foram calculados com base na diferença entre o teor de Ca(OH)_2 de cada pasta (Tabela 5.8) e o valor de $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$, conforme a Equação 4.6. Nota-se que o comportamento dos materiais na análise de TGA em pasta de cimento é diferente do que foi observado no ensaio Chapelle Modificado.

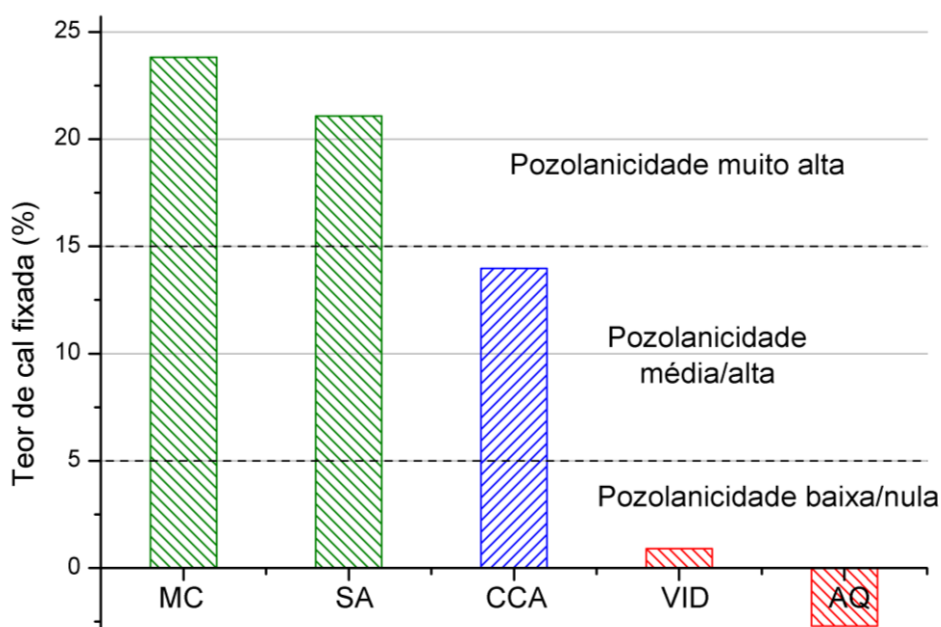


Figura 5.9 - Teor de cal fixada pelo metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ) em pasta de cimento medido por termogravimetria após 28 dias de cura.

O MC apresentou o maior teor de cal fixada em pasta de cimento, seguido pela SA. Estes materiais apresentaram pozolanidade medida por TGA compatível com outros estudos na literatura (GHODDOUSI; ADELZADE SAADABADI, 2017). A CCA, que apresentou maior pozolanidade no ensaio Chapelle Modificado, obteve teor de cal fixada apenas moderado na análise de TGA. O teor de cal fixada do VID foi próximo a zero, indicando uma baixa pozolanidade deste material durante a hidratação do cimento. A AQ apresentou teor de cal fixada negativo porque o teor de Ca(OH)_2 na pasta P-AQ foi superior ao valor de $0,85 \cdot \text{CH}_{\text{REF}}$, conforme discutido. A análise comparativa dos resultados obtidos no ensaio Chapelle Modificado e na TGA em pasta de cimento é descrita no subitem 5.2.3.

5.2.3. Análise comparativa dos índices de pozolanicidade obtidos por Chapelle Modificado e termogravimetria em pasta de cimento

A Figura 5.10 mostra a comparação entre os teores de cal fixada por cada material na análise de TGA em pasta de cimento e no ensaio Chapelle Modificado (norma francesa NF P18-513, ver subitem 5.2.1). Em todos os materiais, os valores de cal fixada no ensaio Chapelle Modificado foram superiores à análise de TGA.

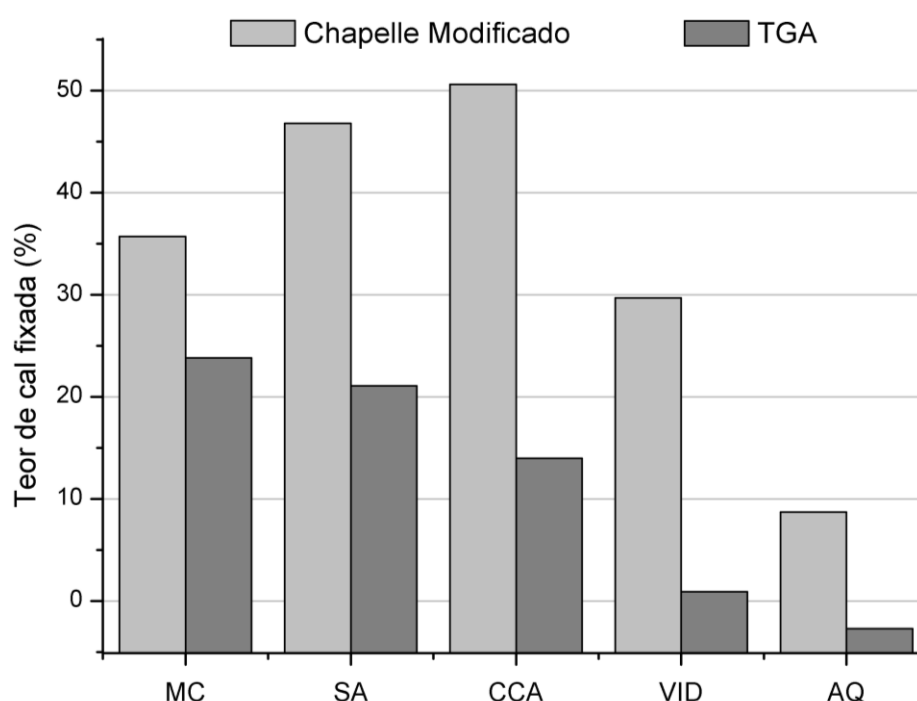


Figura 5.10 – Teor de cal fixada pelo metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ) no ensaio Chapelle Modificado e na análise de termogravimetria (TGA) em pasta de cimento com 28 dias de cura.

Este comportamento pode ser devido às diferenças de condições de análise entre os métodos. No ensaio Chapelle Modificado, uma pequena porção de material (1 grama) é diluída em 250 mL de uma solução supersaturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sob temperatura elevada (90 °C) durante 16 horas, o que poderia estimular a taxa de reação pozolânica. Nas pastas de cimento, as reações pozolânicas tendem a se intensificar somente após o pico de hidratação do cimento, quando o endurecimento das pastas já se iniciou, o que reduz o espaço disponível para essas reações com o avanço da idade de cura das pastas (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Além

disto, a cura das pastas ocorre em temperatura ambiente. Assim, pode-se presumir que o ensaio Chapelle Modificado propiciou condições mais favoráveis para acelerar as reações pozolânicas.

As avaliações de pozolanicidade dos materiais estudados também variaram de acordo com o método considerado. No ensaio Chapelle Modificado, a CCA obteve maior pozolanicidade, seguida pela SA e MC. O VID apresentou reatividade moderada, mas relativamente próxima ao do MC, enquanto que AQ obteve baixo teor de cal fixada. Na análise de TGA em pasta de cimento, o MC possuiu maior teor de cal fixada, seguida pela SA. A CCA apresentou pozolanicidade moderada, enquanto que o VID possuiu baixa pozolanicidade. A AQ novamente apresentou comportamento não pozolânico.

A fim de traçar possíveis explicações para esta diferença, definiu-se o parâmetro $I_{NF} - I_{TGA}$, que representa a diferença entre os teores de cal fixada no ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e na TGA em pasta de cimento (I_{TGA}). Este parâmetro foi correlacionado com os valores de I_{NF} , superfície específica BET e com o teor de estruturas amorfas pela DRX de cada material (Figura 5.11 até Figura 5.13).

A Figura 5.11 mostra a correlação entre a diferença $I_{NF} - I_{TGA}$ e o teor de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}). Nota-se que o material mais pozolânico no ensaio Chapelle Modificado, a CCA, foi o que apresentou maior diferença $I_{NF} - I_{TGA}$. Considerando os três materiais com maior índice de pozolanicidade (CCA, SA e MC), a diferença $I_{NF} - I_{TGA}$ aumentou conforme o valor de I_{NF} também aumentou. Da mesma forma, entre os materiais com menor reatividade (VID e AQ), esta diferença aumentou em função de I_{NF} .

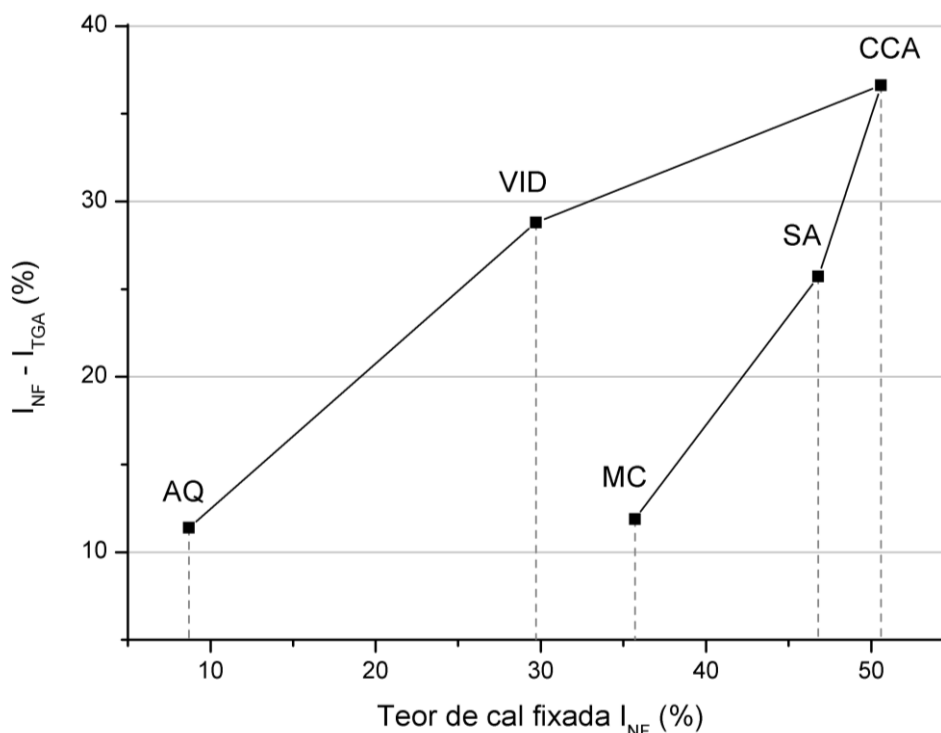


Figura 5.11 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{NF} - I_{TGA}$, em função do teor I_{NF} do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Nota: as linhas são apenas guias para observação.

Esta correlação entre Chapelle Modificado e TGA pode ser explicada, ao menos em parte, pelas diferenças no valor de superfície específica dos materiais, conforme sugere a Figura 5.12. O aumento de superfície específica entre a AQ, VID e CCA implicou tanto em aumento de pozolanicidade quanto da diferença $I_{NF} - I_{TGA}$. Porém, o subsequente aumento de superfície específica entre a CCA, SA e MC está relacionado a uma redução de I_{NF} e $I_{NF} - I_{TGA}$. Isto sugere que, em um primeiro momento, o acréscimo de superfície específica aliado às condições severas do ensaio Chapelle Modificado favorecem as reações pozolânicas e o consequente aumento de I_{NF} . No entanto, após um valor “ótimo”, o aumento de superfície específica do material poderia provocar a aglomeração das finas partículas em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que subestimaria a sua atividade pozolânica (subitens 5.1.2 e 5.2.1). Ou seja, as condições severas e mais propícias para reação no ensaio Chapelle poderiam tornar mais evidente o efeito da aglomeração de partículas, propiciando uma redução do índice de pozolanicidade para materiais com superfície específica BET acima de um valor “ótimo”.

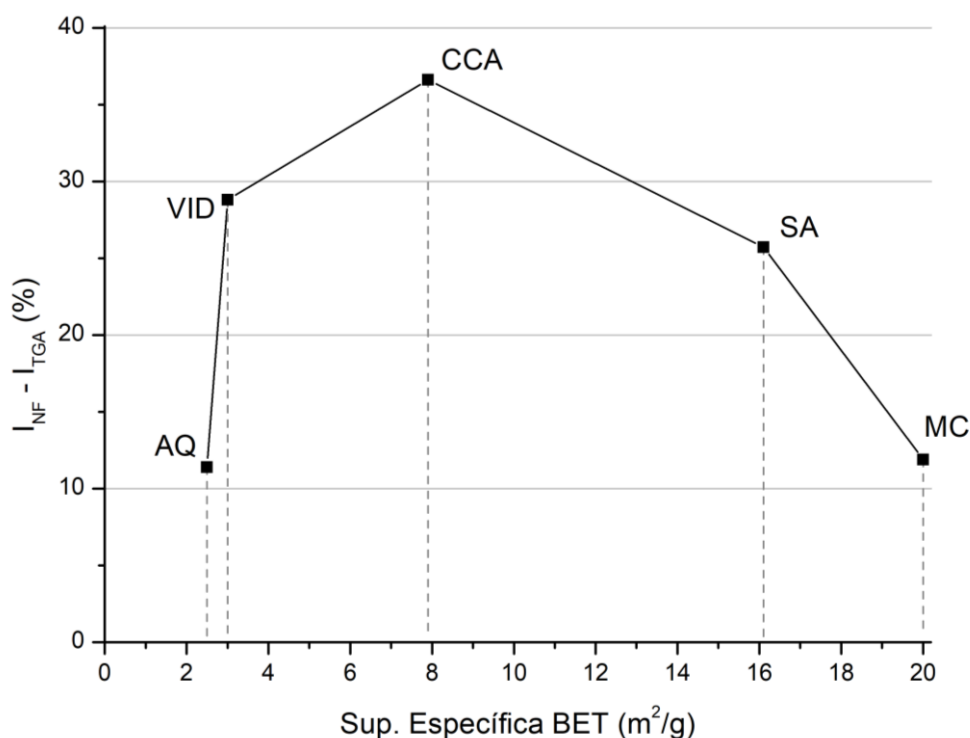


Figura 5.12 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{NF} - I_{TGA}$, em função da superfície específica BET do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Nota: as linhas são apenas guias para observação.

Por outro lado, na análise de TGA, as pastas de cimento são previamente curadas sob condições menos severas de exposição ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mas com tempo prolongado de cura por imersão em água (28 dias). Estas condições menos severas poderiam atenuar os efeitos de aglomeração de partículas, de maneira que o aumento de superfície específica acima do “valor ótimo do ensaio Chapelle” ainda implicasse em maior área de contato entre material e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas. Desta forma, o teor de cal fixada pelo material aumentaria em função da sua superfície específica. Isto poderia explicar porque o MC e a SA obtiveram maior pozolanicidade do que a CCA na análise de TGA, porém menor atividade pozolânica no ensaio Chapelle Modificado.

Conforme a Figura 5.13, as variações no teor de sílica + alumina amorfa pela DRX parecem ter menor influência no parâmetro $I_{NF} - I_{TGA}$. O valor de sílica + alumina amorfa foi calculado pela multiplicação dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 da composição química (Tabela 5.1) com o teor de fase amorfa estimado no refinamento de Rietveld (Tabela 5.5). O aumento de sílica + alumina amorfa entre a AQ e o MC não representou variação significativa de $I_{NF} - I_{TGA}$. Da mesma forma, SA e CCA possuem

teores similares de estruturas amorfas, mas com parâmetros $I_{NF} - I_{TGA}$ muito diferentes. Isto sugere que a superfície específica foi o parâmetro que mais influenciou na reatividade do metacaulim e MATSIL nas pastas de cimento, o que poderia explicar a diferença dos resultados obtidos entre a análise de TGA e o ensaio Chapelle Modificado.

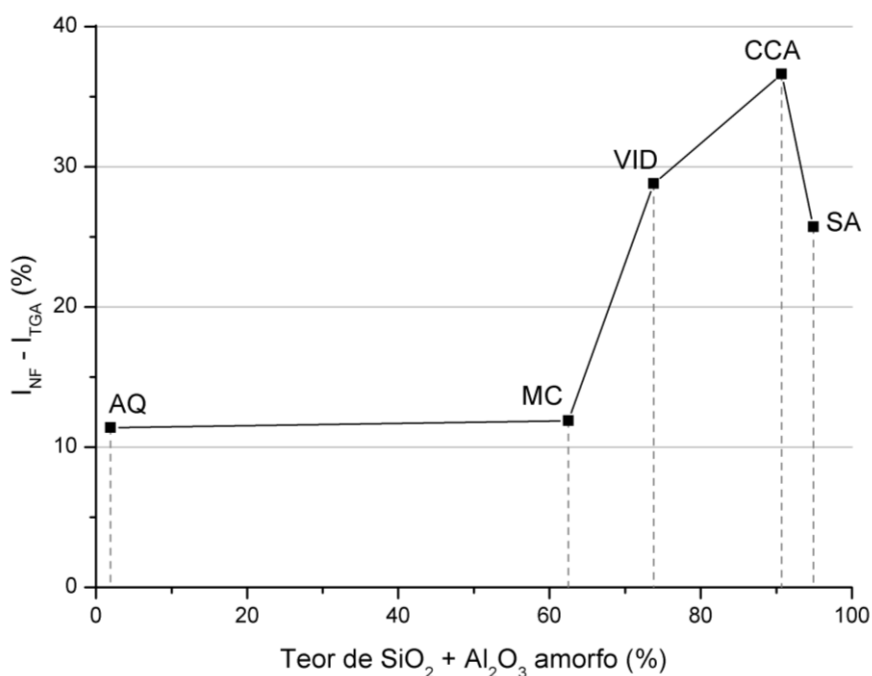


Figura 5.13 – Diferença entre os teores de cal fixada do ensaio Chapelle Modificado (I_{NF}) e da TGA (I_{TGA}), indicada como $I_{NF} - I_{TGA}$, em função do teor de sílica + alumina amorfa do metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza de casca de arroz (CCA), vidro soda-cal âmbar (VID) e areia quartzosa fina (AQ). Nota: as linhas são apenas guias para observação.

5.3. Análise da Geopolimerização

Este item apresenta a análise da geopolimerização de precursores formados por metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15). Estes materiais foram escolhidos para a formação dos precursores porque envolvem as três faixas de classificação de pozolanidades discutidas nos subitens 5.2.1 e 5.2.2 (pozolanidades alta, moderada e baixa/nula). A sílica ativa não foi escolhida porque atuou como agente causador de poros durante a confecção dos geopolímeros, conforme indicado no subitem 4.2.3. A fim de evitar outra variável de análise no estudo da geopolimerização, optou-se pela cinza de casca de arroz ao invés da sílica ativa. Neste item, são discutidos os valores de resistência à compressão (subitem 5.3.1) e análises de DRX (5.3.2) e FTIR (5.3.3). As estruturas do metacaulim e do geopolímero MC-100 foram analisadas usando TEM e ED (5.3.4).

5.3.1. Resistência à compressão

A Figura 5.14 exibe os valores de resistência mecânica à compressão dos geopolímeros MC-100, CCA-15 e AQ-15 com 1, 7 e 28 dias de cura em temperatura ambiente. O desempenho mecânico dos geopolímeros foi pouco influenciado pelos teores de CCA e AQ acrescidos ao metacaulim.

No primeiro dia de cura, os valores médios de resistência à compressão atingiram a faixa de 23 – 25 MPa, indicando uma alta resistência mecânica inicial (DEFÁVERI *et al.*, 2019; GAO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017). Entre 1 e 7 dias de cura, houve um aumento considerável da resistência média para valores entre 48 – 51 MPa. As reações de geopolimerização continuam após o primeiro dia e a microestrutura se torna mais densa com a idade de cura, o que explicaria este acréscimo significativo de resistência à compressão (DUXSON *et al.*, 2005; HWANG; HUYNH, 2015). Entre 7 e 28 dias, porém, há uma tendência de estabilização da resistência em torno de 52 – 56 MPa, comportamento típico de geopolímeros confeccionados pelo processo *two part mix* (GAO *et al.*, 2014; SILVA, 2019; ZHANG *et al.*, 2012).

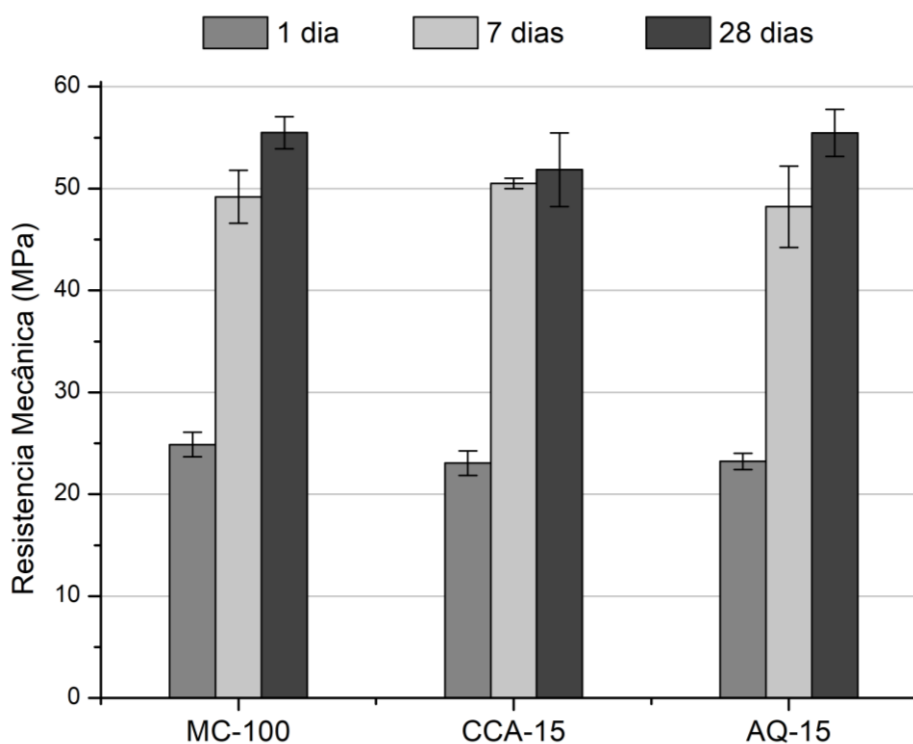


Figura 5.14 – Resistência a compressão com 1, 7 e 28 dias de cura em temperatura ambiente de geopolímeros confeccionados a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15).

Estes valores sugerem que a variação de pozolanicidade dos materiais usados nos precursores pouco influenciou na geopolimerização. Isto pode ser explicado, em primeiro, pela reatividade dos oligômeros de sílica oriundos da solução de silicato de sódio (DUXSON *et al.*, 2005; PENG *et al.*, 2014). Considerando que o silicato de sódio também atua como fonte complementar de sílica, a sua elevada reatividade pode ter sido determinante para a geopolimerização das misturas e a obtenção de amostras com alta resistência mecânica inicial (DUXSON *et al.*, 2005; GHARZOUNI *et al.*, 2015; WAN *et al.*, 2017). A composição das misturas de geopolímeros (Tabela 4.4) possui relação em massa de precursor sólido/ativador alcalino líquido de apenas 0,75 – 0,88. Esta formulação se mostrou eficiente para a confecção de amostras com bom desempenho mecânico, contudo, o elevado teor de silicato de sódio comercial utilizado nas misturas pode ter mitigado o efeito da pozolanicidade do metacaulim e MATSIL na geopolimerização (GHARZOUNI *et al.*, 2015).

Além disto, o desempenho mecânico da amostra AQ-15 indica que as partículas de quartzo, apesar de não ter atividade pozolânica (item 5.2), podem atuar como material

fíler nos geopolímeros. As finas partículas de quartzo poderiam preencher os poros da microestrutura da pasta geopolimérica, tornando-a mais densa e com resistência satisfatória à compressão (DEFÁVERI *et al.*, 2019; MELO *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2016). Ademais, extrapolando o conceito de efeito fíler em compostos cimentícios (subitem 3.1.2), as partículas de quartzo também poderiam atuar na diluição das partículas de metacaulim ou como ponto de nucleação para a formação das estruturas ligantes dos geopolímeros. Assim, a diluição do metacaulim no precursor de AQ-15 pode ter sido compensada pela presença de micropartículas com efeito fíler, sem prejuízos ao desempenho mecânico do geopolímero.

Analogamente, o efeito fíler das partículas da CCA também pode ter contribuído para a resistência à compressão da amostra CCA-15. Este comportamento seria similar ao verificado em pastas de cimento com materiais pozolânicos, em que as partículas de pozolanas atuam tanto com o efeito fíler quanto com atividade pozolânica (subitem 5.2.2) (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; SHUI *et al.*, 2010). No caso dos geopolímeros, porém, a elevada reatividade do silicato de sódio parece ter neutralizado a influência da reatividade da CCA e da AQ (GHARZOUNI *et al.*, 2015). Desta forma, o efeito fíler destes dois materiais seria o mecanismo preponderante para o aumento da densidade da microestrutura, propiciando resistência mecânica similar ao geopolímero a base de metacaulim (DUAN *et al.*, 2016b; MELO *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2016).

5.3.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.15 mostra os espectros de DRX do metacaulim e do geopolímero MC-100 com 28 dias de cura. Ambos espectros são típicos de materiais com estruturas sem ordenamento de longo alcance (HWANG; HUYNH, 2015; NOVAIS *et al.*, 2018). O deslocamento do halo difuso centrado em $24 - 27^\circ 2\theta$ no espectro do MC para $29^\circ 2\theta$ no MC-100 é uma característica da geopolimerização (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; LIZCANO *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2012). Isto pode ser atribuído à reorganização das folhas de sílica e alumina do MC em uma longa rede de sílica e alumina tetraédricas que formam a estrutura ligante do geopolímero (AUTEF *et al.*, 2013b; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Assim, o comportamento mecânico dos

geopolímeros (subitem 5.3.1) está relacionado à formação desta estrutura detectada na análise de DRX.

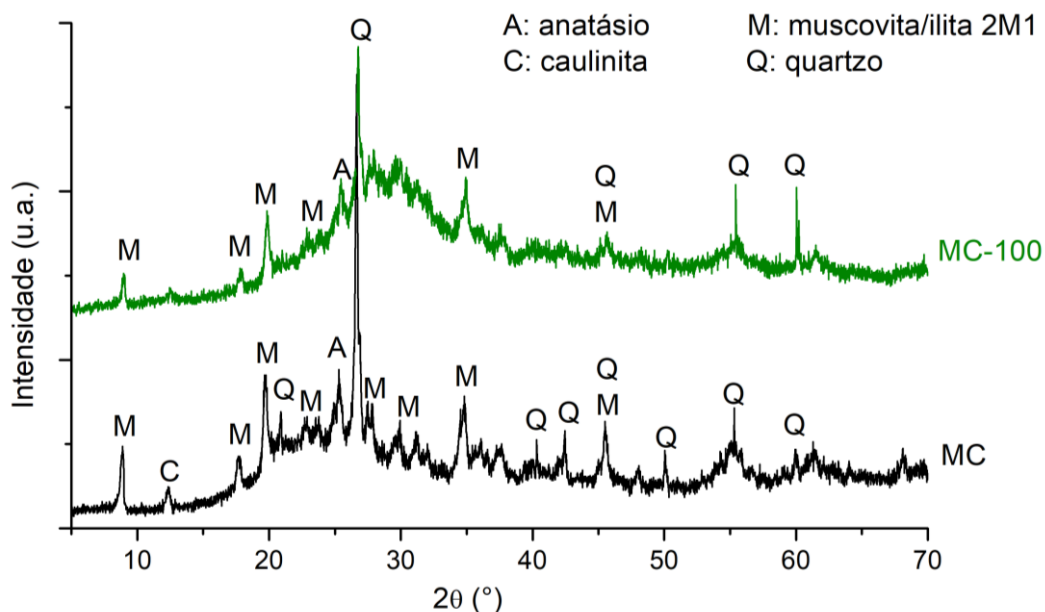


Figura 5.15 – Espectros de difração de raios X do metacaulim (MC) e do geopolímero a base de metacaulim (MC-100) com 28 dias de cura.

As impurezas cristalinas oriundas do metacaulim (caulinita não calcinada, quartzo, muscovita/ilita 2M1 e anatásio) foram detectadas nos geopolímeros. Nota-se, porém, a menor intensidade dos picos principais de muscovita/ilita 2M1 ($8,8^\circ 2\theta$) e quartzo ($26,6^\circ 2\theta$) nas amostras de geopolímero, o que será discutido adiante (Tabela 5.9).

A Figura 5.16 compara os espectros de DRX de MC-100, AQ-15 e CCA-15. As três amostras apresentaram halos difusos similares centrados em $29^\circ 2\theta$. Assim, o uso de AQ e CCA pouco alterou as características da DRX dos geopolímeros. Isto indica que o deslocamento do halo difuso característico da geopolymerização é pouco sensível às mudanças de composição química do precursor e do ativador alcalino (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

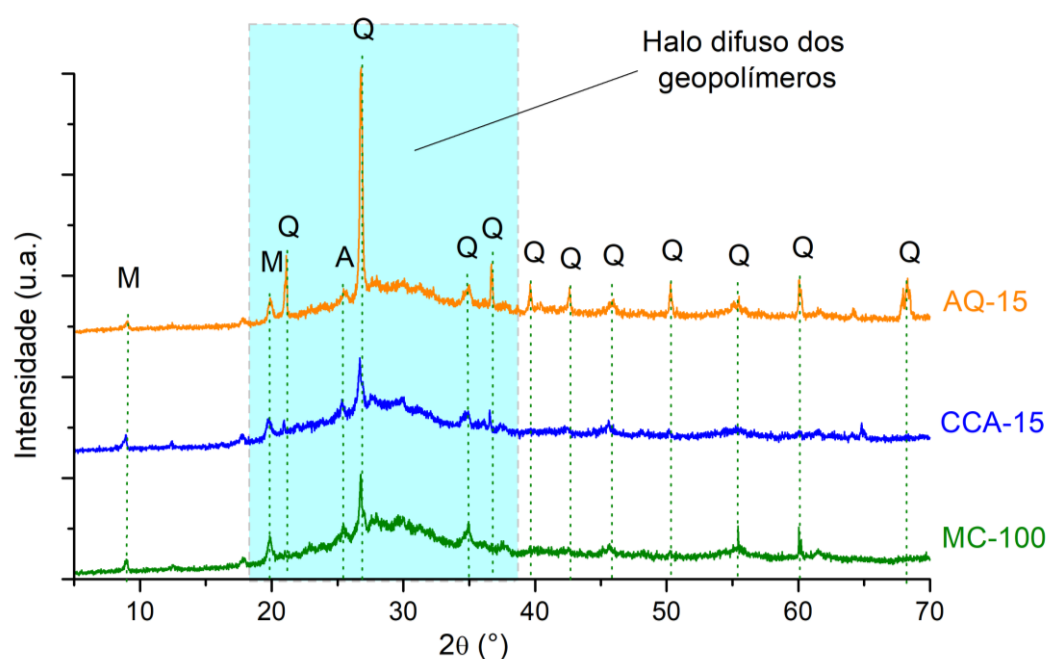


Figura 5.16 – Espectros de difração de raios X dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15).

A Tabela 5.9 mostra o teor de estruturas amorfas pela DRX (W_{α}) e de fases cristalinas do MC e geopolímeros, estimados por meio de refinamento de Rietveld. Os parâmetros de covariância e as curvas obtidas pelo refinamento no GSAS-II estão indicados no Apêndice B.

Tabela 5.9 – Teores de fases cristalinas e amorfas pela DRX dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15) em comparação ao metacaulim (MC).

Fases (%)	MC	MC-100	CCA-15	AQ-15
Amorfa pela DRX (W_{α})	70	90	91	78
Muscovita 2M1/ ilita 2M1	15	5	3	4
Caulinita	4	1	1	1
Quartzo	9	3	4	16
Anatásio	2	1	1	1

O teor de estruturas amorfas aumentou de 70% para 90% entre o MC e o geopolímero MC-100. Isto pode ser atribuído à formação de novas estruturas ligantes pela ativação alcalina, conforme discutido previamente. Ademais, é possível que as fases cristalinas do MC reagiram parcialmente no meio alcalino, o que explicaria a redução nos teores

de quartzo, muscovita e caulinita no MC-100 (AUTEF *et al.*, 2013b; KOLOUŠEK *et al.*, 2007). Contudo, a presença de ativador alcalino ou de estruturas amorfas não reagidas do MC também poderiam diluir as fases cristalinas na amostra de geopolímero, contribuindo para um aumento em W_{α} . Assim, este valor de W_{α} também pode ser devido a outros fatores além da formação das estruturas ligantes pela geopolimerização, o que torna necessário o uso de outros métodos para tentar distinguir a formação de N-A-S-H gel (STETSKO *et al.*, 2017; SUN; VOLLPRACHT, 2018).

No caso da AQ-15, o menor W_{α} pode ser atribuído ao maior teor de quartzo usado no precursor. Assim, é possível que o geopolímero AQ-15 possua menor teor de estruturas ligantes (como o N-A-S-H gel) em relação às amostras MC-100 e CCA-15. Considerando que as três amostras apresentaram resistência mecânica similar (subitem 5.3.1), o efeito fíler das partículas de quartzo parece ter sido importante para o desempenho mecânico da AQ-15, conforme discutido.

O teor W_{α} da CCA-15 foi similar ao de MC-100. Isto poderia indicar que ambas amostras contêm teores similares de estruturas ligantes. A dissolução da sílica reativa da CCA pela ativação alcalina poderia contribuir para a formação de estruturas geopoliméricas com maior teor de ligações Si-O-Si (ver subitem 5.3.3). Contudo, partículas amorfas não reagidas da CCA também podem ter contribuído para W_{α} (SUN; VOLLPRACHT, 2018). Assim, a CCA poderia contribuir tanto na formação de N-A-S-H gel quanto no efeito fíler. Estudos mais aprofundados devem ser feitos para melhor distinguir o efeito deste material na formação de geopolímeros.

5.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Neste estudo, houve dificuldade em se remover a água fisicamente combinada nas amostras. A interação entre a umidade das amostras e o KBr resultou em espectros de FTIR com bandas espúrias na faixa de 3900 – 3000 cm^{-1} e 2100 – 1650 cm^{-1} (BARBOSA, 2007). Como exemplo, a Figura 5.17 mostra os espectros de FTIR do geopolímero MC-100 e do metacaulim. Além disto, detectou-se outra banda espúria

na faixa de 2390 – 2310 cm^{-1} , provocada pela presença de CO_2 no porta amostra do espectrômetro (BARBOSA, 2007).

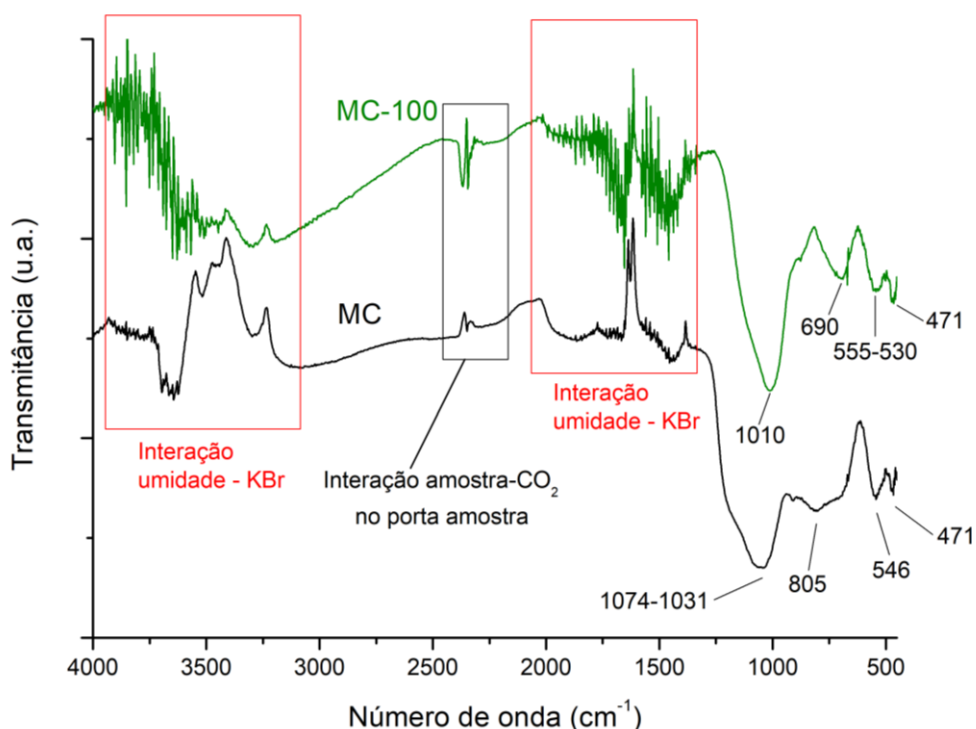


Figura 5.17 – Espectros de FTIR do metacaulim (MC) e geopolímero a base de metacaulim (MC-100) mostrando as bandas espúrias formadas devido à interação entre a umidade da amostra e o KBr e à presença de CO_2 no porta amostra.

Por causa destes ruídos, bandas típicas de caulinita não-desidroxilada em metacaulim (na faixa de 3620 – 3700 cm^{-1}) e de carbonatação das amostras de geopolímero em torno de 1400 cm^{-1} (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; WAN *et al.*, 2017) não puderam ser observadas. Entretanto, as principais bandas de interesse deste estudo, que se concentram abaixo de 1100 cm^{-1} (CATAURO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013), aparentemente sofreram pouca influência das bandas espúrias. Isto possibilitou o uso dos espectros para analisar os geopolímeros produzidos.

A Figura 5.18 exibe os espectros de FTIR do MC, CCA e AQ usados nos precursores. A fim de facilitar a visualização das bandas de interesse, apenas a região do espectro abaixo de 1400 cm^{-1} é indicada. A Tabela 5.10 resume as bandas principais detectadas e as análises obtidas nesses espectros.

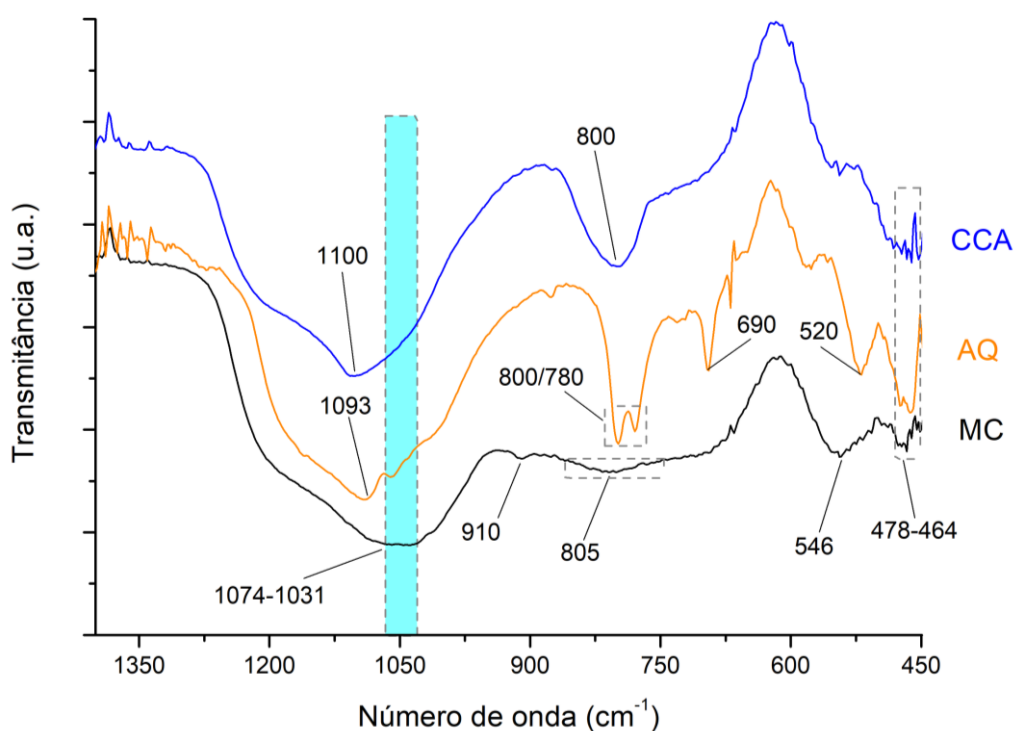


Figura 5.18 – Espectros de FTIR do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ).

Os três materiais apresentaram uma banda larga centrada em valores relativamente próximos: 1100 cm^{-1} na CCA, 1093 cm^{-1} na AQ e na faixa de $1074 - 1031\text{ cm}^{-1}$ no MC. Estas bandas são relacionadas às vibrações assimétricas de estiramento das ligações químicas Si-O-T (T = Si ou Al) (CATAURO *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2017). Em geral, maiores concentrações de Al e de ligações Si-O-Al nestas estruturas reduzem o número de onda destas bandas (ZHANG *et al.*, 2017, 2013). Desta forma, a presença de metacaulinita, caulinita e muscovita tende a deslocar a banda do MC para menores números de onda em relação aos MATSIL.

Outra banda em comum nestes materiais está localizada em $478 - 464\text{ cm}^{-1}$ e é resultado de dobramentos das ligações T-O formadas na sílica tetraédrica (ZHANG *et al.*, 2013). Sinais emitidos pela deformação Si-O-Si dos tetraedros de sílica tendem a ser predominantes nesta banda (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018).

Tabela 5.10 – Bandas principais detectadas nos espectros de FTIR do metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ).

Número de onda (cm ⁻¹)			Significado da banda	Referência
MC	CCA	AQ		
1074 -1031	1100	1093	Vibrações assimétricas de estiramento Si-O-T (T = Al ou Si). Bandas com menores números de onda no MC indicam maior teor de ligações Si-O-Al.	Zhang <i>et al.</i> (2013)
910			Vibrações de estiramento de ligações Al(VI)-OH, típicas de caulinita não calcinada	Catauro <i>et al.</i> (2017)
805			Vibrações de Al(IV)-O ou Al(V)-O típica de metacaulim, indicando que houve calcinação do caulim original	Catauro <i>et al.</i> (2017)
	800	800	Estiramento simétrico de ligações Si-O em SiO ₄ tetraédrico. Esta banda é usada para definir diferentes tipos de sílica.	Naskar <i>et al.</i> (2012) Beddiaf <i>et al.</i> (2015)
		780	Estiramento assimétrico Si-O típico de quartzo. A presença conjunta das bandas 800 e 780 cm ⁻¹ é característica de α-quartzo	Beddiaf <i>et al.</i> (2015)
		690	Vibrações de Si-O-M, em que M pode ser Al, Mg ou Fe, sendo o Fe mais provável	Beddiaf <i>et al.</i> (2015)
546			Bandas de deformação Si-O-Al que podem estar relacionadas às folhas tetraédricas e octaédricas típicas de caulinita ou muscovita.	Danner <i>et al.</i> (2018)
		520	Vibração Si-O-Al que pode ser encontrada em impurezas do quartzo	Beddiaf <i>et al.</i> (2015)
	478 - 464		Dobramento de ligações T-O (T = Al ou Si) em TO ₄ tetraédricos. Também pode ser atribuída às ligações Si-O-Si em folhas tetraédricas	Zhang <i>et al.</i> (2013) Danner <i>et al.</i> (2018)

No MC, uma banda discreta em 910 cm⁻¹ pode ser associada à presença de Al octaédrica típica de caulinita não desidroxilada (CATAURO *et al.*, 2017). A banda em 546 cm⁻¹ também pode ser atribuída às camadas de sílica tetraédrica e alumina octaédrica típicas de caulinita ou muscovita (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018). Ao mesmo tempo, a banda de baixa intensidade, mas com ampla largura, centrada em 805 cm⁻¹, indica a formação de estruturas desordenadas contendo Al tetraédrica características da metacaulinita (CATAURO *et al.*, 2017). Estas estruturas podem ser

relacionadas ao halo difuso observado na DRX do metacaulim e à consequente pozolanicidade deste material.

O espectro da AQ apresenta duas bandas com picos bem definidos em 800 cm^{-1} e 780 cm^{-1} . Estas bandas podem ser associadas ao estiramento de ligações Si-O típicas de cristais de quartzo (BEDDIAF; CHIH; LEGHRIEB, 2015; HWANG; HUYNH, 2015). Na CCA, há apenas uma banda larga centrada em 800 cm^{-1} (NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2012). Outras duas bandas detectadas na AQ, em 690 cm^{-1} e 520 cm^{-1} , parecem ser associadas às ligações Si-O-Al e outras impurezas contendo Mg ou Fe que poderiam estar presentes na estrutura do quartzo (BEDDIAF; CHIH; LEGHRIEB, 2015). Estas impurezas não foram detectadas no MC e CCA.

A Figura 5.19 mostra os espectros de FTIR dos geopolímeros MC-100, CCA-15 e AQ-15 com 28 dias de cura em comparação ao espectro do MC. As principais mudanças de bandas observadas entre os geopolímeros e o MC são resumidas na Tabela 5.11. As três amostras de geopolímero apresentaram espectros semelhantes, indicando que a composição do precursor pouco influenciou nas características dos espectros de FTIR.

Dois mudanças de bandas típicas da geopolimerização foram destacadas na Figura 5.19. Em primeiro, a banda centrada em $1074 - 1031\text{ cm}^{-1}$ no MC foi deslocada para um menor número de onda em $1015 - 1010\text{ cm}^{-1}$ após a ativação alcalina. Esta mudança é resultado da dissolução da metacaulinita e aumento do teor de ligações Si-O-Al característico da geopolimerização (WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013). O número de onda desta banda tende a reduzir na medida em que se aumenta o teor de Al incorporado nessas ligações, conforme mencionado previamente.

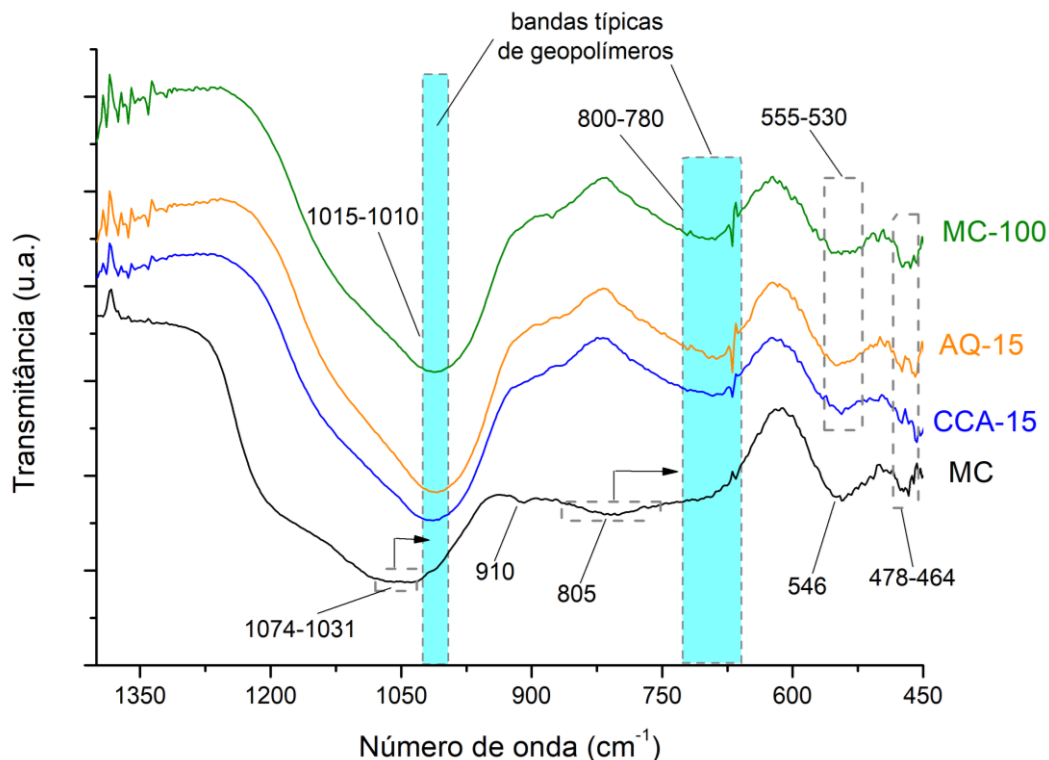


Figura 5.19 – Espectros de FTIR dos geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com 15% de substituição por cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa fina (AQ-15) com 28 dias de cura em comparação ao espectro do metacaulim (MC).

Tabela 5.11 – Principais mudanças de bandas detectadas nos espectros de FTIR dos geopolímeros em relação ao metacaulim (MC).

Número de onda (cm ⁻¹)		Significado da mudança da banda	Referência
MC	Geopolímeros		
1074-1031	1015-1010	Formação de ligações Si-O-Al devido à geopolymerização (incorporação de Al nas ligações Si-O-Si diminui o número de onda)	Zhang <i>et al.</i> (2013); Catauro <i>et al.</i> (2017)
805	---	Substituição de poliedros contendo Al(IV) ou Al(V) do metacaulim por ligações Si-O-Al(IV) do geopolímero	Catauro <i>et al.</i> (2017); Pereira <i>et al.</i> (2019); Zhang <i>et al.</i> (2013)
---	800-780 555-530		
546	---	Poderia indicar consumo de caulinita residual pela geopolymerização	Zhang <i>et al.</i> (2012)
	478-464	Dobramento de ligações T-O (T = Al ou Si) em tetraédricos TO ₄ . Também pode ser atribuída à bandas de deformação Si-O-Si em folhas tetraédricas	Zhang <i>et al.</i> (2013); Danner <i>et al.</i> (2018)

O centro desta banda na CCA-15 possui um número de onda levemente maior (1015 cm^{-1}), sugerindo um possível aumento da concentração de ligações Si-O-Si na estrutura ligante devido à diluição da sílica reativa da CCA (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). O aumento do teor de ligações Si-O-Si tende a favorecer a resistência à compressão dos geopolímeros (WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Contudo, a resistência mecânica da CCA-15 foi similar ao do MC-100 e AQ-15 (subitem 5.3.1). Isto poderia ser outro indício de que o efeito filer das finas partículas de AQ e CCA foram preponderantes para o desempenho mecânico dos geopolímeros estudados.

A segunda mudança nos espectros devido à ativação alcalina é a formação da banda centrada em $800 - 780\text{ cm}^{-1}$ nos geopolímeros ao custo do desaparecimento da larga banda em 805 cm^{-1} do MC. Isto indica que as estruturas desordenadas de alumina com números de coordenação IV e V do MC são convertidas pela ativação alcalina em ligações Si-O-Al contendo Al tetraédrico (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013). A formação da banda em $555 - 530\text{ cm}^{-1}$ também é associada à reorganização de sílica e alumina do precursor em longas cadeias típicas de geopolimerização (CATAURO *et al.*, 2017; PEREIRA; VASCONCELOS; VASCONCELOS, 2019).

As bandas localizadas em $478 - 464\text{ cm}^{-1}$ são observadas tanto nos geopolímeros quanto no MC. Considerando que este sinal é devido, sobretudo, à excitação das ligações Si-O de sílica tetraédrica, tanto as estruturas do MC quanto as dos geopolímeros podem contribuir para esta banda (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018; ZHANG *et al.*, 2013).

As bandas características de quartzo não foram detectadas na amostra AQ-15. Isto poderia indicar um consumo parcial do quartzo pela ativação alcalina (subitem 5.3.2) ou apenas um efeito de diluição das partículas de quartzo na mistura, uma vez que se utiliza apenas miligramas de amostra diluída em KBr (subitem 4.2.4). Analogamente, a ausência das bandas típicas de caulinita não calcinada nos geopolímeros poderia indicar um consumo parcial de caulinita pela ativação alcalina (ZHANG *et al.*, 2012).

5.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A Figura 5.20 mostra imagens de TEM do metacaulim. As imagens foram geradas por contraste de massa-espessura para regiões amorfas e por difração nas regiões cristalinas.

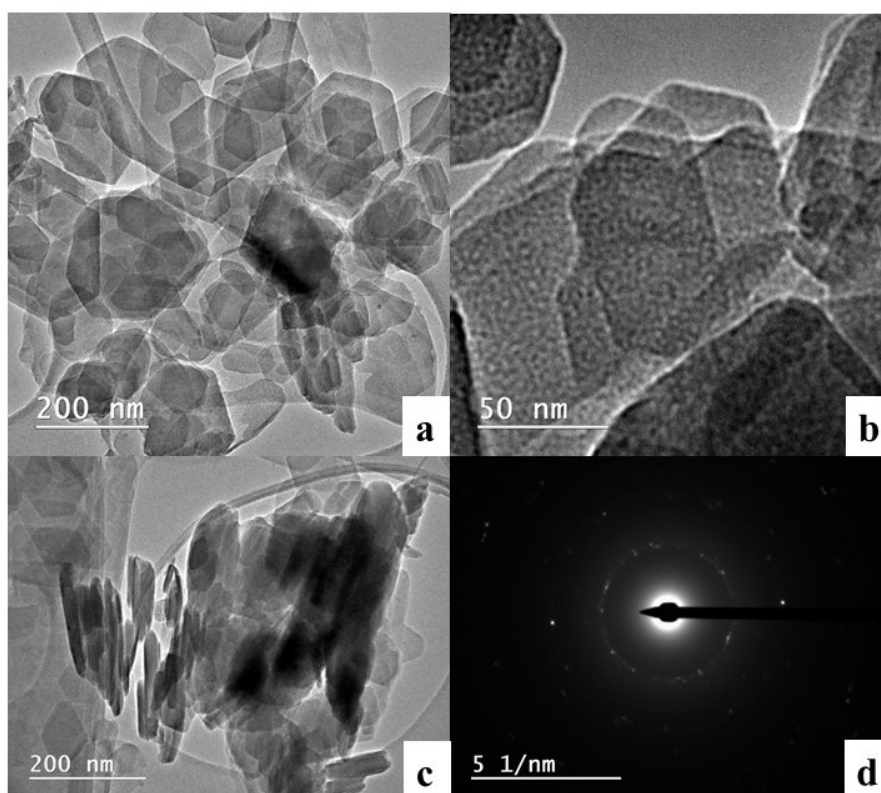


Figura 5.20 – (a, b, c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de diferentes estruturas do metacaulim e (d) padrão de difração de elétrons de uma área selecionada em (c).

A Figura 5.20a mostra a presença de partículas hexagonais e partículas quase hexagonais com arestas arredondadas e irregulares, típicas de caulinita não desidroxilada e metacaulinita, respectivamente (APARICIO *et al.*, 2009; BERGAYA *et al.*, 1996; TIRONI *et al.*, 2017). Esta leve semelhança de morfologias das duas fases sugere que a metacaulinita preserva parcialmente a estrutura cristalina da caulinita original (BERGAYA *et al.*, 1996; TIRONI *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012). A Figura 5.20b detalha as partículas lamelares com arestas regulares ou irregulares típicas de caulinita e metacaulinita. Partículas de muscovita também possuem morfologia lamelar e podem estar presentes nessas figuras (AUTEF *et al.*, 2013b).

A Figura 5.20c sugere a presença de partículas com morfologia de bastões que poderiam ser associadas à haloisita (MELO *et al.*, 2017; TIRONI *et al.*, 2017). Haloisita pode ser considerada um polimorfo da caulinita, pois possuem mesma composição química e estrutura atômicas, porém, as camadas de aluminossilicatos da haloisita tendem a possuir maior espaçamento devido à presença de água adsorvida (KOGURE, 2016). Contudo, no metacaulim produzido por calcinação, os picos de haloisita não calcinada na DRX podem se tornar similares ao de caulinita residual, o que dificulta a distinção destas duas fases usando a DRX (MELO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012). Isto explicaria porque picos de haloisita não foram detectados no espectro de DRX do metacaulim (subitem 5.1.3).

Contudo, esse aglomerado de partículas da Figura 5.20c também poderia ser formado por partículas lamelares similares aos da Figura 5.20a, mas com orientação diferente em relação ao feixe de elétrons incidente. Ou seja, partículas lamelares cuja face de menor espessura esteja na posição normal ao feixe de elétrons poderiam ser confundidas e erroneamente interpretadas como partículas com formato de bastão.

A análise do padrão de difração de elétrons (ED) da Figura 5.20d condiz com esta hipótese. Este padrão indica que estruturas amorfas e cristalinas estão presentes na área selecionada da Figura 5.20c. Os spots detectados neste padrão ED foram indexados como caulinita e muscovita 2M1. Os anéis difusos podem ser relacionados à presença de metacaulinita, da mesma forma que o halo difuso observado no espectro de DRX (BERGAYA *et al.*, 1996; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012).

Assim, as imagens de TEM indicam que, por um lado, a metacaulinita possui morfologia levemente similar ao da caulinita original. Por outro lado, as análises de ED e DRX confirmam que, apesar dessa similaridade, há um elevado grau de desordem das estruturas de metacaulinita. Isto tem sido diretamente relacionado com a pozolanicidade do metacaulim (item 5.2) e sua reatividade na formação de geopolímeros (TIRONI *et al.*, 2017; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012).

A Figura 5.21 mostra o ordenamento de curto alcance da metacaulinita e caulinita não calcinada presentes no metacaulim. A Figura 5.21a destaca uma partícula hexagonal típica de caulinita. A Figura 5.21b é uma imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) dessa partícula em (a).

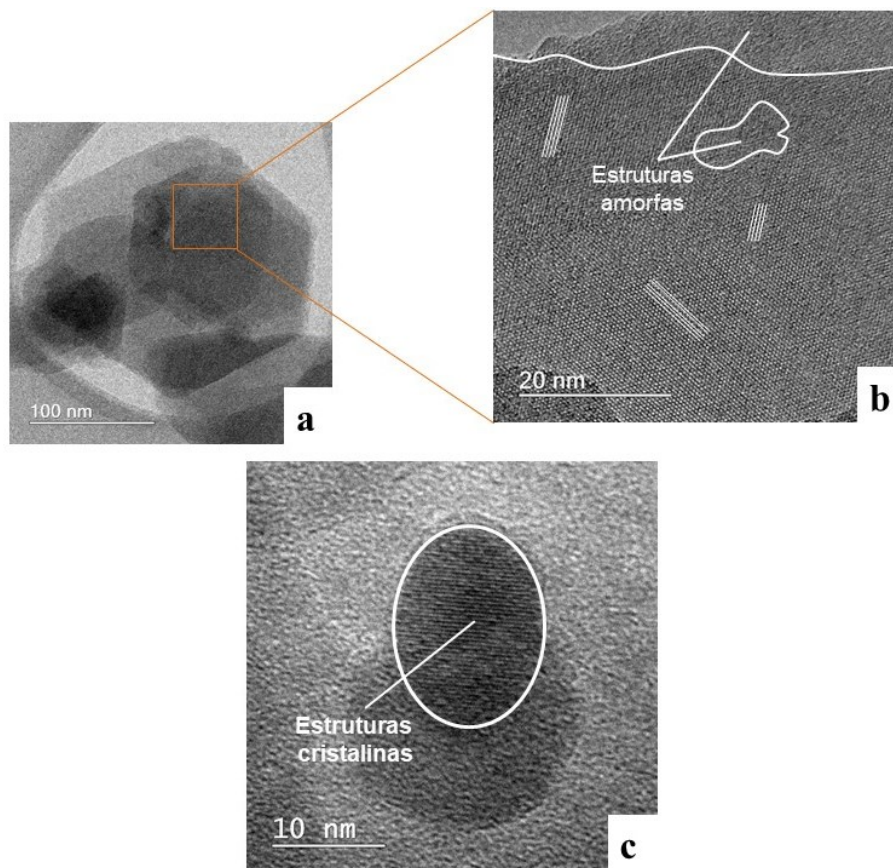


Figura 5.21 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula hexagonal de caulinita e (b, c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando estruturas ordenadas em curto alcance e não ordenadas.

Nota-se a presença de estruturas ordenadas em diferentes orientações, que podem ser atribuídas ao empilhamento repetitivo de folhas de sílica tetraédrica e alumina octaédricas da caulinita (KOGURE; INOUE, 2005). Também, estruturas sem ordenamento detectável são observadas. Estas estruturas podem ser devido à formação metacaulinita pela calcinação (BERGAYA *et al.*, 1996). Outra possibilidade seria a presença de regiões contendo padrão repetitivo, mas que estariam além da profundidade de foco do microscópio e que, portanto, não seriam detectadas pela análise de HRTEM.

A coexistência de estruturas com ordenamento cristalino e não ordenadas também é verificada na Figura 5.21c. Isto indica que partículas de metacaulinita podem ser apenas parcialmente desidroxiladas pela calcinação, sendo constituídas por estruturas amorfas e regiões de ordenamento de curto alcance similar ao da caulinita original (BERGAYA *et al.*, 1996; TRUSILEWICZ *et al.*, 2012).

A geopolimerização do metacaulim também foi estudada por meio de análises de TEM e ED na amostra MC-100. A Figura 5.22 mostra duas estruturas distintas formadas pela ativação alcalina. Fases presentes no MC (sobretudo quartzo, muscovita e caulinita) podem ser inertes ou parcialmente consumidos pela ativação alcalina, formando uma estrutura heterogênea indicada na Figura 5.22a. A morfologia desta estrutura tende a ser similar às das fases oriundas do MC (AUTEF *et al.*, 2013b).

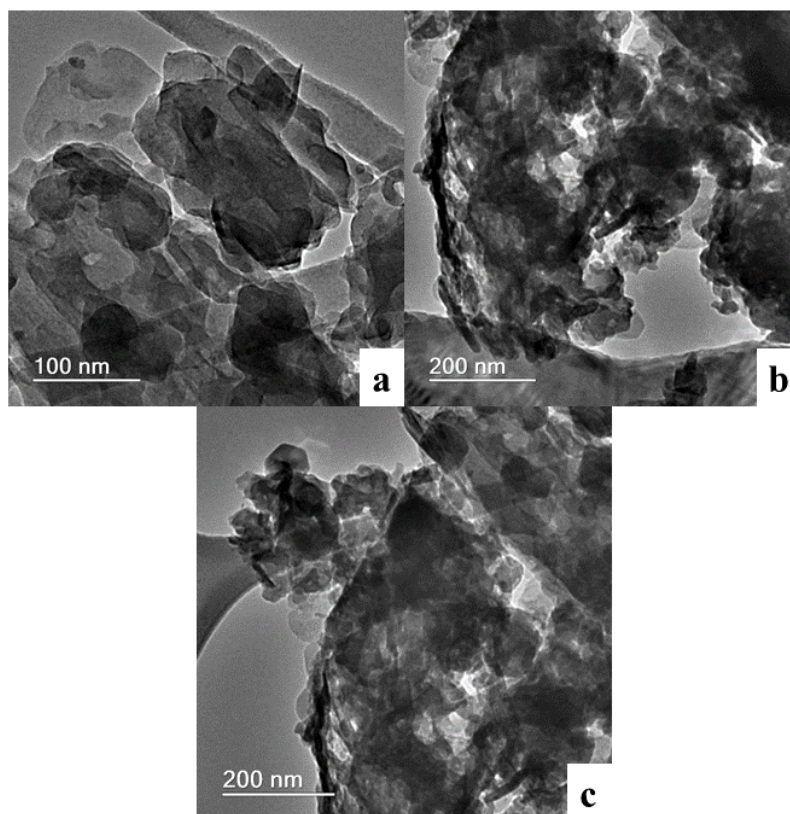


Figura 5.22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de geopolímero a base de metacaulim indicando estruturas (a) ricas em partículas parcialmente reagidas oriundas do metacaulim, (b,c) constituídas por precipitados esféricos e nanoporos característicos do N-A-S-H gel contendo partículas oriundas do metacaulim precursor.

A outra estrutura formada é constituída por precipitados esféricos e nanoporos distribuídos de maneira aleatória (Figura 5.22b,c). Estas estruturas podem ser características da formação de N-A-S-H gel pela ativação alcalina (BELL; SARIN; KRIVEN, 2006; BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Esta microestrutura tende a ser heterogênea, contendo estruturas ligantes que envolvem partículas hexagonais lamelares típicas de caulinita ou muscovita oriundas do MC (AUTEF *et al.*, 2013b).

A Figura 5.23 detalha as estruturas típicas do N-A-S-H gel no geopolímero MC-100. Estas estruturas são particuladas, formadas por precipitados esféricos envolvidos por uma rede de nanoporos de diâmetro na ordem de 10 – 20 nm aleatoriamente distribuídos na estrutura (AUTEF *et al.*, 2013b; BELL; SARIN; KRIVEN, 2006; BELMOKHTAR *et al.*, 2017). A detecção dessas estruturas poderia ser, portanto, um indício de que houve geopolimerização do metacaulim. Partículas oriundas do MC também foram observadas na estrutura do gel.

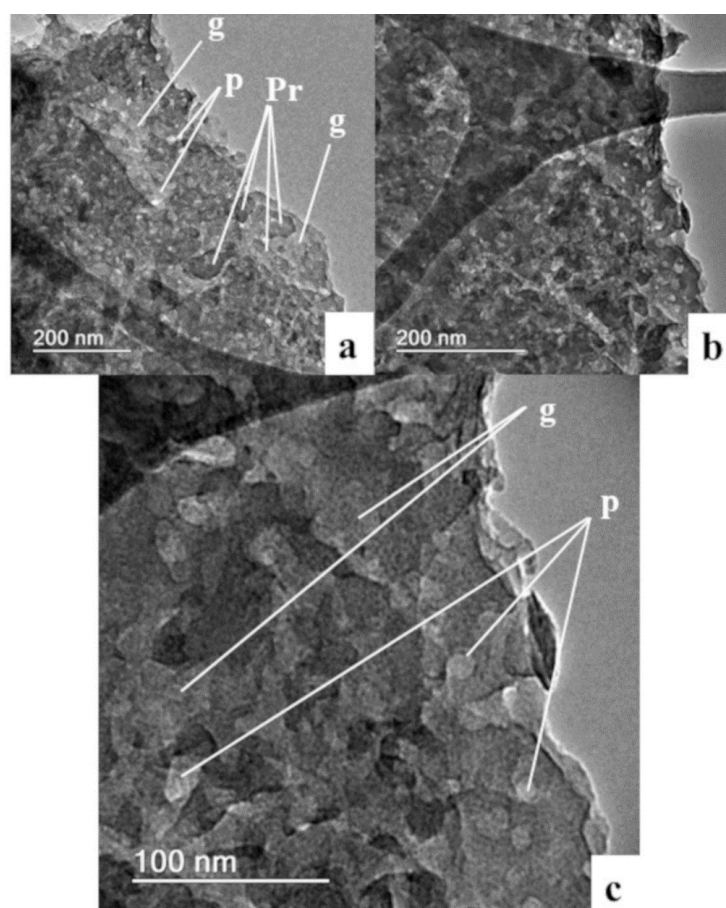


Figura 5.23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de geopolímero a base de metacaulim detalhando a estrutura partículas característica de N-A-S-H gel. Nota: g – estrutura do gel; p – nanoporos aleatoriamente distribuídos no gel; Pr – partículas oriundas do metacaulim e que podem ser envolvidas no gel.

Diferentes explicações têm sido traçadas para a formação dessas estruturas nos geopolímeros. Os precipitados esféricos poderiam ser fases nanocristalinas oriundas do MC que foram inertes ou parcialmente reagidas pela ativação alcalina (KUMAR *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2017). Alguns estudos têm indicado que nanocristais de zeólitas podem ser formadas na estrutura do geopolímero (BELL; SARIN; KRIVEN,

2006; YAN *et al.*, 2012). Ou seja, os geopolímeros poderiam ser constituídos por estruturas com ordenamento de curto alcance similar ao de zeólitas, apesar do halo difuso característico do espectro de DRX (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; YAN *et al.*, 2012).

Um estudo inicial sobre esta última hipótese é apresentado na Figura 5.24. Esta figura mostra uma análise de ED feita em uma área selecionada da amostra MC-100. O padrão de ED contém spots que podem ser atribuídos à difração de diferentes planos de quartzo (indicados em amarelo) e muscovita 2M1 (indicados em azul). A Tabela 5.12 mostra a indexação destes spots e compara as distâncias interplanares calculadas (Equação 4.7) com os picos identificados na análise de DRX (Figura 5.15).

A presença de anéis difusos nesse padrão de ED indica a formação de estruturas amorfas nos geopolímeros (MELO *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2012). Estes anéis poderiam estar relacionadas à formação da estrutura particulada predominante do N-A-S-H gel (Figura 5.23) (AUTEF *et al.*, 2013b; BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Contudo, os spots associados à formação de nanocristais de zeólitas não foram detectados, conforme a Tabela 5.12.

A formação do N-A-S-H gel tem sido indicada como a principal responsável pelas propriedades ligantes e a alta resistência inicial de geopolímeros (GAO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017). Além disto, as estruturas partículas de N-A-S-H indicam que as mudanças observadas nos espectros de DRX e FTIR do geopolímero MC-100 são devidos, de fato, à geopolimerização do metacaulim (AUTEF *et al.*, 2013b; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

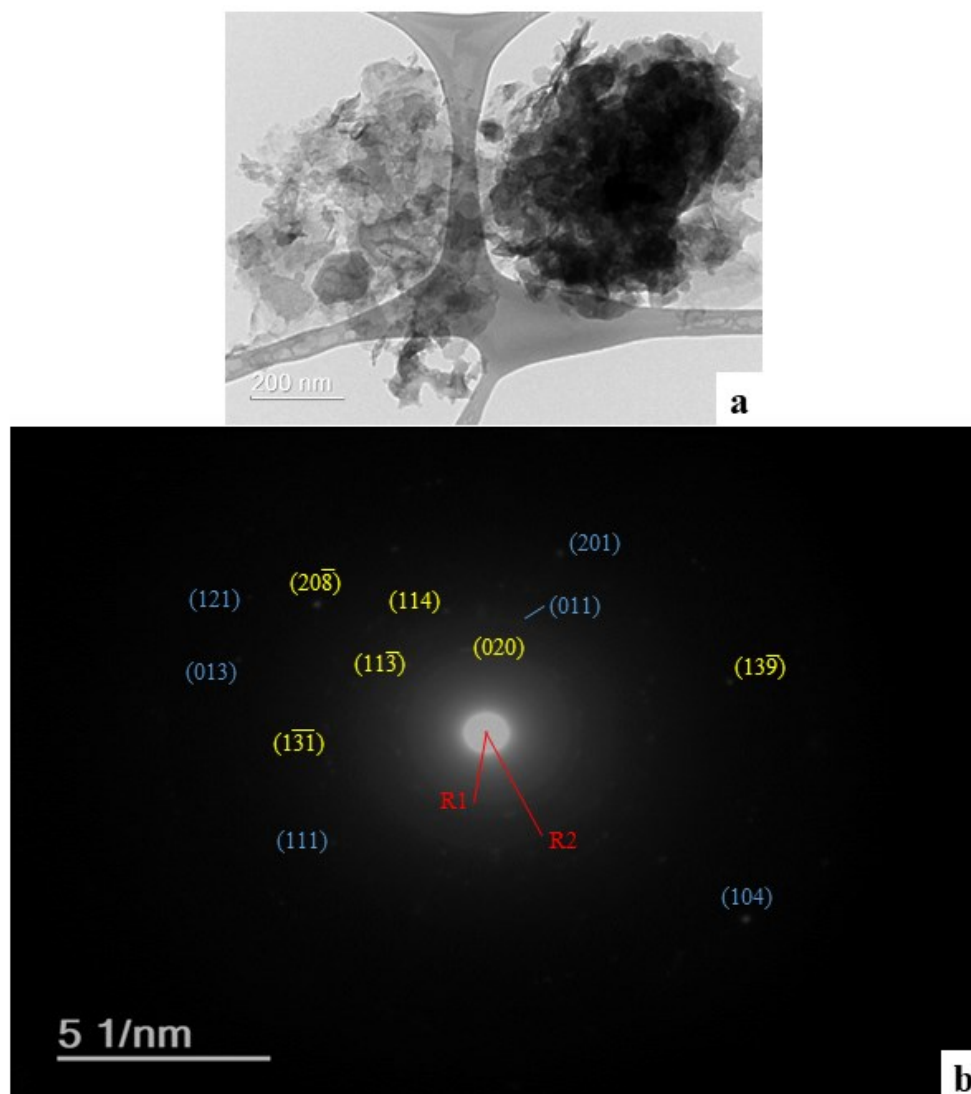


Figura 5.24 – Padrão de difração de elétrons de uma área selecionada em (a) do geopolímero a base de metacaulim. Nota: indexação em azul – quartzo; amarelo – muscovita 2M1. As medidas R1 e R2 correspondem aos raios dos anéis difusos mais intensos.

No entanto, a baixa intensidade dos anéis difusos na Figura 5.24 poderiam indicar que uma fração significativa do feixe de elétrons diretos não interagiu com a amostra. A fim de conferir esta possibilidade, os raios dos anéis difusos mais intensos foram medidos no espaço recíproco e convertidos em “distâncias interplanares média” (Equação 4.7). Os valores obtidos foram comparados com as posições do halo difuso na DRX do geopolímero MC-100 (Figura 5.15). As posições em 2θ na DRX foram convertidas em distâncias interplanares usando a Equação de Bragg.

Tabela 5.12 – Indexação do padrão de difração de elétrons do geopolímero a base de metacaulim e a comparação dos spots indexados com os picos identificados no espectro de difração de raios X (DRX).

Fase	h	k	l	Distância interplanar d_{hkl} (Å)	Distância teórica d_{hkl} (Å)	Pico na DRX 2θ (°)
Muscovita	0	2	0	4,502 4,515	4,503	19,7
	1	1	3	3,995	3,877	22,8
	1	1	4	3,177	3,198	27,9
	1	3	1	2,610	2,591	34,8
				2,564		
				2,613		
	2	0	8	1,914	1,892	Não detectado
	1	3	9	1,721	1,730	Não detectado
Quartzo	0	1	1	3,340	3,343	26,5
	1	1	1	2,182	2,236	40,4
	2	0	1	2,002	1,979	45,5
	0	1	3	1,660	1,659	55,0
				1,527		
				1,520		
	1	2	1	1,526	1,541	60,1
1	0	4	1,280	1,287	Posição do pico acima de 70°	

A Tabela 5.13 mostra esta comparação e indica que a “distância interplanar” do anel difuso R2 assume um valor de 3,160 Å, que é relativamente próximo ao do pico máximo do halo difuso da DRX (3,075 Å). Desta forma, os anéis difusos obtidos no padrão de ED correspondem a formação de estruturas amorfas típicas de N-A-S-H gel pela geopolimerização.

Tabela 5.13 – Análise comparativa da indexação dos anéis difusos dos padrões de difração de elétrons (ED) e de difração de raios X (DRX) do geopolímero a base de metacaulim.

Padrão de ED	Anéis difusos*	Raio médio – espaço recíproco (1/nm)	Distância interplanar média (Å)
	R1	1,956	5,112
	R2	3,165	3,160
Espectro de DRX	Halo difuso	2θ (°)	Distância interplanar média (Å)
	Limite inferior	14	6,318
	Pico máximo	29	3,075
	Limite superior	41	2,199

* Os raios R1 e R2 estão indicados na Figura 5.24.

6. CONCLUSÕES

Com base no estudo da influência da pozolanicidade na ativação alcalina de precursores formados por metacaulim com e sem materiais com alto teor de sílica, as seguintes conclusões podem ser obtidas.

Em todos os materiais estudados, os índices de pozolanicidade do ensaio Chappelle Modificado pela norma francesa NF P18-513 (2010) foram superiores aos índices obtidos pela termogravimetria em pastas de cimento. Esta diferença pode ser atribuída às condições mais severas impostas pelo ensaio Chappelle Modificado, pois a mistura dos materiais em solução supersaturada de Ca(OH)_2 sob temperatura e tempo de exposição elevados tende a favorecer as reações pozolânicas. Também, o comportamento dos materiais estudados variou em cada método. No ensaio Chappelle Modificado, a cinza de casca de arroz obteve maior pozolanicidade. Na análise de termogravimetria em pasta de cimento, o metacaulim possuiu maior atividade pozolânica, seguido pela sílica ativa e cinza de casca de arroz. O vidro soda-cal possuiu reatividade moderada no ensaio Chappelle Modificado e baixa pozolanicidade em pasta de cimento. A areia quartzosa não apresentou atividade pozolânica, apesar do seu diâmetro d_{50} ser inferior ao diâmetro crítico de $5 \mu\text{m}$.

Estas diferenças entre a análise de termogravimetria em pasta de cimento e ensaio Chappelle Modificado podem ser atribuídas à influência da superfície específica e aglomeração de partículas na pozolanicidade. O metacaulim e sílica ativa apresentaram os maiores valores de superfície específica BET, seguidos pela cinza de casca de arroz, vidro soda-cal âmbar e areia quartzosa fina. A análise de granulometria indicou que o metacaulim e sílica ativa tendem a se aglomerar em solução aquosa. Isto explicaria porque os dois materiais obtiveram menor pozolanicidade do que a cinza de casca de arroz no ensaio Chappelle Modificado. Neste método, a tendência de aglomeração das finas partículas em solução aquosa poderia subestimar o índice de pozolanicidade dos materiais com maior superfície específica. Na análise de TGA em pasta de cimento, as condições de cura menos severas, porém mais prolongadas (28 dias), poderiam estimular a maior área de contato entre as partículas de pozolana e Ca(OH)_2 . Isto favoreceria a reatividade do metacaulim e sílica ativa. Desta forma, os valores de superfície específica BET

parecem ser um parâmetro importante para a pozolanicidade em pastas de cimento. As diferenças de pozolanicidade entre o vidro soda-cal âmbar e a areia quartzosa fina indicaram que o teor de estruturas amorfas na DRX também influenciou nos índices de pozolanicidade.

Contudo, a pozolanicidade dos materiais usados nos precursores pouco influenciou na geopolimerização. Os geopolímeros a base de metacaulim com e sem 15% de substituição por cinza de casca de arroz ou areia quartzosa fina apresentaram resistência mecânica similar nas três idades de cura analisadas. Valores de resistência à compressão na ordem de 25 MPa e 50 MPa foram obtidos com 1 e 7 dias de cura em temperatura ambiente, respectivamente. Os valores se estabilizaram na faixa de 52 – 56 MPa aos 28 dias. Este comportamento pode ser atribuído à elevada reatividade do silicato de sódio utilizado no ativador alcalino, o que pode ter favorecido a geopolimerização e ter mitigado a influência da reatividade dos precursores na ativação alcalina. Além disto, as partículas de quartzo e cinza de casca de arroz adicionadas ao metacaulim podem ter atuado por meio do efeito fíler. Isto explicaria o alto desempenho mecânico do geopolímero contendo areia quartzosa fina, apesar da baixa reatividade química desse material. Ademais, as três amostras de geopolímeros apresentaram espectros de DRX e FTIR semelhantes. A exceção foi o espectro de FTIR do geopolímero contendo cinza de casca de arroz. A banda relacionada ao estiramento assimétrico das ligações químicas Si-O-T (T = Si ou Al) possuiu número de onda levemente maior (1015 cm^{-1}). Isto poderia indicar um aumento do teor de ligações Si-O-Si nas estruturas desse geopolímero, devido à incorporação da sílica reativa oriunda da cinza de casca de arroz. Contudo, este fato pouco influenciou na resistência à compressão, sugerindo que o efeito fíler foi preponderante para a resistência mecânica dos geopolímeros estudados.

Imagens de TEM do geopolímero a base de metacaulim mostram a formação de estruturas particuladas contendo precipitados esféricos e nanoporos na ordem de 10 – 20 nm. Estas estruturas são típicas de N-A-S-H gel. Isto poderia ser uma evidência de que o desempenho mecânico e as mudanças observadas nos espectros de FTIR e DRX dos geopolímeros são, de fato, resultados da geopolimerização do metacaulim. Os spots indexados no padrão de ED do geopolímero são de fases cristalinas oriundas do metacaulim (quartzo e muscovita 2M1). Os anéis difusos detectados são coerentes

com o halo difuso observado na DRX. Isto indica que as estruturas formadas pela geopolimerização são predominantemente amorfas e que fases cristalinas oriundas do metacaulim são preservadas nessas estruturas. Evidências de nanocristais de zeólitas ou de algum ordenamento de curto alcance na estrutura do gel N-A-S-H não foram detectadas neste estudo.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, C. B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros a base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal**. 2018. 67f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 20–27, 2014.
- ANTONI, M. *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.
- APARICIO, P. *et al.* Effect of pressure on kaolinite nanomorphology under wet and dry conditions: Correlation with other kaolinite properties. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 2, p. 202–208, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15985**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **NF P18-513**: Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria. La Plaine Saint-Denis: AFNOR, 2010.
- ASTM INTERNATIONAL. **C 150**: Standard specification for Portland cement. West Conshohocken: ASTM, 2007.
- AUTEF, A. *et al.* Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. **Powder Technology**, v. 250, p. 33–39, 2013a.
- AUTEF, A. *et al.* Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 408, p. 43–53, 2013b.
- BADANOIU, A.; GEORGESCU, M.; PURI, A. The study of “DSP” binding systems by thermogravimetry and differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, n. 1, p. 65–75, 2003.
- BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª ed. Viçosa-MG: Editora UFV, 2007. 189 p.
- BEDDIAF, S.; CHIH, S.; LEGHRIEB, Y. The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria. **Journal of African Earth Sciences**, v. 106, p. 129–133, 2015.
- BELL, J. L.; SARIN, P.; KRIVEN, W. M. Formation of nanocrystalline zeolites in geopolymer gels. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. suppl. 2, p. 738–739, 2006.

BELMOKHTAR, N. *et al.* Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 621–629, 2017.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powders. **Powder Technology**, v. 103, p. 26–29, 1999.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. Contribution of different granulometric populations to powder reactivity. **Particuology**, v. 7, p. 39–44, 2009.

BERGAYA, F. *et al.* TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 19, p. 5069–5075, 1996.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014.

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

BIRICIK, H.; SARIER, N. Comparative study of the characteristics of nano silica - , silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 570–582, 2014.

BOROSNYÓI, A. Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 307–324, 2016.

CATAURO, M. *et al.* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ powders synthesized via sol–gel as pure raw material in geopolymer preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1919–1927, 2017.

CHANDRA PAUL, S.; ŠAVIJA, B.; BABAFEMI, A. J. A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 891–906, 2018.

CORDEIRO, G. C. *et al.* Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 99–107, 2009.

CORDEIRO, G. C. *et al.* Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011.

DANNER, T.; NORDEN, G.; JUSTNES, H. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391–402, 2018.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry & Applications**. 3rd edition ed. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2011. 644 p.

DEFÁVERI, K. C. E. S. *et al.* Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue:

A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 375–385, 2019.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22–25, 2005.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 121–127, 2010.

DUAN, J.; LI, J.; LU, Z. One-step facile synthesis of bulk zeolite A through metakaolin-based geopolymer gels. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 6, p. 1519–1526, 2015.

DUAN, P. *et al.* Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13507–13518, 2016a.

DUAN, P. *et al.* Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 76–88, 2016b.

DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1–3, p. 47–58, 2005.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

FAPOHUNDA, C.; AKINBILE, B.; SHITTU, A. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 6, n. 2, p. 675–692, 2017.

FERRAZ, E. *et al.* Pozzolanic activity of metakaolins by the french standard of modified Chapelle test: a direct methodology. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 12, n. 3, p. 289–298, 2015.

FILHO, J. H. *et al.* Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Materia**, v. 22, n. 3, 2017.

FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 4, p. 561–569, 2000.

GAO, K. *et al.* Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 503–510, 2014.

GHAHARI, S. A. *et al.* An accelerated test method of simultaneous carbonation and chloride ion ingress: durability of silica fume concrete in severe environments. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, n. 1, 2016.

GHARZOUNI, A. *et al.* Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 410, p. 127–134, 2015.

GHODDOUSI, P.; ADELZADE SAADABADI, L. Study on hydration products by electrical resistivity for self-compacting concrete with silica fume and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 219–228, 2017.

GLASBY, T. *et al.* EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. In: 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69th RILEM Week, 2015, Melbourne. **Concrete 2015...** Melbourne: Concrete Institute of Australia, 2015. p. 1051–1059.

HART, R. D. *et al.* The nature of soil kaolins from Indonesia and western Australia. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 198–207, 2002.

HOLLANDERS, S. *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 552–560, 2016.

HOSSAIN, M. U. *et al.* Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 597–608, 2018.

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

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

KADRI, E. H. *et al.* Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. **Materials and Structures**, v. 43, n. 5, p. 665–673, 2010.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KHODABAKHSHIAN, A. *et al.* Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 42–60, 2018.

KOGURE, T. Characterisation of halloysite by electron microscopy. In: YUAN, P.; THILL, A.; BERGAYA, F. **Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite**. Amsterdam: Elsevier, 2016. Cap. 5. p. 92–114.

KOGURE, T.; INOUE, A. Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). **American Mineralogist**, v. 90, n. 1, p. 85–89, 2005.

KOLOUŠEK, D. *et al.* Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9267–9275, 2007.

KUMAR, S. *et al.* Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 3, p. 805–813, 2017.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 1011–1017, 2012.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939–1947, 2003.

LEE, N. K.; KHALID, H. R.; LEE, H. K. Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 229, p. 22–30, 2016.

LIU, Y. *et al.* Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 159–167, 2017.

LIZCANO, M. *et al.* Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2607–2616, 2012.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LUUKKONEN, T. *et al.* One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21–34, 2018.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com Cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. 134f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil e Urbana) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MEJÍA, J. M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 133–139, 2016.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange. **Cerâmica**, v. 56, p. 340–346, 2010.

MELO, L. G. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011. 184f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro., 2011.

MELO, L. G. A. *et al.* Physicochemical characterization of pulverized phyllite rock for geopolymer resin synthesis. **Materials Research**, v. 20, n. suppl. 2, p. 236–243, 2017.

MELONI, P.; CARCANGIU, G.; DELOGU, F. Specific surface area and chemical reactivity of quartz powders during mechanical processing. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 1, p. 146–151, 2012.

MENEZES, R. M. R. O. *et al.* Hydraulic binder obtained from recycled cement and sand powder. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 6, p. 1178–1185, 2018.

MIKULČIĆ, H.; VUJANOVIĆ, M.; DUIĆ, N. Improving the sustainability of cement production by using numerical simulation of limestone thermal degradation and pulverized coal combustion in a cement calciner. **Journal of Cleaner Production**, v. 88, p. 262–271, 2015.

MIRZAHOSSEINI, M.; RIDING, K. A. Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 95–105, 2015.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, n. 7, p. 698–699, 2017.

MOTAHARI KAREIN, S. M. *et al.* A new approach for application of silica fume in concrete : Wet granulation. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 573–581, 2017.

NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. A facile hydrothermal conversion of rice husk ash to ZSM-5 zeolite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 3, p. 925–930, 2012.

NOCHAIYA, T. *et al.* Microstructural, physical, and thermal analyses of Portland cement-fly ash-calcium hydroxide blended pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, n. 1, p. 101–108, 2010.

NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement-fly ash-silica fume concrete. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 768–774, 2010.

NOVAIS, R. M. *et al.* Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783–794, 2018.

PABST, W. *et al.* A note on particle size analyses of kaolins and clays. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 9, p. 1429–1437, 2000.

PABST, W.; BERTHOLD, C.; GREGOROVÁ, E. Size and shape characterization of oblate and prolate particles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1759–1762, 2007.

PALOMO, A. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. 1–24, 2014.

PAPA, E. *et al.* Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 76–84, 2018.

PAYA, J. *et al.* Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue . Thermogravimetric analysis studies on FC3R – lime pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1085–1091, 2003.

PENG, M. X. *et al.* Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 699–708, 2015.

PENG, Z. *et al.* Microstructural and ²⁹Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic

effects on fly ash activation. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 34–43, 2014.

PEREIRA, M. A.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L. Synthetic aluminosilicates for geopolymer production. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? Reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PRUD'HOMME, E. *et al.* Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1641–1648, 2010.

QUARCIONI, V. A. *et al.* Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2015.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303–318, 2013.

RAVERDY, M. *et al.* Appreciation de l'activite pouzzolanique dos constituents secondaires. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 7, 1980, Paris. **Proceedings...** Paris: Editions Septima, 1980. p. 36–41.

RÊGO, J. H. S. *et al.* Effect of particle size of residual rice-husk ash in consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1–8, 2015.

RUPASINGHE, M. *et al.* Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17–30, 2017.

SALES, F. A. **Estudo da atividade pozolânica de micropartículas de vidro soda-cal incolor e âmbar, e sua influência no desempenho de compostos de cimento Portland**. 2014. 139f. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SALES, R. B. C. *et al.* Durability of mortar made with fine glass powdered particles. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, p. 1–9, 2017.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; RIVERA, J.; FRÍAS, M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 6, p. 945–949, 1999.

SCHMÜCKER, M.; MACKENZIE, K. J. D. Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. **Ceramics International**, v. 31, n. 3, p. 433–437, 2005.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SEIFFARTH, T. *et al.* Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders. **Applied Clay Science**, v. 73, n. 1, p. 35–41, 2013.

SHI, C.; ZHENG, K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 2, p. 234–247, 2007.

SHINOHARA, Y.; KOHYAMA, N. Quantitative analysis of tridymite and cristobalite crystallized in rice husk ash by heating. **Industrial health**, v. 42, n. 2, p. 277–285, 2004.

SHUI, Z. *et al.* Dominant factors on the early hydration of metakaolin-cement paste. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 25, n. 5, p. 849–852, 2010.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 923–932, 2011.

SILVA, J. V. E. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrógeno**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

SIVALINGAM, S.; SEN, S. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 903–910, 2018.

SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 139–146, 2014.

SOARES, M. C. P. *et al.* Kinetic and Thermodynamic Study in Pozzolanic Chemical Systems as an Alternative for Chapelle Test. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 2018.

SOARES, M. M. N. S. **Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina**. 2018. 98f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais– Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SONG, H. *et al.* A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 648–661, 2018.

SONG, M. *et al.* Experimental study on utilization of quartz mill tailings as a filler to prepare geopolymer. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, n. 5, p. 311–322,

2016.

STETSKO, Y. P. *et al.* Quantification of supplementary cementitious content in blended Portland cement using an iterative Rietveld – PONKCS technique research papers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 50, p. 498–507, 2017.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 110–122, 2018.

TANYILDIZI, H.; YONAR, Y. Mechanical properties of geopolymer concrete containing polyvinyl alcohol fiber exposed to high temperature. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 381–387, 2016.

TIRONI, A. *et al.* Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 11–18, 2017.

TRUSILEWICZ, L. *et al.* TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolanic Activity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 9, p. 2989–2996, 2012.

VIDAL, A. V.; ARAUJO, R. G. S.; FREITAS, J. C. O. Sustainable cement slurry using rice husk ash for high temperature oil well. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 292–297, 2018.

WAN, Q. *et al.* Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45–52, 2017.

WANG, J. *et al.* Preparation of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin hydroceramics for immobilizing simulated sodium-bearing waste. **Journal American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1393–1399, 2015.

WANG, Y. *et al.* Improving the pozzolanic activity of metakaolin by urea intercalation technique. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 19–28, 2018.

YAN, H. *et al.* The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 187–192, 2012.

YU, Q. *et al.* The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 37–43, 1999.

ZAID, M. H. M. *et al.* Effect of sintering on crystallization and structural properties of soda lime silica glass. **Science of Sintering**, v. 49, n. 4, p. 409–417, 2017.

ZHANG, M. *et al.* A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 21–32, 2017.

ZHANG, Q.; YE, G. Quantitative analysis of phase transition of heated Portland cement paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 629–636, 2013.

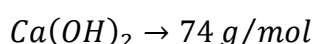
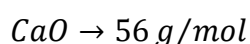
ZHANG, Z. *et al.* Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 709–715, 2012.

ZHANG, Z. *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163–171, 2013.

APÊNDICE A – Demonstração do cálculo do índice de pozolanicidade Chapelle Modificado

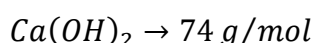
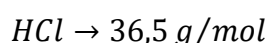
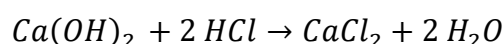
Os procedimentos do ensaio Chapelle Modificado preconizados pelas normas da ABNT (2010) e NF P18-513 (2010) foram descritos no subitem 3.1.3. Neste capítulo, é discutido como as equações propostas por ambas as normas podem descrever a atividade pozolânica do material analisado.

Considerar os seguintes dados iniciais:



$$\text{Relação molar } Ca(OH)_2/CaO \approx 1,32$$

Na titulação das amostras, ocorre a seguinte reação química:



Assim, 1 mol de $Ca(OH)_2$ reage com 2 mols de HCl. Dessa forma, os volumes teóricos de HCl necessários para titular a solução em branco e a solução contendo o material investigado podem ser determinados.

Titulação da amostra em branco:

Considera-se inicialmente a dissolução de 2g de CaO em 250 mL de água deionizada (solução em branco). Após o período de 16 horas em banho-maria, sob temperatura de 90°C e agitação mecânica, adiciona-se uma solução de 250 mL de sacarose 240g/L. A mistura final, contendo 500 mL, é a amostra a ser analisada pelo ensaio Chapelle Modificado. Contudo, a fim de simplificação, uma alíquota de 50 mL da amostra é retirada para a titulação.

Para obter o índice $I_{Ca(OH)_2}$, que representa o teor de $Ca(OH)_2$ fixado por 1g de material, multiplica-se N pela massa molar do $Ca(OH)_2$, que mede 74 g/mol. Também é inserido o fator multiplicador de 1000, a fim de expressar o índice de $Ca(OH)_2$ fixado em mg/g. Em seguida, multiplica-se o valor por 10, pois a alíquota de titulação (50 mL) contém um décimo do volume total de amostra (500 mL). Assim, escreve-se a Equação A.2:

$$I_{Ca(OH)_2} = N \times 74 \frac{g}{mol} \times 1000 \frac{mg}{g} \times 10$$

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \times 0,00357 \text{ mol} \times 10 \times 74 \frac{g}{mol} \times 1000 \frac{mg}{g}$$

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \times 0,0357 \text{ mol} \times 74 \frac{g}{mol} \times 1000 \frac{mg}{g} \quad (A.2)$$

Além disso, termo 0,0357 pode ser reescrito como a relação entre a massa de CaO dissociada em água (2 gramas) e a massa molar do CaO, conforme mostrado anteriormente e indicado na Equação A.3:

$$0,0357 \text{ mol} = \frac{2 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} \quad (A.3)$$

Substituindo a Equação A.3 no termo 0,0357 mol da Equação A.2, obtém-se a equação do índice de pozolanicidade utilizado pela norma francesa NF P18-513 (2010) (Equação A.4):

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \times 2 \times \frac{74}{56} \times 1000 \text{ [mg/g]} \quad (A.4)$$

Ao invés de considerar somente os valores experimentais de V_1 , como é feito pela norma francesa NF P18-513 (2010), a norma da ABNT (2010) insere em sua formulação o fator de correção F_c , que compara a concentração do ácido clorídrico utilizado na titulação com a concentração ideal de 0,1 M. Para calcular este fator F_c , a ABNT (2010) estipula outro processo de titulação, que consiste em determinar o volume do HCl necessário para titular uma solução de carbonato de sódio de concentração conhecida (ver subitem 3.1.4). Com base no valor de F_c , o volume

experimental V_2 na titulação da amostra em branco poderia ser correlacionado com o volume teórico de 71,4 mL pela Equação A.5:

$$V_2 = \frac{71,4 \text{ mL}}{F_c} \quad (\text{A.5})$$

Com base nesta relação, pode-se fazer uma alteração na Equação A.4 da NF P18-513 (2010). O termo $(V_2 - V_1)$ presente no numerador, continua representando a diferença experimental entre os volumes de HCl consumidos na titulação da solução em branco e da solução com o material investigado. Contudo, o denominador V_2 poderia ser substituído pela relação A.5. Isto permite incluir o fator F_c como uma variável no cálculo de pozolanicidade e correlacionar, indiretamente, a diferença experimental $(V_2 - V_1)$ com o volume teórico de 71,4 mL de HCl 0,1 M que deveria ser consumido na titulação da amostra em branco. Com base nestas considerações, obtém-se a fórmula de cálculo do índice de pozolanicidade da ABNT (2010) (Equação A.6).

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{(V_2 - V_1)}{71,4/F_c} \times 2 \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad [mg/g]$$

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{2 \times 1000}{71,4} \times F_c \times (V_2 - V_1) \times \frac{74}{56} \quad [mg/g]$$

$$I_{Ca(OH)_2} = 28 \times F_c \times (V_2 - V_1) \times 1,32 \quad [mg/g] \quad (\text{A.6})$$

Ou seja, a ABNT (2010) parece adotar uma espécie de simplificação, que permite, ao mesmo tempo, determinar o índice $I_{Ca(OH)_2}$ pela comparação dos valores experimentais V_2 e V_1 e estabelecer uma espécie de “calibração” da titulação. Quanto mais próximo F_c for de 1, mais próxima a concentração do HCl está da concentração ideal (0,1 M).

No entanto, o cálculo de F_c insere novas variáveis no ensaio e depende da acurácia no preparo da solução de carbonato de sódio. Ademais, o volume teórico de 71,4 mL é obtido considerando reação completa entre a solução titulante de HCl e o $Ca(OH)_2$ na amostra. Contudo, o indicador fenolftaleína apresenta ponto de viragem em pH básico, ou seja, a titulação pode ser encerrada antes do consumo total de $Ca(OH)_2$, o

que tornaria o volume teórico de HCl consumido inferior a 71,4. Além disso, o indicador alaranjado-de-metila, recomendado pela norma brasileira para o cálculo de Fc, apresenta ponto de viragem numa faixa mais ampla de pH, o que pode aumentar o grau de incerteza no valor de Fc obtido.

Em resumo, as equações de índice de pozolanicidade da ABNT (2010) e NF P18-513 (2010) são descrições distintas de uma mesma reação química. A inserção do fator Fc pode explicar a diferença de resultados obtidos entre as duas equações (subitem 5.2.1).

APÊNDICE B – Gráficos de difração e parâmetros de covariância obtidos no Refinamento de Rietveld

Este apêndice mostra os parâmetros de refinamento de Rietveld usando o programa GSAS-II das amostras de MC, CCA e AQ e dos geopolímeros MC-100, CCA-15 e AQ-15. As amostras foram preparadas e analisadas conforme os subitens 4.2.1 e 4.2.4.

Os parâmetros de covariância fornecidos dos refinamentos (wR , χ^2 e GOF) são indicados na Tabela B.1 e Tabela B.2. Em geral, quanto menor os valores de wR e χ^2 e quanto mais próximo de 1,0 for o valor de GOF, melhor é a qualidade do refinamento de Rietveld. As Figuras B.1 a B.3 mostram os espectros experimentais e as curvas obtidas nos refinamentos de MC, CCA e AQ. As Figuras B4 a B6 plotam as curvas obtidas pelos refinamentos dos geopolímeros MC-100, CCA-15 e AQ-15.

Tabela B.1 – Parâmetros de covariância do refinamento de Rietveld das amostras de metacaulim (MC), cinza de casca de arroz (CCA) e areia quartzosa fina (AQ) contendo 10 ou 20% de rutilo.

Parâmetros de covariância	MC	CCA	AQ
wR (%)	13,3	9,7	24,0
Chi² (unid.)	7916	4747	32389
GOF (unid.)	1,55	1,20	3,12

Tabela B.2 – Parâmetros de covariância do refinamento de Rietveld das amostras de geopolímeros a base de metacaulim (MC-100) e metacaulim com cinza de casca de arroz (CCA-15) e areia quartzosa (AQ-15) contendo 20% de rutilo.

Parâmetros de covariância	MC-100	CCA-15	AQ-15
wR (%)	10,9	11,5	12,4
Chi² (unid.)	6115	6010	7149
GOF (unid.)	1,36	1,37	1,49

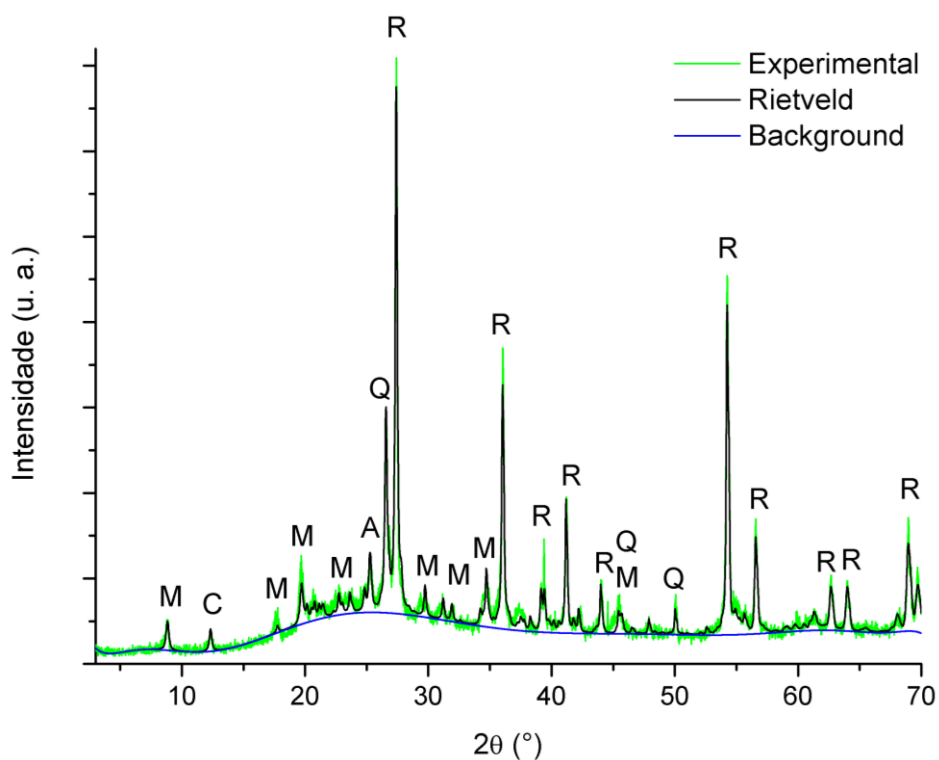


Figura B.1 – Refinamento de Rietveld da amostra de metacaulim com 20% de rutilo. Nota: A: anatásio; C: caulinita; M: muscovita/ilita 2M1; Q: quartzo e R: rutilo.

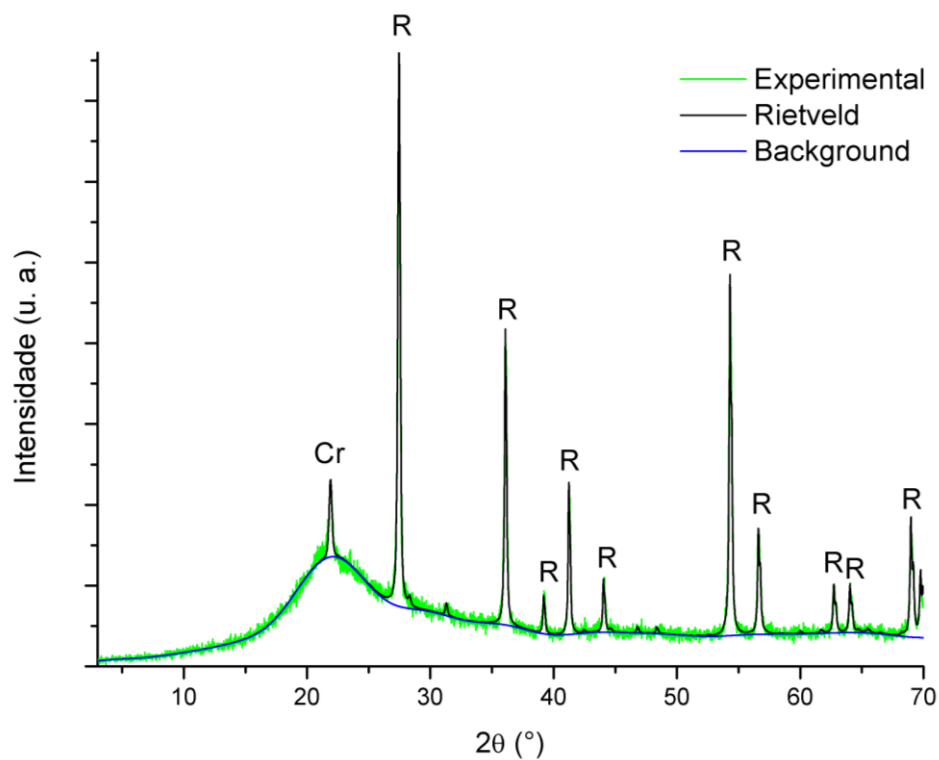


Figura B.2 – Refinamento de Rietveld da amostra de cinza de casca de arroz com 20% de rutilo. Nota: Cr: cristobalita e R: rutilo.

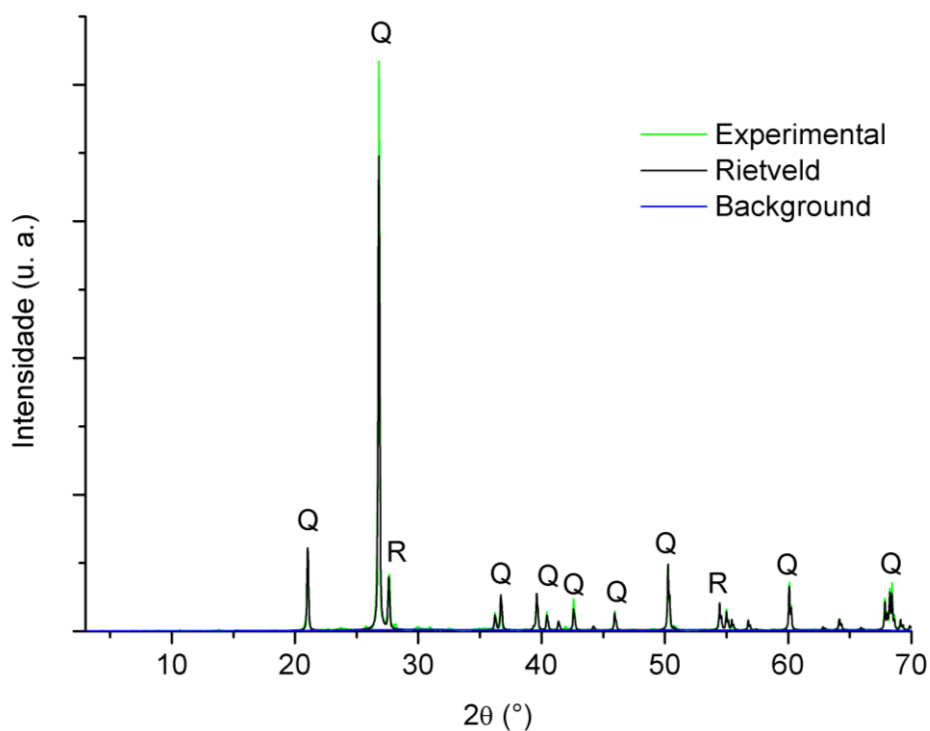


Figura B.3 – Refinamento de Rietveld da amostra de areia quartzosa fina com 10% de rutilo.
Nota: Q: quartzo e R: rutilo.

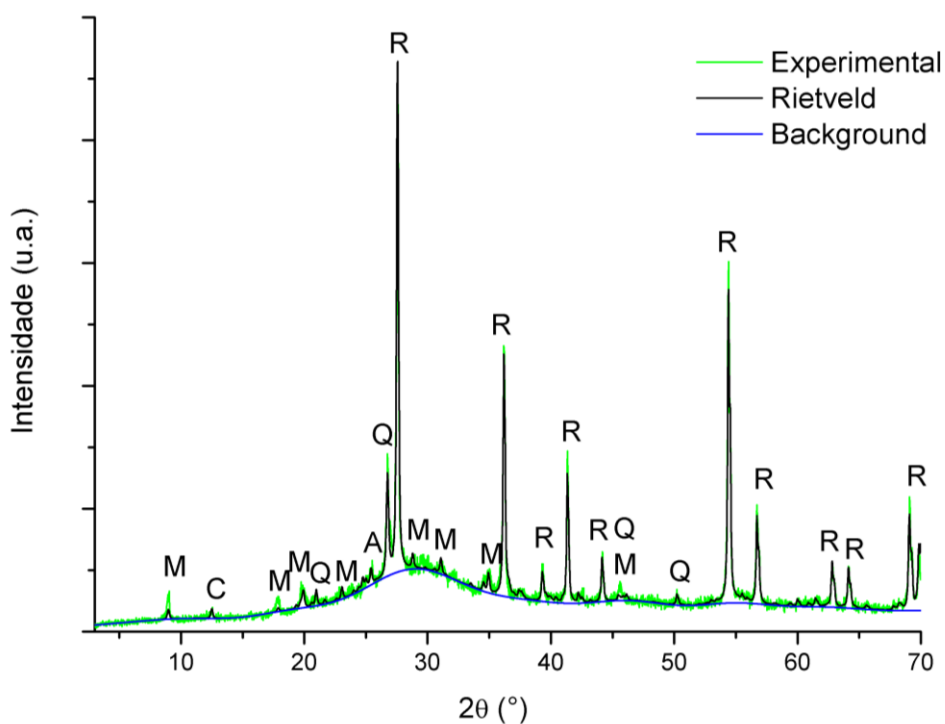


Figura B.4 – Refinamento de Rietveld da amostra de geopolímero a base de metacaulim com 20% de rutilo. Nota: A: anatásio; C: caulinita; M: muscovita/ilita 2M1; Q: quartzo e R: rutilo.

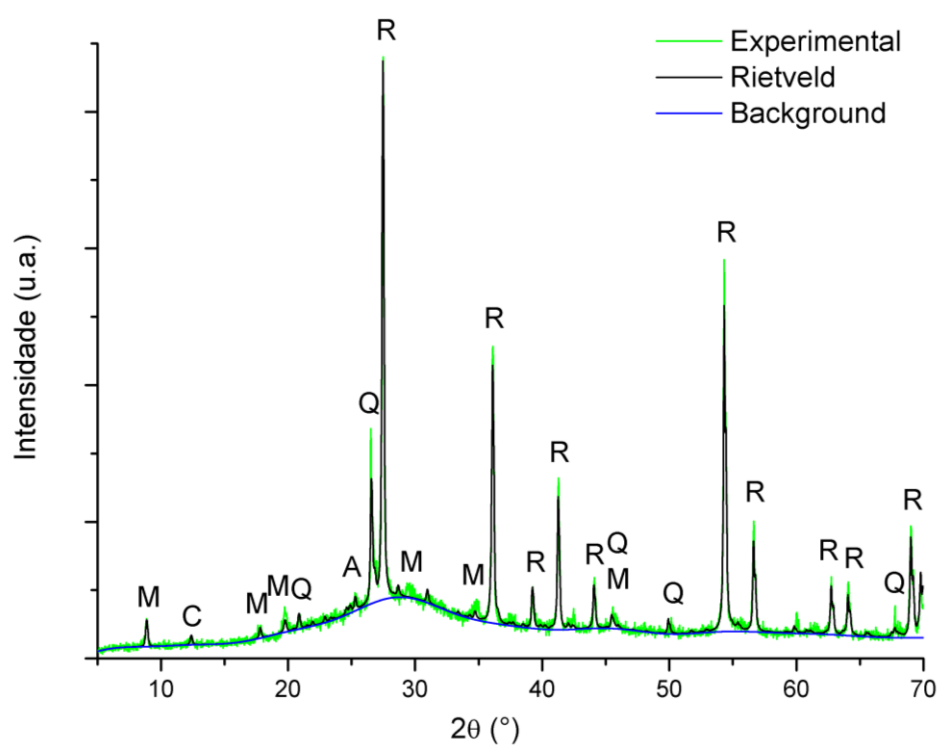


Figura B.5 – Refinamento de Rietveld da amostra de geopolímero a base de metacaulim com 15% de cinza de casca de arroz contendo 20% de rutilo. Nota: A: anatásio; C: caulinita; M: muscovita/ilita 2M1; Q: quartzo e R: rutilo.

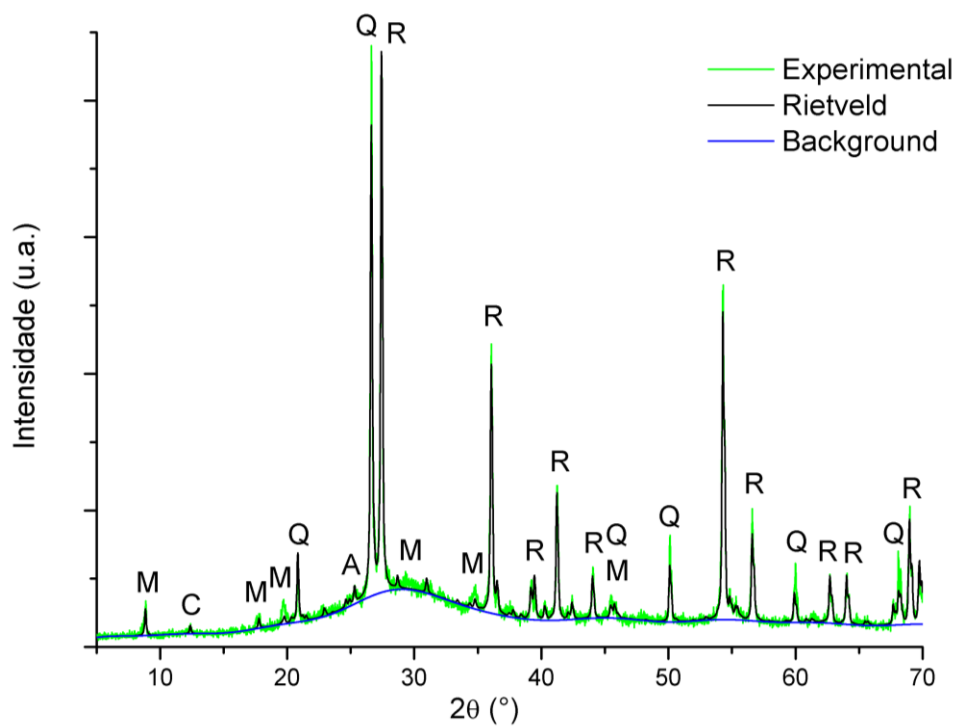


Figura B.6 – Refinamento de Rietveld da amostra de geopolímero a base de metacaulim com 15% de areia quartzosa fina contendo 20% de rutilo. Nota: A: anatásio; C: caulinita; M: muscovita/ilita 2M1; Q: quartzo e R: rutilo.