

INFLUÊNCIA DE METACAULINS BRASILEIROS EM CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS, COM MISTURA TERNÁRIA DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E CINZA DE CASCA DE ARROZ REGIONAIS

INFLUENCE OF BRAZILIAN METAKAOLINS IN ALKALI-ACTIVATED CEMENTS WITH A TERNARY BLEND OF REGIONAL BLAST FURNACE SLAG AND RICE HUSK ASH

Andreza Frare¹

Caroline Angulski da Luz²

Marcelo Henrique Farias de Medeiros³

1. Doutoranda no Programa de Pós-graduação
em Construção Civil

Universidade Federal do Paraná - PR

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0514726011482007>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2395-2947>

E-mail: andreza.frare@ifsc.edu.br

2. Professora Doutora Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - PR

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6643847967478272>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8007-1620>

E-mail: angulski@hotmail.com

3. Professor Doutor Programa de Pós-graduação
em Construção Civil

Universidade Federal do Paraná - PR

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2049752365695485>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3112-9715>

RESUMO: Cimentos álcali-ativados (CAA) são produtos de baixo impacto ambiental, desenvolvidos a partir de matérias-primas compostas por óxido de cálcio (CaO), como a escória de alto forno; sílica (SiO₂), como a cinza volante; e materiais compostos por alumina (Al₂O₃), como o metacaulim. A adição desses compostos aos CAAs visa melhorar as propriedades físico-químicas desses materiais, garantindo ainda a redução de impactos ambientais da indústria cimenteira. Assim, o objetivo deste trabalho é analisar o impacto de dois metacaulins brasileiros com características distintas na produção de cimentos álcali-ativados, utilizando misturas ternárias que incluem escória de alto-forno e cinza de casca de arroz regional. Para tanto, foram confeccionadas pastas de CAA com proporções distintas de escória, cinza da casca de arroz e metacaulim (MKA e MKB), a fim de manter a relação de SiO₂/Al₂O₃ igual a 4,4. Após realizados os ensaios de resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias de cura, calorimetria isotérmica por 7 dias e análises de microestrutura aos 28 dias, os resultados indicaram que misturas que continham o MKB apresentaram melhores resistências, chegando a 40 MPa aos 28 dias. No entanto, constatou-se que, apesar de graus de amorfismo e composições químicas diferentes entre os dois MKs, os resultados foram influenciados principalmente pela presença de cálcio na composição da escória, propiciando uma maior formação de produtos hidratados.

Palavras-chave: cimentos álcali-ativados; cinza de casca de arroz; metacaulim.

ABSTRACT: Alkali-activated cements (AAC) are environmentally friendly products developed from raw materials containing calcium oxide (CaO), such as blast furnace slag, silica (SiO₂), such as fly ash, and materials composed of alumina (Al₂O₃), such as metakaolin. The addition of these compounds in AAC aims to improve its physicochemical properties while reducing the environmental impact of the cement industry. Thus, the objective of this study is to analyze the impact of two Brazilian metakaolins with distinct characteristics in the production of alkali-activated cements, using ternary blends that include regional blast furnace slag and rice husk ash. For this purpose, AAC pastes were produced with different proportions of slag, rice husk ash, and metakaolin (MKA and MKB), maintaining a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 4.4. Tests were conducted for compressive strength at 7, 28, and 90 days of curing, isothermal calorimetry over 7 days, and microstructural analyses at 28 days. The results indicated that mixtures containing MKB showed better strengths, reaching 40 MPa at 28 days. However, it was found that despite the different degrees of amorphism and chemical compositions between the two MKs, the results were mainly influenced by the presence of calcium in the slag, promoting greater formation of hydrated products.

Keywords: alkali-activated cements; rice husk ash; metakaolin.

INTRODUÇÃO

A dissociação do CO₂ do calcário (CaCO₃) é responsável por 90% das emissões de gases poluentes na atmosfera durante a clínquerização, o principal processo de produção do cimento Portland (Mouin *et al.*, 2020). Estima-se que, para cada tonelada de cimento produzido, cerca de uma tonelada de dióxido de carbono é liberada na atmosfera, totalizando 8% das emissões globais de CO₂ (Mouin *et al.*, 2020).

Para mitigar os impactos ambientais da indústria cimenteira, medidas, como a adição de materiais pozolânicos ao clínquer, têm sido implementadas nas últimas décadas. A busca por materiais que possam substituir parcialmente o cimento tem gerado um número crescente de pesquisas e desenvolvimentos na área. Materiais como escória de alto-forno, fosfogesso, metacaulim e cinzas volantes têm mostrado características benéficas para a resistência mecânica e durabilidade das estruturas (Lothenbach *et al.*, 2011).

Além das pesquisas sobre adições ao cimento Portland, o foco tem se voltado para o desenvolvimento de materiais cimentícios com menor impacto ambiental. Nesse contexto, surgem os cimentos verdes, como os cimentos álcali-ativados (CAA) e os geopolímeros, que não utilizam clínquer (Juenger *et al.*, 2011; Langaro *et al.*, 2017). Os cimentos álcali-ativados são produzidos a partir de matérias-primas ricas em óxido de cálcio (CaO), como a escória de alto-forno; sílica (SiO₂), como a cinza volante; e alumina (Al₂O₃), como o metacaulim. Quando ativados por uma solução alcalina, esses materiais formam o gel CSH (silicato de cálcio hidratado), essencial para a resistência mecânica, e o gel CASH (silicato de cálcio e alumínio hidratado), que melhora a densidade e a estabilidade química do material. Os geopolímeros, por sua vez, são uma subdivisão dos CAAs e utilizam matérias-primas compostas por Al₂O₃ e SiO₂, formando aluminossilicatos hidratados (NASH) (Alonso e Palomo, 2001; Shi *et al.*, 2011).

A pesquisa tem se concentrado em avaliar as propriedades de materiais aglomerantes compostos por escória de alto-forno (Monteiro *et al.*, 2010; Nath e Kumar, 2013; Nasir *et al.*, 2020; Tuyan *et al.*, 2020; Yan *et al.*, 2021), cinzas volantes (Filippis *et al.*, 2021; Elie *et al.*, 2021) e metacaulim (Alonso e Palomo, 2001; Li *et al.*, 2010; Pavel, 2010; Lothenbach *et al.*, 2011; Zivica *et al.*, 2011; Juenger *et al.*, 2011; Shi *et al.*, 2011; Sukmak *et al.*, 2013; Langaro *et al.*, 2017; Mouin *et al.*, 2020; Elie *et al.*, 2021; Pelisser *et al.*, 2021), destacando o potencial desses materiais para a construção civil (Rashad, 2013; Frare e Angulski Da Luz, 2020; Xue *et al.*, 2021). Estudos sobre cimentos de baixo impacto ambiental têm se intensificado devido a sua elevada resistência mecânica (Rashad, 2013), durabilidade a longo prazo (Komnitsas e Zaharaki, 2007; Cadore *et al.*, 2019; Beltrame *et al.*, 2020; Nasir *et al.*, 2020; Xue

et al., 2021), baixa retração (Duxon *et al.*, 2007), resistência a ácidos (Duxon *et al.*, 2007; Pacheco-Torgal *et al.*, 2012), resistência ao fogo (Komnitsas e Zaharaki, 2007) e baixa condutividade térmica (Duxon *et al.*, 2007).

Alguns estudos têm investigado misturas ternárias de escória de alto-forno, argilas naturais e cinzas volantes para avaliar a influência em suas propriedades (Chen *et al.*, 2022; Aydin, 2013; He *et al.*, 2020; Xavier e Rahim, 2023). No entanto, o uso de escória de alto-forno, metacaulim e cinza de casca de arroz (CCA) ainda não foi amplamente explorado. A CCA é um resíduo agrícola gerado pela queima de biomassa para geração de eletricidade e serve como substituto parcial do carvão em caldeiras de alta eficiência (Ruviano *et al.*, 2023).

Dessa forma, a investigação do emprego de novos materiais em cimentos álcali-ativados é essencial para viabilizar sua produção e reduzir a pegada ambiental da indústria da construção civil a longo prazo. O objetivo deste trabalho é comparar a influência de dois metacaulins brasileiros com características físicas, químicas e mineralógicas distintas e sua compatibilidade no desenvolvimento de CAAs produzidos a partir de uma mistura ternária contendo escória de alto-forno e cinza de casca de arroz regional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Neste programa experimental, foram usados escória de alto-forno, metacaulim e sílica da cinza da casca de arroz. A Figura 1 mostra uma imagem de uma amostra de cada um dos materiais utilizados nesta pesquisa. Com relação à escória, foram empregados dois tipos: escória (A), originária de fornos a carvão vegetal, e escória (B), de fornos a coque, que foram fornecidas por uma siderúrgica da região de Juiz de Fora (MG). Essas escórias passaram por um processo de secagem em estufa a 105 °C por um período de 24 horas e, posteriormente, foram trituradas em moinho de bolas por 3 horas. A sílica da cinza da casca de arroz (CCA) é um produto comercial, produzido por um sistema de combustão via leito fluidizado, de coloração escura, conforme a Figura 1(c). O metacaulim (MKA) foi proveniente da queima controlada do caulim à temperatura de 750 °C, com taxa de elevação de temperatura de 50 °C/min, pelo período de 1 hora, para se transformar em metacaulim. Também foi usado o metacaulim (MKB), que é um produto comercial.

Figura 1 – Materiais empregados. (A) Escória A, (B) Escória B, (C) CCA, (D) MKA, (E) MKB



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 1 mostra a massa específica, a superfície específica e a caracterização química dos materiais, realizada, a partir do ensaio de espectroscopia por fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Malvern PANalytical Axios-mAX, com tubo de ródio, no Instituto Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Campus Curitiba.

Tabela 1 – Caracterização química e física das escórias A e B, cinza da casca de arroz (CCA) e metacaulins (MKA e MKB)

(%)	Escória A	Escória B	CCA	MKA	MKB
CaO	37	47,5	0,5	0,2	0,11
SiO ₂	38,1	34,7	93,7	55,6	52,9
Al ₂ O ₃	13,9	8,9	0,1	39,8	36,87
MgO	6,2	4,3	0,3	-	0,94
SO ₃	0,1	1,6	<0,1	0,1	-
MnO	1,1	0,9	0,4	-	0,01
Fe ₂ O ₃	1,3	0,6	<0,1	1,7	2,31
TiO ₂	0,8	0,5	-	0,9	1,55
K ₂ O	-	-	1,5	0,2	2,52
P ₂ O ₅	-	-	0,4	0,9	0,05
Cl	-	-	0,1	-	-
CaO/SiO ₂	0,97	1,37	-	-	-
ρ (g/cm ³)	2,85	2,92	2,02	2,45	2,6
Superfície específica (m ² /kg)	436,12	467,72	974,93	989,74	1024,77

Fonte: dados da pesquisa.

As escórias apresentam em sua composição CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO, sendo que a escória A possui menor quantidade de cálcio e maiores quantidades de magnésio e alumina em sua composição. Por sua vez, o MKA e o MKB apresentaram maior quantidade de componentes como sílica e alumina, enquanto a CCA apresentou mais de 90% de SiO₂.

De acordo com a NBR 15894-1 (2010), específica para o uso de metacaulim em cimento Portland, o teor de sílica deve estar compreendido entre 44% e 65%, o teor de alumina deve estar entre 32% e 46%, e a soma dos componentes CaO e MgO deve ser inferior a 1,5%. Além disso, o MKA apresenta um teor de

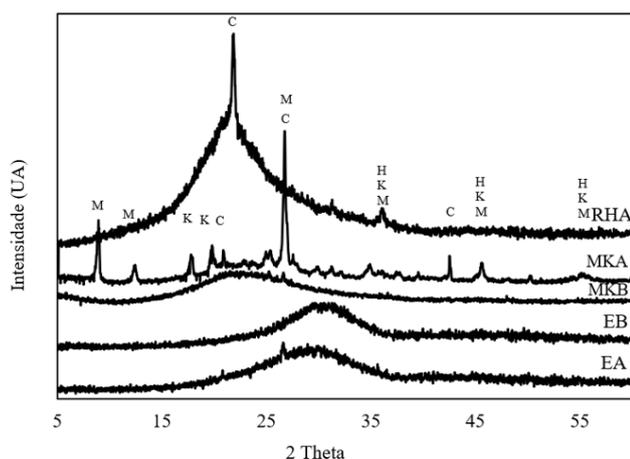
impurezas menor que o MKB, como Fe₂O₃, CaO, MgO e TiO₂, o que pode ser notado pela sua coloração branca (Figura 1d), intimamente ligada à pureza do material e ao teor de caulinita (Al₂O₃ e SiO₂) maior que 95%.

A NBR 5752 (2014), que trata dos requisitos para materiais pozolânicos, indica que a soma dos teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve ser maior que 70% do total da sua composição química. As duas amostras de metacaulim (MK) e a CCA cumprem os requisitos químicos especificados. Também se constatou que a finura do MKA foi de 990 m²/kg e a do MKB de 1.024,7 m²/kg; a CCA se apresentou um pouco mais fina

(975 m²/kg) e as escórias mantiveram-se em faixas de finura em torno de 450 m²/kg, usuais para cimento Portland. O ensaio foi realizado a partir do permeabilímetro de Blaine.

A Figura 2 apresenta as curvas das análises de difração por raios X (DRX) dos materiais. O difratômetro utilizado é da marca Panalytical, modelo EMPYREAN, utilizando um tubo de radiação Cu-K α (40 kV, 25 mA), com uma faixa (2 θ) variando de 5° a 60°. As escórias A e B e o MKA apresentam-se como amorfos, ou seja, sem picos característicos nos difratogramas, o que indica a ausência de um arranjo ordenado de átomos. O MKB apresentou picos definidos de quartzo, caulinita, muscovita e hematita. Além disso, o teor de ferro encontrado na análise química do metacaulim pode ser confirmado pela presença de hematita, o que confere a cor vermelho-alaranjada ao material, como observado na Figura 1e. A cinza da casca de arroz (CCA) apresentou um halo amorfo característico de materiais pozolânicos, além de um pico de SiO₂.

Figura 2 – Difratogramas de Raios – X das escórias, cinza da casca de arroz (CCA) e metacaulim (MK)



M -Muscovita, C – Quartzo, H – Hematita, K – calcita

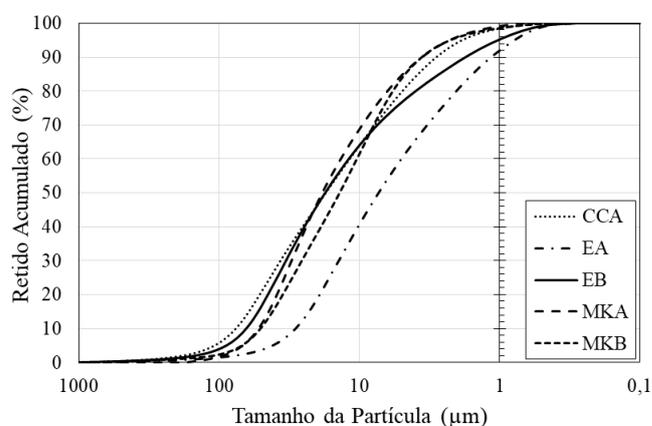
Fonte: resultado da pesquisa.

Outra característica que se difere entre os dois metacaulins (MK) estudados é o grau de cristalinidade, como pode ser observado na análise de difração de raios X (DRX), na qual o MKA apresenta um halo amorfo entre 150 e 300, característico do material e identificado por Ramasamy *et al.* (2015). O MKB, por sua vez, apresentou picos bem definidos de quartzo (26,740), caulinita (17,960; 19,920 e 45,720), muscovita (8,940; 12,950; 45,720) e hematita (45,720 e 550), que confere coloração vermelho-alaranjada ao material, como já observado por Tchakouté *et al.* (2018) e El-Diadamony *et al.* (2018). O grau de amorfismo do material pode ser explicado pelos diferentes processos de calcinação que esses materiais sofreram. A calcinação influencia a qualidade

do metacaulim, e a temperatura ideal para esse processo é definida em função da temperatura ótima para a desidroxilação da caulinita, entre 600 °C e 800 °C (Oliveira *et al.*, 2007; Siddique e Khan, 2011; Rashad, 2013).

A Figura 3 mostra as curvas obtidas por granulometria a laser das partículas, e a Tabela 2 mostra o tamanho das partículas de cada material retido acumulado em 50% e 90%. O ensaio foi realizado utilizando um granulômetro a laser por via seca da marca CILAS, modelo 1064.

Figura 3 – Distribuição granulométrica das escórias, cinza da casca de arroz (CCA) e metacaulim (MK)



Fonte: resultado da pesquisa.

Tabela 2 – Tamanho das partículas (µm) de cada material retido acumulado em 50 e 90%.

% Retida Acumulada	EA	EB	CCA	MKA	MKB
50%	6,13	14,74	14,59	11,62	15,45
90%	23,89	53,74	63,7	42,5	43,9

Fonte: resultado da pesquisa.

Observa-se que as escórias e a cinza da casca de arroz (CCA) apresentam uma faixa granulométrica semelhante; já os metacaulins (MK) possuem um tamanho de partícula inferior ao dos demais materiais, como já observado nos valores de superfície específica.

O ativador alcalino definido para a utilização neste trabalho foi o hidróxido de sódio (NaOH), da marca Sodabel, 99% de pureza, em escamas e de alta concentração, para uso doméstico.

Métodos

A definição das composições utilizadas foi baseada no trabalho de Frare (2018), no qual foram realizados estudos em cimentos álcali-ativados (CAA) compostos por escória de alto-forno, cinza da casca de arroz (CCA) e metacaulim (MK),

ativados por solução de NaOH em uma proporção de 5%, a qual foi misturada manualmente e, logo após, utilizada na composição do CAA. A relação água/aglomerante foi de 0,40, sendo esses parâmetros utilizados devido aos melhores resultados obtidos em ensaios preliminares. Assim, esse traço foi utilizado como referência para a produção das pastas, alterando-se apenas os tipos de MK empregados. A Tabela 3 mostra as proporções de mistura utilizadas no programa experimental. Observa-se que a relação entre os componentes químicos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para todos os traços é de 4,4, conforme utilizado por Frare (2018).

Para a moldagem das pastas, o ativador alcalino foi diluído na água de amassamento, enquanto os materiais secos foram previamente misturados entre si e, depois, com a água de amassamento por 1 minuto.

Tabela 3 – Proporções de mistura das pastas de CAA

	EA (%)	EB (%)	CCA (%)	MKA (%)	MKB (%)	NaOH (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	A/C
EA-MKA	65	0	27	8	0	5	4,4	0,4
EA-MKB	70	0	24	0	6	5	4,4	0,4
EB-MKA	0	73	17	10	0	5	4,4	0,4
EB-MKB	0	70	28	0	12	5	4,4	0,4

Fonte: dados da pesquisa.

A pasta resultante foi colocada em moldes cúbicos com arestas de 2 cm e adensada com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, foi armazenada em câmara úmida (95% de umidade relativa) a uma temperatura de 23°C, sendo desmoldada após 24 horas e mantida nas mesmas condições de cura até a idade de rompimento.

a. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em uma prensa modelo DL-30000 (EMIC, Brasil), aplicando-se uma carga de 1 mm/min. Esse ensaio foi realizado para cada série de teste com três corpos de prova cúbicos. As idades para a realização do ensaio foram: 7, 28 e 90 dias.

b. Calorimetria de condução isotérmica

O ensaio de calorimetria de condução isotérmica teve como objetivo obter as curvas referentes à taxa de calor de hidratação liberada pelas pastas de cimento. Essas pastas foram inseridas no calorímetro da marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC, logo após a mistura da pasta, e monitoradas por 7 dias à temperatura de 23°C.

c. Investigação da microestrutura

Processo de interrupção de hidratação

O processo de interrupção da hidratação foi realizado por meio da troca de solvente, submergindo-se as amostras em acetona por um período de 2 horas, conforme Frare (2018). Em seguida, o líquido foi retirado com o auxílio do filtro de Buchner acoplado a uma bomba a vácuo, seguido de secagem

em estufa a uma temperatura de 60 °C por 30 minutos, para a completa evaporação do solvente.

Difração de Raios – X (DRX)

O ensaio de espectroscopia por difração de raios X foi conduzido com um equipamento da marca Panalytical, modelo EMPYRE-AN. As amostras foram avaliadas de acordo com o comprimento de onda de 1,54 Å, ângulo de varredura de 5° a 70° (2θ) e passo de 0,020, nas idades de 7 e 28 dias. Para a análise de DRX, as amostras foram moídas e passadas por uma peneira de 75 μm.

Microscopia Eletrônica de Varredura

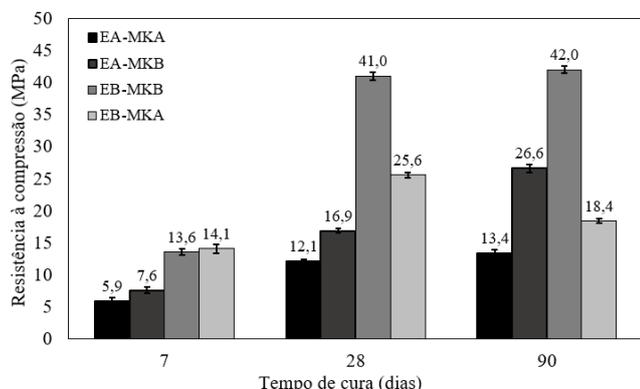
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o auxílio do microscópio EVO MA 15 e fornece informações a respeito da morfologia da amostra sólida, sendo realizada nas idades de 7 e 28 dias. Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram apenas fragmentadas em partes com cerca de 5 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resistência à compressão

A Figura 4 apresenta os resultados do ensaio de resistência à compressão, realizado com cimentos álcali-ativados contendo escória A e B (EA e EB) e metacaulim A e B (MKA e MKB). O aumento da resistência mecânica nos cimentos é um parâmetro de suma importância para medir o desempenho dos materiais, consequentemente, de argamassas e concretos.

Figura 4 – Resistência à compressão para o CAA com EA e EB com MKA e MKB



Fonte: resultado da pesquisa.

Pode-se observar que a resistência à compressão para EB-MKB foi 63,4% maior do que a do EB-MKA, atingindo 41 MPa e 26 MPa aos 28 dias, respectivamente. Já o EA-MKB superou a resistência à compressão do EA-MKA em 72,2%, sendo que o primeiro atingiu 18 MPa e o segundo 13 MPa. Isso mostra que a compatibilidade química entre a escória e o metacaulim é um fator importante na regulação da resistência à compressão. Essa relação pode ser explicada pela reatividade dos dois MKs, pois o MKB apresenta um halo amorfo entre 15° e 30°, não sendo identificados picos cristalinos; ao contrário do difratograma do MKA, que apresenta uma incidência significativa de fases cristalinas e, conseqüentemente, é menos reativo do que o MKB.

Observa-se ainda que, para os CAA's com escória EB, os dois MKs (MKA e MKB) desenvolveram um ganho de resistência maior aos 28 dias de cura, o que pode ser explicado pela maior formação do gel CSH/CASH. Estudos indicam que, em ambientes fortemente alcalinos contendo hidróxido de cálcio, pozolanas, como o MK, encontram-se em desequilíbrio físico-químico, gerando a dissolução de íons de hidróxido de cálcio, silício e alumínio. Esse fenômeno ocorre devido à elevada superfície específica e à quebra da estrutura cristalina do material. Assim, esse efeito pode ter ocorrido em maior proporção no CAA com escória EB, pela maior concentração de cálcio em sua composição, gerando uma maior quantidade de produtos hidratados (Hewlett *et al.*, 2004; Duxson *et al.*, 2006; Gameiro *et al.*, 2012; Gameiro *et al.*, 2012b; Dinakar *et al.*, 2013).

Após 90 dias de cura, a amostra EB-MKA apresentou uma queda na resistência à compressão, o que indica a possível ocorrência de reações secundárias ou mudanças na microestrutura do material ao longo do tempo. Esse fenômeno também foi observado por Vargas *et al.* (2006), que reportaram um decréscimo de resistência em materiais contendo elevados teores de CaO (43%), em que ocorreram reações deletérias na estrutura, como a formação de fases expansivas ou instáveis

que comprometeram a integridade do material.

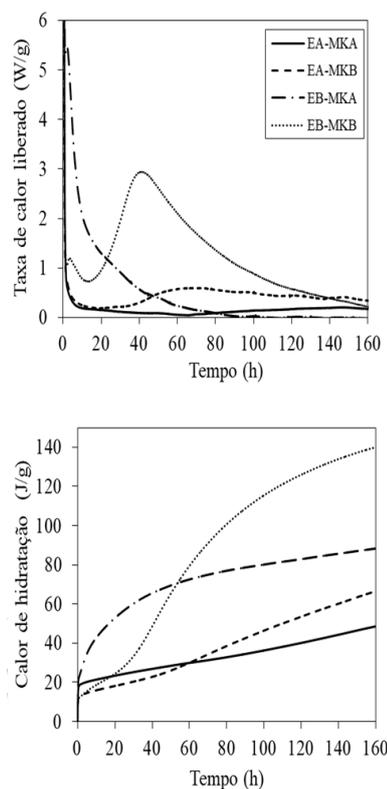
No caso da amostra EB-MKA, a presença de um teor significativo de CaO na composição da escória pode ter promovido a formação de produtos indesejáveis, como carbonatos de cálcio ou a recristalização de fases menos estáveis ao longo do tempo. Esses processos podem resultar em microfissuração ou enfraquecimento da matriz, levando à diminuição da resistência. Por outro lado, as outras formulações, contendo menores quantidades de CaO, não apresentaram esse comportamento, sugerindo que o teor de cálcio tem um papel crítico na durabilidade e estabilidade das fases formadas em cimentos álcali-ativados.

A presença de CCA contribuiu para que a reação entre SiO₂ e CaO, presente na escória, também contribuísse para a formação de CSH. Isso pode ser confirmado por Frearson (1986 *apud* Pal *et al.*, 2003), que observaram que a atividade hidráulica se intensifica com o aumento do teor de CaO e diminui com o aumento do teor de sílica.

Calorimetria

A Figura 5 mostra as curvas da taxa de liberação de calor e do calor acumulado obtidas a partir da análise de calorimetria de condução isotérmica para os CAA's com escória A e B (EA e EB) e metacaulim A e B (MKA e MKB).

Figura 5 – Taxa de calor liberado e calor de hidratação acumulado para os CAA's com EA e EB e com MKA e MKB



Fonte: resultado da pesquisa.

As pastas de CAA apresentaram um calor de hidratação acumulado e uma taxa de calor liberado relativamente baixa quando comparadas ao cimento Portland e outros CAA's (Mostafa e Brow, 2005; Ben Haha *et al.*, 2012; Frare, 2018; Wang *et al.*, 2018). É possível observar que, para o EA-MKB, o pico de hidratação ocorreu de forma gradativa e próximo a 60 horas, o qual foi levemente maior que aquele apresentado pelo EA-MKA, o que indica mais reatividade e, conseqüentemente, maior resistência mecânica.

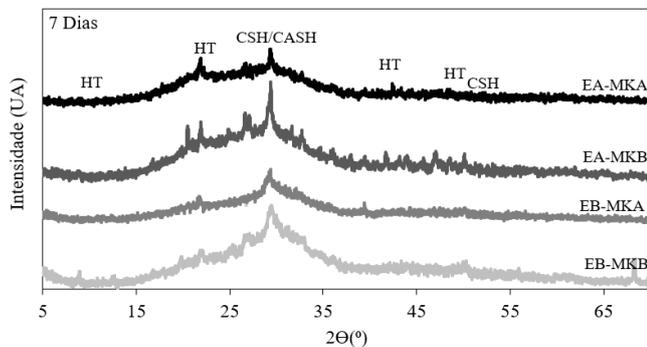
Para o EB-MKB observou-se maior liberação de calor que o EB-MKA nas primeiras horas de monitoramento. Essa diferença foi maior no que diz respeito ao calor de hidratação total, o que justifica maior resistência mecânica do EB-MKB.

O calor de hidratação liberado pelos aglomerantes para a formação dos produtos hidratados está intimamente ligado ao ganho de resistência à compressão. No entanto, quando muito elevado, ele pode gerar fissuras devido à retração térmica do material e diminuir sua resistência mecânica. No que se refere às amostras em questão, elas apresentam baixo calor de hidratação quando comparadas com outros CAA's e amostras com maior calor de hidratação e, conseqüentemente, demonstram maiores resistências mecânicas (Mostafa e Brow, 2005; Ben Haha *et al.*, 2012; Frare, 2018; Wang *et al.*, 2018).

Difração de Raios-X

De acordo com as Figuras 6 e 7, pode-se notar que, em todas as amostras analisadas, houve a formação do principal composto hidratado responsável pelo aumento de resistência, o CSH/CASH, cujo halo amorfo principal é observado em 29° (2 θ). Para o EA, aos 7 dias, o pico principal de CSH/CASH foi mais intenso com o uso do MKB, mas aos 28 dias foi mais intenso com o uso de MKA. Além disso, nota-se que todas as pastas apresentaram picos de hidrotalcita.

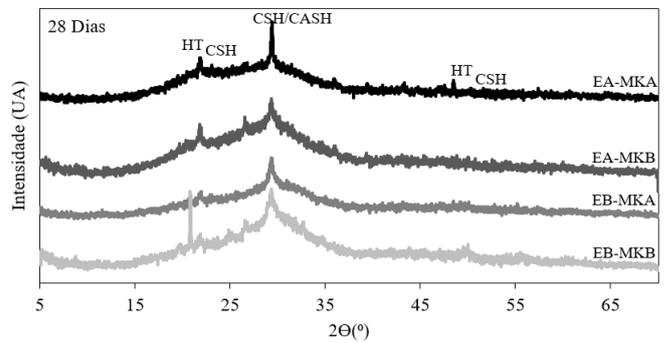
Figura 6 – Difratoformas de Raio – X para o EA e EB com MKA e MKB para a idade de 7 dias de cura



S – Sílica, HT – Hidrotalcita, CSH – Silicato de cálcio hidratado, CASH – Aluminossilicato de cálcio hidratado.

Fonte: resultado da pesquisa.

Figura 7 – Difratoformas de Raio – X para o EA e EB com MKA e MKB para a idade de 28 dias de cura



HT – Hidrotalcita, CSH – Silicato de cálcio hidratado, CASH – Aluminossilicato de cálcio hidratado.

Fonte: resultado da pesquisa.

Para o EB, em ambas as idades, nota-se que o pico principal do CSH/CASH se apresenta ligeiramente mais intenso com MKB, o que poderia explicar seus maiores valores de resistência mecânica. Também se observa, em todas as pastas, a discreta presença de picos de hidrotalcita.

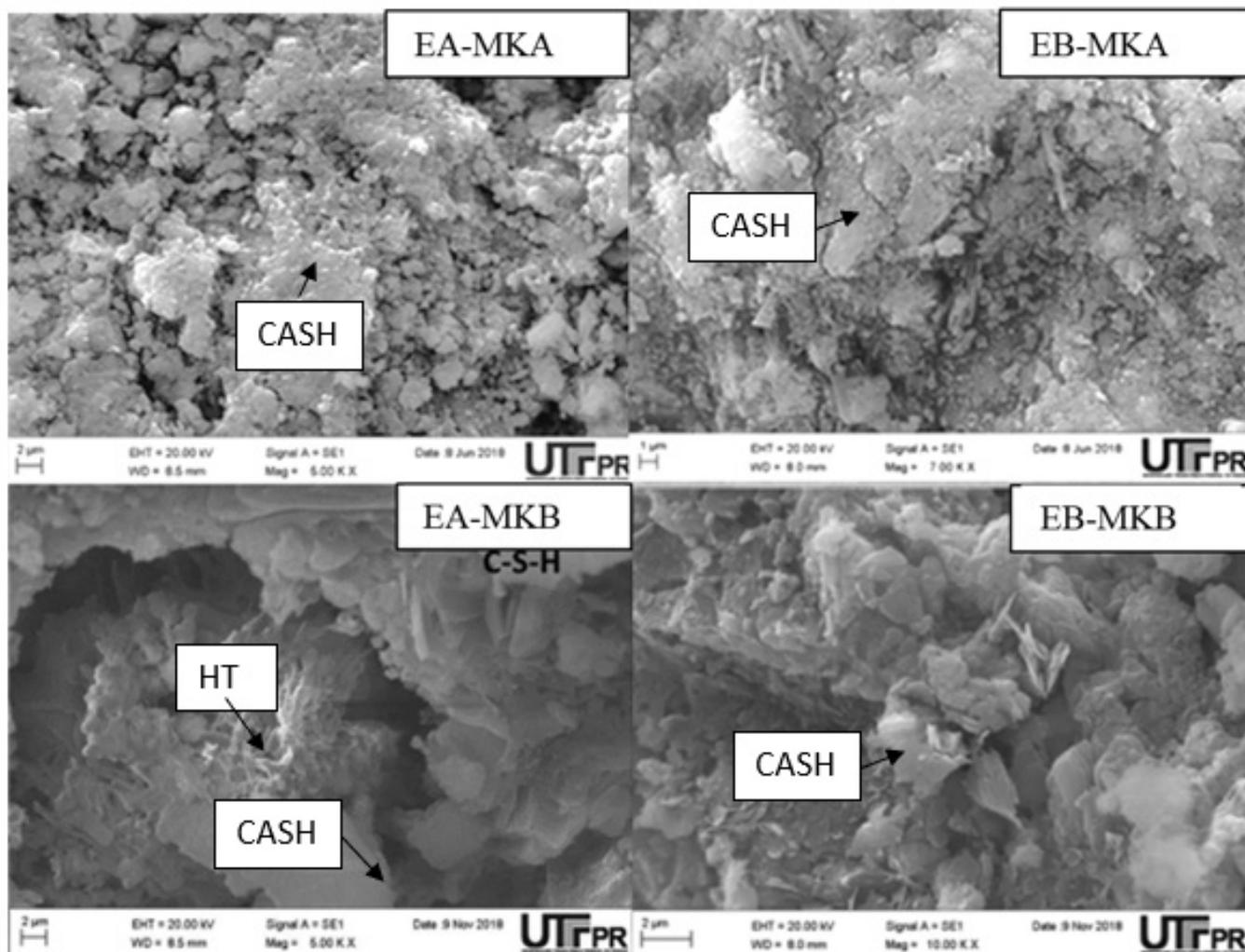
De acordo com a bibliografia, amostras de DRX que apresentam um caráter mais amorfo, com picos mais largos e menor quantidade de picos de CSH/CASH, tendem a desenvolver maior resistência mecânica. Essas características foram observadas em todas as amostras, porém com maior evidência nas amostras EB-MKA e EB-MKB (Frare *et al.*, 2024; Taylor, 1997).

As amostras também apresentaram um pico de hidrotalcita (HT) entre 20-25° 2θ. A formação dessa fase pode estar associada à presença de alumina no metacaulim, que reage com magnésio em ambientes alcalinos, formando hidrotalcita, um carbonato duplo lamelar de magnésio e alumínio (Mg, Al). Embora a alumina seja um componente comum nos cimentos álcali-ativados, a presença de magnésio na escória de alto-forno pode fornecer as condições ideais para a formação de hidrotalcita. Esse processo ocorre especialmente em sistemas ricos em alumina e magnésio, como descrito por Chen e Brouwers (2007), Gruskovnjak (2008) e Frare *et al.* (2024).

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 8 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os CAA's estudados. Essas imagens identificam o aspecto dos compostos formados pela hidratação.

Figura 8 – Microscopia de varredura eletrônica para o EA e EB com MKA e MKB com 28 dias de cura



HT-Hidrotalcita, CSH-Silicato de cálcio hidratado.

Fonte: Frare *et al.*, 2024.

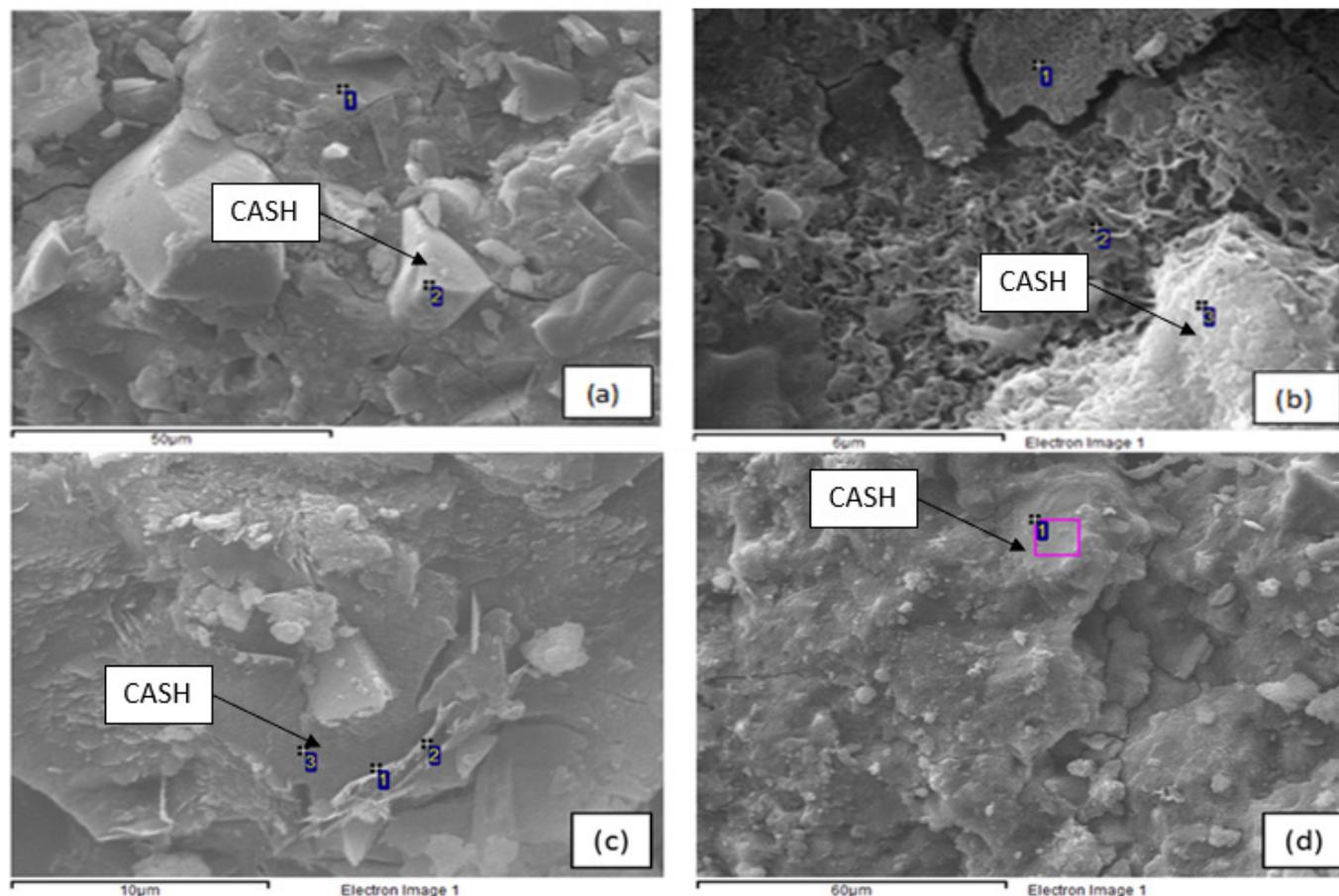
De acordo com a análise de DRX dos CAA's, todas as amostras indicaram a formação de CSH/CASH, produto da hidratação do cimento responsável pelo ganho de resistência mecânica (Metha e Monteiro, 2000), sendo que as amostras com MKB apresentaram também formação de hidrotalcita. Esses compostos podem ainda ser observados nas análises de MEV. As imagens de hidrotalcita observadas no MEV são consistentes com o trabalho de Pérez-Ramirez e Abelló (2006).

Porém, o CSH formado em cada amostra apresenta características distintas. As amostras que contêm MKB aparentam uma formação de CSH mais compacta, enquanto as pastas com MKA indicam maior porosidade. Essa porosidade pode ter relação com a água de amassamento; porém, ao prosseguir o processo de hidratação, a formação dos produtos preenche

parte dos poros (Frías e Cabrera, 2000). Alguns autores concluíram que a presença de cálcio na composição dos CAA's aumenta a resistência à compressão, devido à formação de uma estrutura mais compacta e menos porosa (Van Jaarsveld e Van Deventer, 2003; Provis *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2005). Para as composições com escória B, foi identificada uma maior formação de CASH com uma estrutura ligeiramente mais amorfa, o que pode ter contribuído para a obtenção de maiores resistências.

Esses resultados e características do gel CSH/CASH estão de acordo com as análises de MEV-EDS obtidas por Frare *et al.* (2024), apresentadas na Figura 9 e na Tabela 4.

Figura 9 – Microscopia de varredura eletrônica identificação do gel hidratado CASH em CAA



Fonte: Frare *et al.*, 2024.

Tabela 4 – EDS pontos identificados na microscopia da Figura 9

	Point	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Total
(a)	1	60.90	5.80	3.50	5.30	13.30	0.80	10.50	-	100
	2	57.30	0.80	4.10	6.40	16.70	0.60	14.00	0.30	100
(b)	1	57.00	5.20	2.20	3.40	13.80	0.30	18.20	-	100
	2	53.20	5.80	2.10	3.30	14.70	0.30	20.30	0.30	100
	3	63.00	8.90	1.90	2.90	11.90	0.30	11.20	-	100
(c)	1	56.20	4.23	1.73	4.33	18.70	0.51	13.98	0.33	100
	2	40.89	3.24	1.47	3.93	37.66	1.07	11.37	0.36	100
	3	48.46	5.55	1.07	5.18	23.84	0.66	14.91	0.34	100
(d)	1	57.18	0.60	2.97	4.21	15.26	0.19	19.08	0.19	100

Fonte: Frare *et al.*, 2024.

A presença de CASH pode ser confirmada pela maior quantidade dos elementos Ca, Si e Al nas pastas compostas tanto pela escória A quanto pela B. A presença de Al está relacionada à incorporação do MK nas pastas (Tabela 3) (Frare *et al.*, 2024).

CONCLUSÕES

Considerando-se o estudo comparativo de dois metacaulins em aplicação no CAA, pode-se concluir que: a compatibilidade química entre a escória e o metacaulim é importante para o desenvolvimento da resistência à compressão nos cimentos álcali-ativados. O metacaulim B (MKB), com sua estrutura amorfa e maior reatividade, proporcionou um desempenho significativamente superior em comparação ao metacaulim A (MKA), resultando em resistências à compressão mais elevadas.

A maior concentração de cálcio na escória (EB) favoreceu a formação de produtos hidratados, como o gel CSH/CASH, contribuindo para o ganho de resistência nos primeiros 28 dias.

As amostras de CAA, apesar de apresentarem um calor de hidratação acumulado e uma taxa de liberação de calor relativamente baixa, demonstraram um desempenho mecânico de até 40 MPa aos 28 dias.

A maior intensidade dos picos de CSH/CASH nas amostras com MKB, especialmente nas composições com escória B, está diretamente relacionada ao aumento da resistência mecânica observada. A formação de uma estrutura mais compacta e menos porosa nas pastas contendo MKB, evidenciada pela análise de MEV, sugere melhor reatividade e compatibilidade química, o que favorece o desenvolvimento de uma matriz mais densa. Em contraste, as amostras com MKA, embora também apresentem formação de CSH/CASH, indicam maior porosidade, fator que pode ter limitado seu desempenho mecânico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Sílica Verde e à empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio LTDA pelo fornecimento da sílica da casca de arroz e do metacaulim para a realização desta pesquisa, à Central de Análises (*Campus* Pato Branco), ao Laboratório de Caracterização de Materiais (*Campus* Curitiba), ambos da UTFPR, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, v. 47, p. 55–62, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

AYDIN, S.; BARADAN, B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites: Part B*, p. 166–172, 2014.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos Resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para a produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 36-42, 2012.

BELTRAME *et al.* Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: resistance to attack by sodium and magnesium sulfates. *Construction and Building Materials*. Volume 238, 30, 2020.

BEN HABA, M. *et al.* Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research*, v. 42, ed. 1, p. 74–83, 2012.

BEN HABA, M. *et al.* Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 1, p. 955-963, 2011.

CADORE *et al.* An investigation of the carbonation of alkaline activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal. *Construction and Building Materials*. Volume 226, 30, p. 117-122, 2019.

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

DINAKAR, P. *et al.* Effect of metakaolin content on the properties of high strength concrete, *Int. J. Concr. Str. Mater.* 7 (3) 215–223, 2013.

DUXON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art *J Mater Sci*, 42, pp. 2917-2933, 2007.

DUXON, P. *et al.* Geopolymer Technology: the Current State of the Art. *Advances In Geopolymer Science & Technology*. Springer Science+Business, 2006.

EL-DIADAMONY, H. A. *et al.* Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *Housing and Building National Research Center HBRC Journal*. 14, p.150-158, 2018.

ELIE *et al.* Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: challenge of the sustainability. *Journal of Cleaner Production*. Volume 278, 1, 2021.

- FILIPPIS *et al.* Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag. *Construction and Building Materials*. Volume 266, Part A, 10, 2021.
- FRARE, A. Uso da cinza de casca de arroz em cimentos álcali-ativados como fonte alternativa de sílica. 018. 69f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.
- FRARE, A. *et al.* Study of SiO₂/Al₂O₃ and CaO/SiO₂ Relationships in Activated Alkali Cements. *Rev. IBRACON Estrut. Mater*, v. 17, n. 3, p. e17313, 2024.
- FRARE, A.; ANGULSKI DA LUZ, C. Cimentos álcali-ativados: efeito da cura térmica no desenvolvimento da resistência mecânica. *Matéria (Rio J.)*. vol.25, n.1, 2020.
- FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of MK-cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 30, p.561–569. 2000.
- GAMEIRO, A. L. *et al.* Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*, v. 535, n. 0, p. 36-41, 2012a.
- GAMEIRO, A. L. *et al.* Lime-metakaolin hydration products: a microscopy analysis. *Mater. Tehnol.*, v. 46, n. 2, p. 145-148, 2012b.
- GRACIOLI, B. *et al.* Considerations on the mechanical behavior and hydration process supersulfated cement (CSS) formulated with phosphogypsum. *Revista Matéria ISSN 1517-7076 artigo e11775*, vol.22, n.1, p. 11775, 2017.
- GRUSKOVNJAK, A. E. A. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research*, p. 983–992, 2008.
- HEWLETT LEA's, P. C. *Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, Butterworth-Heinmann, 2004.
- JUENGER, M. C. G. *et al.* Advances in Alternative Cementitious Binders. *Cement and Concrete Research*, v.41, p. 1232-1243, 2011.
- KOMNISTSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Miner Eng*, 20, pp. 1261-1277. 2007.
- KUMAR *et al.* Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement J. Davidovits (Ed.), *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quetin. pp. 113-116. 2005.
- LANGARO, E. A. *et al.* The influence of chemical composition and fineness on the performance of alkali-activated cements obtained from blast furnace slags. *Revista Matéria*. ISSN 1517-7076 artigo e11792. vol. 22 n. 01, 2017.
- LI, C. *et al.* A review: the comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cem Concr Res*, 40, pp. 1341-1349. 2010.
- LOTTHENBACH, B. *et al.* Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, 41, p. 1244-1256, 2011.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 3rd ed. New York. London: McGraw-Hill, 2006.
- MONTEIRO *et al.* The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cem Concr Res*, 2010 (40), pp. 189-196. 2010.
- MOSTAFA, N. Y.; BROW, P. W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta*. Volume 435, Issue 2, p. 162-167. 2005.
- MOUIN, G. *et al.* CO₂ emission reduction in the cement industry by using a solar calciner. *Renewable Energy*, 145, p.1578-1596, 2020.
- NASIR *et al.* Magnesium sulfate resistance of alkali/slag activated silico-manganese fume-based composites. *Construction and Building Materials*. Volume 265, 30 December 2020.
- NATH, S. K.; KUMAR, S. Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. *Constr Build Mater*, 38, pp. 924-930. 2013.
- OLIVEIRA, C. Avaliação microestrutural e comportamento físico e mecânico de concretos de alto desempenho produzidos com metacaulim. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 196f. 2007.
- PACHECO-TORGAL, F. *et al.* Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Constr Build Mater*, 30, pp. 400-405. 2012.
- PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1481-1486, 2003.

- PAVEL, R. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr Build Mater*, 24, pp. 1176-1183. 2010.
- PELISSER *et al.* Compressive strength, modulus of elasticity and hardness of geopolymeric cement synthesized from non-calcined natural kaolin. *Journal of Cleaner Production*. Volume 280, Part 1, 20, 2021.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S. Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM): Comparison with TGA and DTA. *Thermochimica Acta* 444 (2006): 75-82.
- PINHEIRO *et al.* Application of the response surface method to optimize alkali-activated cements based on low-reactivity ladle furnace slag. *Construction and Building Materials*. Volume 264, 20, 2020.
- PROVIS, J. L. *et al.* Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 3075-3085, 2005.
- RAMASAMY, S. *et al.* Recent dissertations on kaolin based geopolymer materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*. 42: p. 83-91. 2015.
- RASHAD, A. Alkali-activated metakaolin: a short guide for civil Engineer – an overview. *Constr Build Mater*, 41, pp. 751-765. 2013.
- RASHAD, A. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*. Volume 41, Pages 303-318. 2013.
- SHI, C. *et al.* New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, ed. 7, p. 750–763, 2011.
- SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. *Supplementary cementing materials*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- SUKMAK, P. *et al.* Strength development in clay–fly ash geopolymer. *Constr Build Mater*, 40, pp. 566-574. 2013.
- TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing, 1997.
- TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* The effects of synthesized calcium phosphate compounds on the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Construction and Building Materials*. Volume 163, 28. p. 776-79228. 2018.
- TEODORO, R. *et al.* Influence of Different Types of Metakaolin on Compressive Strength and Chloride Migration of Concrete. XV International Conference on Durability of Building Materials and Components. DBMC 2020. Barcelona – Spain. 2020.
- TUYAN *et al.* Development of sustainable alkali-activated slag grout for preplaced aggregate concrete. *Journal of Cleaner Production*. Volume 277, 20 December 2020.
- VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers *Mater. Lett.*, 57 (7) pp. 1272-1280. 2003.
- VARGAS, A.S. *Cimento Ecológico: Um Compromisso da Indústria da Construção Civil para com as Gerações Futuras*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- WANG, L. *et al.* Hydration, mechanical property and CSH structure of early-strength low-heat cement-based materials. *Material Letters*, Wuhan, China, v. 217, p.151-154, 2018.
- XUE *et al.* Mecanismos de hidratação e durabilidade de cimentos alcalinos hí-bridados (hacs): uma revisão. *Construção e materiais de construção*. Volume 266, Parte A, 10 de janeiro de 2021.
- YAN *et al.* Mechanical performance and reaction mechanism of copper slag activated with sodium silicate or sodium hydroxide. *Construction and Building Materials*. Volume 266, Part A, 10 January 2021.
- ZIVICA, S. *et al.* Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction. *Constr Build Mater*, 25, pp. 2206-2213. 2011.