



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



LEONARDO SANTOS GRATÃO

**OS EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE
PNEUS NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS A BASE DE
GEOPOLÍMEPO**

Uberlândia

2021

LEONARDO SANTOS GRATÃO

**OS EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE
PNEUS NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS A BASE DE
GEOPOLÍMEPO**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Estruturas e Construção Civil

Orientadora: Prof. Dra. Leila Aparecida de Castro Motta

Coorientador: Dr. Rondinele Alberto dos Reis Ferreira

Uberlândia

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

G771 Gratão, Leonardo Santos, 1985-
2021 Os efeitos da incorporação de resíduos de pneus nas
propriedades de compósitos a base de geopolímero
[recurso eletrônico] / Leonardo Santos Gratão. - 2021.

Orientadora: Leila Aparecida de Castro Motta.
Coorientador: Rondinele Alberto dos Reis Ferreira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Civil.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.512>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia civil. I. Motta, Leila Aparecida de
Castro, 1970-, (Orient.). II. Ferreira, Rondinele Alberto
dos Reis, 1984-, (Coorient.). III. Universidade Federal
de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Civil. IV.
Título.

CDU: 624

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 271, PPGEC				
Data:	1 de Outubro de 2021	Hora de início:	9:30 h	Hora de encerramento:	12:05h
Matrícula do Discente:	11912ECV024				
Nome do Discente:	Leonardo Santos Gratão				
Título do Trabalho:	Os efeitos da incorporação de resíduos de pneus nas propriedades de compósitos a base de geopolímero				
Área de concentração:	Estruturas e construção civil				
Linha de pesquisa:	Construção Civil				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Inovação em materiais de construção civil				

Reuniu-se, em sessão pública pela plataforma Conferência Web (MConf) provida pela Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, assim composta pelos Professores Doutores: Cleber Marcos Ribeiro Dias - PPGEC/UFBA, Heber Martins de Paula - PPGEC/UFCAT e Leila Aparecida de Castro Motta orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Leila Aparecida de Castro Motta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Leila Aparecida de Castro Motta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heber Martins de Paula, Usuário Externo**, em 01/10/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cleber Marcos Ribeiro Dias, Usuário Externo**, em 01/10/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3043388** e o código CRC **0757814C**.

LEONARDO SANTOS GRATÃO

**OS EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE
PNEUS NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS A BASE
DE GEOPOLÍMEPOS**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Estruturas e Construção Civil

Uberlândia, 2021

Banca Examinadora:

Leila Aparecida de Castro Motta – Doutora (PPGEC/UFU)

Cleber Marcos Ribeiro Dias – Doutor (PPEC/UFBA)

Heber Martins de Paula – Doutor (PPGEC/UFCAT)

Dedico esta Dissertação, primeiramente a Deus, nosso pai e criador, por ter me sustentado e me guiado durante toda essa caminhada. Aos meus pais, Maurílio Gratão e Leila Maria, por toda uma vida de esforço, amor e dedicação. A minha esposa Gabriella, por todo seu amor, por ser minha companheira de vida e grande incentivadora. E por fim, aos meus amados filhos, Kayo e Daniel, minha grande razão de viver e minha fonte de alegrias.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, fonte de toda a criação e vida, que me deu forças para superar os obstáculos e concluir esta fase tão árdua da minha vida.

Aos meus pais Maurílio Gratão e Leila Maria dos Santos Gratão por todo seu amor, apoio, incentivo, ensinamentos e dentre tantas outras coisas, por me mostrarem o valor da educação e o seu poder revolucionário na vida das pessoas.

A minha esposa, Gabriella de Freitas Alves que foi, é e sempre será fonte de inspiração para todos os dias da minha vida, obrigado por todo o amor, paciência, apoio e incentivo. Te amo!

Aos meus filhos, Kayo dos Santos Gratão e Daniel Alves Gratão que são a minha maior alegria na vida, são por eles e para eles que eu me esforço em ser melhor a cada dia.

Ao meu sogro e sogra, João Diogo Alves e Vera Lúcia de Freitas Alves, por todo apoio, incentivo e compreensão ao longo de todos esses anos.

Ao meu irmão e minha cunhada, Rodrigo Santos Gratão e Samylle Dayse Santos Silva Lima, meu melhor amigo e sua amada que se preocupam e cuidam da nossa família.

A minha irmã e meu cunhado, Marcella Santos Gratão Franzen e Benjamin Alexander Franzen, que mesmo estando longe se fazem presentes com todo o seu amor e dedicação a nossa família.

Ao meu cunhado e cunhada, Edgard de Freitas Alves e Poliana Fagundes Precioso, por toda felicidade e alegria em nossos encontros festivos e animados.

Aos meus sobrinhos, Benício Gratão Franzen, Augusto Gratão Franzen, Félix Gratão Franzen, Isadora Gratão Franzen, João Lázaro Alves Precioso e Eduarda Alves Precioso, por toda a felicidade e alegria contidos em cada abraço e sorriso.

A minha orientadora Leila Aparecida de Castro Motta, por sua orientação, amizade, incentivo, paciência e por acreditar e lutar por mim, fazendo que este trabalho fosse possível.

Ao meu coorientador Rondinele Alberto dos Reis Ferreira, por sua orientação, amizade, incentivo, paciência e por suas críticas construtivas que tornaram esse trabalho muito melhor.

A todos os ótimos professores da FECIV que eu tive o prazer de conhecer, especialmente as professoras Eliane Betânia Carvalho Costa e Maria Cristina Vidigal de Lima que se preocupam e cuidam de cada um dos seus alunos.

A todos os meus colegas do mestrado, especialmente ao Lucas Guedes Dantas, a Lais Sousa Leão e a Ismara Simão Curi Arantes que me ajudaram em várias disciplinas, em vários ensaios do laboratório e durante toda a pesquisa com suas ideias e dicas.

A todos os técnicos da FECIV, IQ, FEQ e de toda UFU, especialmente ao Rafael Monteiro Jorge Alves de Souza, a Cristiane Pires, ao Wanderly Geraldo da Silva, ao Flaysner Magayver Portela, ao Roni Marcos dos Santos e ao Rafael Ramos Heilbuth por todo o apoio, ajuda e amizade.

A empresa Metacaulim do Brasil pelo incentivo a esta pesquisa com a doação de metacaulim.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de crescer tanto profissionalmente como pessoalmente.

A todos meus sinceros agradecimentos, sem a ajuda de vocês não teria conseguido concluir o meu mestrado. Muito Obrigado!!! Que Deus abençoe todos vocês e suas famílias!!!

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido
e não na vitória propriamente dita.”

(Mahatma Gandhi)

“Eu acredito na intuição e na inspiração.
A imaginação é mais importante que o conhecimento.
O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro,
estimulando o progresso, dando à luz à evolução.
Ela é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica.”

(Albert Einstein)

“Se fosse só por mim eu não teria conseguido,
mas pelas pessoas que amamos, fazemos muito
mais do que achávamos que seríamos capazes.”

(O Autor)

RESUMO

O crescimento econômico e populacional, impulsionam a extração de recursos naturais de modo intenso, prejudicando o meio ambiente e a saúde humana. A indústria da construção civil utiliza grande quantidade de matérias primas, de energia, usa materiais cuja produção emite gases poluentes e ainda gera grande volume de resíduos. Por outro lado, o setor da construção tem grande potencial de absorver vários tipos de resíduos na produção de materiais de construção mais sustentáveis, minimizando, assim, o impacto do setor no meio ambiente. Nesse sentido, esta pesquisa propõe avaliar o uso de resíduos de borracha de pneu em argamassa geopolimérica à base de metacaulim ativada com solução de silicato de sódio (12 M) e hidróxido de sódio (15 M). Para tanto, foi definida a argamassa geopolimérica que servirá de referência para todos os compósitos com relação areia/metacaulim igual a 2, água/metacaulim 0,60 e $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5. Para a análise e otimização desses compósitos, foi utilizado o planejamento composto central com 18 experimentos para estudar a influência do teor de substituição (em volume) de areia por resíduos de borracha (1 a 20%), da porcentagem (em massa) de resíduo graúdo de borracha (0 a 100%) e do tempo de cura (1 a 28 dias). Foram avaliadas propriedades como resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massa específica, módulo de ruptura na flexão, módulo de elasticidade e tenacidade dos compósitos geopoliméricos produzidos. Além disso, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva e difração de raios x para avaliar a microestrutura e composição dos compósitos. Com a análise das superfícies de respostas, observou-se que a substituição da areia por resíduo de borracha teve pouca influência no módulo de elasticidade, a variação da granulometria teve pouca influência na resistência à compressão e no módulo de ruptura e o tempo de cura teve influência em todas as propriedades estudadas. Em comparação com o geopolímero de referência, foi observado que a substituição de 10,50% de areia por resíduo de borracha com apenas borracha graúda e 14,50 dias de cura apresentou redução na resistência à compressão de 20,41%, 12,18% na absorção de água, 13,73% no índice de vazios, 1,76% na massa específica e aumento de 15,08% no módulo de ruptura, 1,50% no módulo de elasticidade e 95,76% na tenacidade. Com a microscopia eletrônica de varredura foi observada que o aumento das dimensões do resíduo de borracha ocasionou diminuição da quantidade de poros na matriz, corroborando com a análise do índice de vazios, também foi observado redução do número de trincas com o aumento do teor de borracha, corroborando com a análise da tenacidade, podendo mudar o comportamento de ruptura do compósito de frágil para dúctil. Com o DRX observou-se que a matriz geopolimérica é composta por fases cristalinas e que não houve variação significativa na sua composição, mesmo com variação de tempo de cura e teor de resíduo. O compósito geopolimérico com borracha, pode ser utilizado em várias aplicações como: concretos ou fabricação de elementos pré-moldados para a construção civil.

Palavras-chave: Compósito geopolimérico. Resíduos de borracha de pneu. Planejamento Composto Central. Superfície de resposta. Metacaulim.

ABSTRACT

Economic and population growth drive the extraction of natural resources intensely, harming the environment and human health. The construction industry uses a large amount of raw materials, energy, uses materials whose production emits polluting gases and also generates a large volume of waste. On the other hand, the construction sector has great potential to absorb various types of waste in the production of more sustainable building materials, thus minimizing the sector's impact on the environment. In this sense, this research proposes to evaluate the use of tire rubber waste in geopolymers based on metakaolin activated with a solution of sodium silicate (12 M) and sodium hydroxide (15 M). For this purpose, the geopolymers that will serve as a reference for all composites with a sand/metakaolin ratio of 2, water/metakaolin of 0.60 and Na₂SiO₃/NaOH of 2.5 was defined. For the analysis and optimization of these composites, central composite planning with 18 experiments was used to study the influence of the replacement content (by volume) of sand by rubber residues (1 to 20%), of the percentage (by mass) of coarse rubber residue (0 to 100%) and cure time (1 to 28 days). Properties such as compressive strength, water absorption, void ratio, specific mass, flexural modulus of rupture, modulus of elasticity and toughness of the produced geopolymers were evaluated. Furthermore, analyzes were performed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and x-ray diffraction to evaluate the microstructure and composition of the composites. With the analysis of the response surfaces, it was observed that the replacement of sand by rubber residue had little influence on the modulus of elasticity, the variation in particle size had little influence on the compressive strength and on the modulus of rupture and the curing time had little influence on all properties studied. In comparison with the reference geopolymers, it was observed that the replacement of 10.50% of sand by rubber residue with only coarse rubber and 14.50 days of cure presented a reduction in compressive strength of 20.41%, 12.18 % in water absorption, 13.73% in void index, 1.76% in specific mass and increase of 15.08% in modulus of rupture, 1.50% in modulus of elasticity and 95.76% in toughness. With scanning electron microscopy it was observed that the increase in the dimensions of the rubber residue caused a decrease in the amount of pores in the matrix, corroborating with the analysis of the void index, it was also observed a reduction in the number of cracks with the increase in the rubber content, corroborating with the analysis of tenacity, which can change the rupture behavior of the composite from brittle to ductile. With the XRD it was observed that the geopolymer matrix is composed of crystalline phases and that there was no significant variation in its composition, even with variation in curing time and residue content. The geopolymer composite with rubber can be used in various applications such as: concrete or precast elements for civil construction.

Keywords: Geopolymer composite. Tire rubber waste. Central Composite Planning. Response surface. Metakaolin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Disponibilidade estimada de possíveis materiais cimentícios suplementares e fileres em comparação com a quantidade de cimento produzido.....	23
Figura 2 - Teoria de Davidovits: a) coleta e mistura de materiais; b) transporte e execução de blocos.....	33
Figura 3 - Difratogramas de raios X: a) Amostras de Cheops A, B, C, b) Calcário aglomerado com Geopolímero GP de 30%, 40%, 50% em massa.....	35
Figura 4 - Seção transversal da pedra de revestimento de Quéops.....	36
Figura 5 - Comparação dos espectros de RMN de Al obtidos do geopolímero (a) e das amostras da pirâmide de Quéops (b). Os espectros de RMN de Si correspondentes são dados nas partes (c) e (d). As escalas horizontais fornecem os deslocamentos de frequência em partes por milhão.....	37
Figura 6 - Uma imagem da tumba de Rekhmire ilustrando o procedimento de moldagem de grandes blocos.....	38
Figura 7 - Micrografia por MEV, da amostra do revestimento externo com ampliação da região M mostrando pequenas partículas cubóides. As composições emolduradas refletem a química conforme determinado a partir da análise de pontos de espectroscopia de raios X por dispersão de elétrons das várias áreas.....	39
Figura 8 - Micrografias de MEV da borda branca de uma amostra mostrando maior ampliação da área rica em SiO_2	40
Figura 9 - A difração de área de flocos de revestimento externo selecionados confirmando que eles eram (a) amorfos e/ou (b) nanocristalinos.....	40
Figura 10 - a) Andes da América do Sul com Pumapunku / Tiwanaku. b) Localização dos sítios geológicos selecionados neste estudo. c) As quatro placas megalíticas de arenito vermelho de Pumapunku. d) Desenho e dimensões das 4 placas. O ponto preto na placa 2 mostra o local onde a amostra foi coletada.....	42
Figura 11 - a) seção fina de PP4, as setas brancas apontando para a matriz fluida vermelha "ferrosialato" em torno de um agregado detritico de arenito (DSA) e outros fragmentos de pedra. b) MEV com supercrescimento de lâmina de albita autêntica (espessura de 2–3 mm) na explosão de clorito, com espectro EDS de albita pura. F = feldspato-plagioclase, Q = quartzo, Alb = albita, Ch = clorito. c) Matriz de ferro-sialato entre grãos de quartzo e feldspato, com estruturas geométricas regulares (setas pretas). d) espectro EDS das estruturas mostradas em c).....	43
Figura 12 - a) Altiplano dos Andes da América do Sul com Pumapunku / Tiwanaku. Estruturas andesíticas: b) o <i>Portão do Sol</i> em Tiwanaku; c) em Pumapunku, esculturas de andesita "H" em lajes de arenito geopolimérico; d) esculturas em "H"; e) outras estruturas andesitas.....	44
Figura 13 - a) MEV e EDS da amostra com Plag = plagioclase, H = hornblendita, P-A = piroxeno-augita, Fe-Si = ferro-silicato, escala 100 μm , na EDS direita da plagioclase; b) maior ampliação da área retangular da lâmina a), escala 10 μm , com espectro EDS de matéria orgânica. c) MEV e EDS colhidos dentro da amostra cortada PP1C: setas apontando para matéria orgânica escura (EDS à direita); d) outra vista interior: setas A e C = cristais de plagioclase, seta B = folha de matéria orgânica (com SDE à direita), D = SiO_2 (tridimita?), E = plagioclase.....	45
Figura 14 – Metacaulim.....	64
Figura 15 – Difratograma do metacaulim e dos seus óxidos.....	66

Figura 16 – a) Hidróxido de sódio e b) Silicato de sódio.....	67
Figura 17 – Agregado miúdo.....	68
Figura 18 - Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo.....	69
Figura 19 – Resíduo graúdo (a) e miúdo (b) de borracha de pneu utilizado na pesquisa.....	70
Figura 20 - Curva de distribuição granulométrica do resíduo graúdo de borracha de pneu....	70
Figura 21 - Curva de distribuição granulométrica do resíduo miúdo de borracha de pneu.....	71
Figura 22 - a) Resfriamento de solução de NaOH (à esquerda) e de Na ₂ SiO ₃ (ao centro e direita); b) Resfriamento de solução alcalina ativadora.....	76
Figura 23 - a) Molde dos cubos de argamassa geopolimérica; b) Molde dos prismas na mesa de adensamento por queda.....	77
Figura 24 - a) Moldes selados com filme plástico; b) Cubos e prismas selados com filme plástico, após a desforma.....	78
Figura 25 - Ensaio de flexão dos compósitos.....	79
Figura 26 - Ensaio de resistência à compressão.....	80
Figura 27 – Equipamento utilizado para realizar a microscopia eletrônica de varredura.....	81
Figura 28 – Equipamento para realizar a análise de DRX.....	82
Figura 29 – Argamassa de referência: a) no estado fresco; b) em forma de cubos; c) em forma de primas; d) prismas embalados com filme plástico.....	85
Figura 30 – Superfície de resposta para R.C.....	96
Figura 31 – Superfícies de resposta para A.A. e I.V.....	100
Figura 32 – Superfície de resposta para M.E.....	105
Figura 33 – Superfície de resposta para M.O.R.....	109
Figura 34 – Superfície de resposta para M.O.E.....	112
Figura 35 – Superfície de resposta para tenacidade (T).....	116
Figura 36 – DRX dos 18 experimentos geopoliméricos e dos padrões, de acordo com o banco de dados ISCD.....	120
Figura 37 – Preparação dos corpos de prova para análise por MEV: a) Argamassa geopolimérica sem borracha, ruptura frágil; b) E15, ruptura dúctil; c) Dificuldade para separação completa do corpo de prova (E15) e d) Superfície de amostra para análise por MEV.....	122
Figura 38 – MEV da seção rompida referente ao experimento E4, apresentando a fibra de borracha e a matriz geopolimérica.....	123
Figura 39 – MEV das seções rompidas referentes aos experimentos E5 e E7: a) E5 (mais poros); b) E7 (menos poros).....	124
Figura 40 – MEV das seções rompidas referentes aos experimentos E2 e E6: a) E2 (poucos poros e muitas fissuras); B) E6 (muitos poros e poucas fissuras).....	125
Figura 41 – MEV e EDS das seções rompidas referentes aos experimentos E9 e E10: a) MEV de E9; b) EDS de E9; c) MEV de E10; d) EDS de E10.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos cimentícios diminuindo algumas propriedades	55
Tabela 2 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos cimentícios aumentando algumas propriedades	56
Tabela 3 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos geopoliméricos diminuindo algumas propriedades	61
Tabela 4– Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos geopoliméricos aumentando algumas propriedades	62
Tabela 5 - Composição química do metacaulim em % de óxidos.	65
Tabela 6 - Diâmetro médio, densidade, área superficial específica.....	65
Tabela 7 - Composição química do hidróxido de sódio.....	67
Tabela 8 - Composição química e outras características do silicato de sódio	68
Tabela 9 - Caracterização do agregado miúdo.....	69
Tabela 10 - Caracterização do resíduo graúdo de borracha de pneu.	71
Tabela 11 - Faixa experimental do compósito e as variáveis analisadas.	72
Tabela 12 - Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) do compósito.	74
Tabela 13 - Valores para a produção de geopolímero.	76
Tabela 14 – Relações para traços de argamassas estudadas.	83
Tabela 15 – Composições dos traços estudados.	84
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de compressão aos três dias de cura.....	84
Tabela 17 - Composição do traço da argamassa geopolimérica de referência.	85
Tabela 18 - Resultados das médias dos ensaios à compressão e à flexão da argamassa geopolimérica de referência.....	86
Tabela 19 - Absorção de água, índice de vazios, massa específica para argamassa geopolimérica de referência.	86
Tabela 20 - Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas de diferentes trabalhos.	88
Tabela 21 – Valores máximos e mínimos para as variáveis independentes.	92
Tabela 22 - Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) dos compósitos.....	94
Tabela 23 – Resultados da argamassa de referência, do experimento E12 e a porcentagem da variação dos resultados.	129

SUMÁRIO

1	Introdução	16
1.1	Objetivo	21
1.1.1	Objetivos específicos	21
1.2	Estrutura do trabalho	21
2	Revisão bibliográfica	22
2.1	Geopolímero	22
2.1.1	Estudos Iniciais do Geopolímero	26
2.1.2	Diferentes tipos de geopolímeros.....	27
2.1.3	Reações geopoliméricas em cimentos arqueológicos e cimentos modernos	28
2.1.4	Pirâmides do Egito feitas com geopolímeros.....	30
2.1.5	Estudos científicos que colaboram com a teoria de que as pedras das pirâmides do Egito são artificiais	34
2.1.6	Nova teoria sobre como as estruturas megalíticas de Pumapunku - Tiwanaku na Bolívia foram construídos.....	41
2.2	Borracha, seu uso e descarte no Brasil	46
2.3	Concreto com resíduos de borracha de pneu	49
2.4	Geopolímero com resíduos de borracha de pneu	57
3	Materiais e Métodos	63
3.1	Programa experimental.....	63
3.2	Materiais	64
3.2.1	Metacaulim.....	64
3.2.2	Hidróxido de sódio (NaOH) e Silicato de sódio (Na_2SiO_3)	66
3.2.3	Agregado miúdo.....	68
3.2.4	Resíduo graúdo e miúdo de borracha de pneu	69
3.3	Planejamento composto central.....	71
3.4	Produção e cura dos geopolímeros	75
3.5	Ensaios.....	78
3.5.1	Ensaio de flexão	78
3.5.2	Ensaio de compressão	80
3.5.3	Absorção de água, índice de vazios e massa específica.....	80
3.5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
3.5.5	Difração de raio-X (DRX)	81
4	Resultados e discussões.....	83
4.1	Metacaulim	83

4.2	Dosagem da argamassa de referência e suas propriedades físicas	83
4.3	Planejamento experimental – Análise global	92
4.3.1	Resistência à compressão (R.C.).....	95
4.3.2	Absorção de água (A.A.) e Índice de vazios (I.V.).....	99
4.3.3	Massa específica (M.E.).....	104
4.3.4	Módulo de ruptura (M.O.R.).....	108
4.3.5	Módulo de elasticidade (M.O.E.).....	111
4.3.6	Tenacidade (T)	116
4.4	Difração de Raios - X (DRX).....	119
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	122
4.6	Otimização da argamassa geopolimérica com borracha	128
5	conclusões	130
6	Referências Bibliográficas.....	133

1 INTRODUÇÃO

O aumento da quantidade de produtos para suprir a necessidade humana, assim como o crescimento econômico e populacional, impulsionam a extração de recursos naturais de modo intenso, sem preocupação com o meio ambiente e com as futuras gerações. Essa extração aumenta as emissões de gases causadores de efeito estufa, responsáveis por mudanças climáticas, resultando em uma complexa combinação de transformações imprevisíveis, tornando os recursos naturais essenciais (água, alimentos, terra cultivável e energia) cada vez mais escassos (KPMG, 2013). Além disso, quase dois terços da população mundial viverão em cidades até 2030 (Organização das Nações Unidas - ONU, 2017) e para comportar toda a demanda, essa urbanização exercerá pressão sobre a infraestrutura e recursos, principalmente sobre a energia.

Como consequência do aumento populacional, a grande geração de resíduos sólidos, geralmente acompanhado de seu descarte incorreto, prejudicam o meio ambiente e a saúde humana, como por exemplo: a contaminação dos solos, dos corpos d'água e das águas subterrâneas. Além disso, grande potencial é desperdiçado, já que muitos resíduos sólidos poderiam ser reciclados ou reaproveitados, poupando recursos naturais, financeiros e emissões de CO₂ (CAVALCANTI, 2004).

No Brasil a lei (Lei nº 12.305 de 2010) da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) procura organizar a forma com que o país lida com o lixo e exigir dos setores públicos e privados, transparência no gerenciamento de seus resíduos (BRASIL, 2010). A PNRS trata de todos os resíduos sólidos (materiais que podem ser reciclados ou reaproveitados) e também dos rejeitos (itens que não podem ser reaproveitados). Ela regulamenta a fiscalização da destinação correta de resíduos e rejeitos de forma compartilhada ao integrar poder público, iniciativa privada e cidadão, além de ter estabelecido para 2014 a extinção dos lixões, dentre outras metas (BRASIL, 2010).

No entanto, a extinção dos “lixões” não foi alcançada em 2014, nem tampouco várias outras ações de aprimoramento da gestão de resíduos sólidos urbanos. Novos prazos estão em discussão para a efetiva implantação da PNRS, com metas escalonadas entre 2018 e 2021, de acordo com o porte dos municípios (TEODÓSIO et al, 2016).

Atualmente em 2021, os lixões ainda não foram extintos. Em 2020, foi realizado um estudo sobre os 10 anos da PNRS pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) e foram mostrados os dados a respeito da quantidade de

resíduo sólido urbano (RSU) anual no Brasil com sua destinação adequada (aterro sanitário) e inadequada (aterro controlado e lixão) (ABRELPE, 2020). Neste estudo, foi observado que em 2010 a quantidade de RSU anual de aterro sanitário foi de 33.406.260 T/ano, de aterro controlado foi 14.037.535 T/ano e de lixão foi de 11.351.865 T/ano. Já em 2019 a quantidade de RSU anual de aterro sanitário foi de 43.300.315 T/ano, de aterro controlado foi 16.727.950 T/ano e de lixão foi de 12.720.250 T/ano. Pode-se observar que ocorreu no Brasil um aumento de 2,7% de RSU destinados aos aterros sanitários em 9 anos e que a quantidade de RSU com destinação inadequada cresceu de 25 milhões de toneladas por ano em 2010 para mais de 29 milhões de toneladas por ano em 2019. Ao analisar os dados, percebe-se que apesar de apresentar melhorias ainda há muito a que ser feito.

A indústria da construção civil utiliza grande quantidade de matérias primas e de recursos financeiros. Buscando se adequar cada vez mais aos conceitos de sustentabilidade, vem realizando pesquisas de novos materiais e métodos construtivos, com a finalidade de aumentar a eficiência e o desempenho das edificações (LIMA, 2009). Nessa busca, os mais diversos setores passaram a se preocupar com os recursos naturais de produção e com os efeitos ao meio ambiente.

Segundo os dados do World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), o concreto é o segundo material mais consumido no mundo, perdendo apenas para a água (WBCSD, 2016). Em 2008, o consumo mundial de concreto foi da ordem de 11 bilhões de toneladas por ano (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O concreto e o cimento são os principais materiais da indústria da construção, sendo que a fabricação global do cimento aumentou de 1,5 bilhões de toneladas em 2000 para mais de 3 bilhões de toneladas em 2012 (IMBABI, CARRIGAN e MCKENNA, 2012). A produção anual global de cimento atingiu 4,1 bilhões de toneladas em 2020 devido ao rápido crescimento da infraestrutura das economias em desenvolvimento (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021). Com o aumento das demandas de infraestrutura e construção, o consumo anual de concreto deverá aumentar para mais de 18 bilhões de toneladas em 2050 (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Estima-se que a demanda global pelo cimento Portland em 2050 irá aumentar quase 200% em relação aos níveis de 2010 (TAYLOR e GIELEN, 2006).

No concreto, o componente de maior custo financeiro e energético é o cimento, além disso para a sua fabricação são emitidas grandes quantidades de CO₂, sendo responsável por 7% das emissões de CO₂ do planeta (WBCSD, 2017). Não apenas as emissões de CO₂ de

fábricas de cimento, mas também SO₂ (dióxido de enxofre), NOx (óxidos nitrosos) contribuem para o efeito estufa e chuva ácida (VALIPOUR et al., 2014).

Além dessas emissões de gases, a produção de cimento contribui para o consumo de quantidades significativas de energia e recursos naturais. Para a fabricação de uma tonelada de cimento Portland são necessários aproximadamente 1,5 toneladas de matéria-prima (RASHAD e ZEEDAN, 2011; RASHAD, 2015). Outro inconveniente associado ao uso de cimento Portland se relaciona ao concreto produzido que apresenta uma vida útil relativamente curta, que segundo a norma de desempenho ABNT NBR 15575-1:2013, deve ser no mínimo 50 anos.

Portanto, a indústria de cimento está enfrentando enormes desafios, como o não esgotamento dos recursos naturais, redução do consumo de energia e de emissão de CO₂, sem comprometer o fornecimento adequado de matérias-primas com a crescente demanda atual (LUND, 2007; WBCSD, 2009). Além disso, há também um crescimento na demanda de materiais com melhores performances no quesito resistência mecânica e durabilidade, além da necessidade de novas tecnologias que reutilizem resíduos visando minimizar riscos ao ambiente e à saúde (PROVIS, 2014).

Para reduzir o custo unitário do concreto e a energia necessária para sua produção, torna-se necessário o uso de materiais residuais, subprodutos industriais e materiais inovadores, substituindo o cimento. O uso de materiais residuais reduzirá a quantidade de materiais enviados para aterros e a quantidade de cimento usada no concreto e outros materiais cimentícios, como a argamassa (BAALBAKI, 2003). Além disso, há a possibilidade de utilização de resíduos sólidos como agregados em compósitos cimentícios para a construção civil, sendo de grande importância ambiental, pois os agregados convencionais são oriundos de fontes não renováveis e sua exploração proporciona enormes passivos ambientais (LIMA, 2009).

Em 2015, na 21^a Conferência das Partes Signatárias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (na sigla em inglês, UNFCCC), 189 países, entre os quais o Brasil, aprovaram o maior tratado internacional acerca das mudanças climáticas (o Acordo de Paris), em que acordaram definir metas individuais de redução de CO₂, a fim de evitar que a temperatura da Terra se eleve mais de 2°C, em relação aos níveis pré-industriais, até 2050. Do Acordo de Paris, resultou a Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC), em que o Brasil se compromete a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025. Subsequentemente, o país pretende alcançar redução de 43% (comparada a 2005), no ano de 2030 (VITAL, 2018).

Neste contexto há grandes incentivos a inovação no desenvolvimento e uso de novos materiais de construção (PROVIS, 2014). Os ligantes álcali-ativados e os geopolímeros apresentam-se como alternativa, visto que podem ser produzidos com uma vasta diversidade de precursores aluminossilicatos (PROVIS, 2018), inclusive podendo incorporar subprodutos industriais como resíduos do beneficiamento do caolim, resíduos da serragem do granito e resíduos de vidro (SEVERO et al., 2013 e NOVAIS et al., 2016). Além disso, os geopolímeros apresentam elevado desempenho mecânico nas primeiras idades, resistência ao fogo e a ácidos, a ciclos de gelo e degelo, estabilidade dimensional, excelente aderência aos agregados e reforços, baixo calor de hidratação, imunidade a reação álcali-agregado e resistência a ataques químicos (TORGAL et al., 2005; DUXSON et al., 2007).

Ao comparar o processo de obtenção de concretos de cimento Portland com o de concretos geopoliméricos, BORGES et al. (2014) atestam que o consumo energético é reduzido em 45,8% na produção do concreto geopolímérico, quando comparado à produção do concreto de cimento Portland de desempenho mecânico equivalente. Além disso, os pesquisadores observaram que com relação às emissões de CO₂, o concreto geopolímérico reduz as emissões em 72,4%, em comparação ao concreto tradicional de cimento Portland CPII. Dessa forma, as misturas geopoliméricas mostram-se uma alternativa a ser considerada, na produção de materiais de construção de menor impacto ambiental.

Com relação à resistência ao ataque ácido, DAVIDOVITS et al. (1990) compararam argamassas geopoliméricas e de cimento Portland imersas em concentração de 5% de ácido sulfúrico e clorídrico por 28 dias. Eles observaram perda de massa de 7% a 8% para argamassas geopoliméricas e 78% a 95% de perda de massa para argamassas de cimento Portland.

Os geopolímeros possuem uma variedade de aplicações na construção civil, podendo ser utilizados para fabricação de concreto armado, argamassa, componentes de concreto pré-moldado, matrizes para imobilização de resíduos tóxicos, entre outros (PROVIS, 2018). Dentre estas aplicações, destaca-se o aeroporto Brisbane West Wellcam na Austrália em 2013, o maior projeto construído com concreto geopolímérico, aonde foram concretados *in situ* 40.000 m³ de pavimento deslizante (GLASBY et al., 2015).

Apesar dos geopolímeros terem boas propriedades, eles sofrem de baixa resistência à tração e à flexão (RASHAD, 2018). Por causa disso, diferentes tipos de fibras são utilizados como reforço para aumentar a resistência à flexão, resistência à tração, resistência à fratura e ductilidade dos geopolímeros. Compósitos ecológicos podem ser produzidos com boas

características mecânicas, por meio da utilização de resíduos industriais e recursos renováveis (KORNIEJENKO et al., 2016).

Entre os resíduos sólidos gerados pela população, os pneus começam a ocupar papel de destaque na discussão dos impactos sanitários e ambientais. Baseado nas informações divulgadas pela Associação dos Fabricantes de Pneumáticos de Automóveis do Japão (JATMA, 2019), foi produzido cerca de 17,14 milhões toneladas de pneus novos em todo o mundo somente no ano de 2018, tendo um aumento de 3% em relação ao ano anterior.

O aumento da produção de pneus, assim como dos resíduos provenientes dos pneus fora de uso tem causado preocupações quanto à sua disposição final, sendo de extrema importância, devido a uma série de impactos negativos ao meio ambiente e à saúde pública (GALVÃO, 2010).

Segundo MOROSINI (2006), a destinação incorreta dos pneus pode gerar diversos problemas. Por exemplo, quando queimados, provocam a emissão de gases tóxicos e contaminação do solo e da água; quando abandonados nos cursos d'água, obstruem canais, córregos e galerias de águas pluviais, prejudicando assim a vazão de escoamento desses corpos receptores hídricos e contribuindo para as enchentes; essas enchentes, por sua vez, causam aos administradores públicos e à população prejuízos incalculáveis; e tornam-se locais ideais para a proliferação de mosquitos transmissores de doenças, como a febre amarela e a dengue.

De acordo com NOHARA et al. (2006), o volume e a forma do pneu não permitem a sua compactação, dificultando e encarecendo o transporte e seu armazenamento. Além disso, sua composição é baseada em materiais que podem levar cerca de 600 anos para se decompor completamente. Sendo assim, é preciso criar alternativas que permitam a reinserção do pneu inservível em algum ciclo produtivo, visando a minimização dos impactos ambientais e consequentemente diminuindo o consumo de matérias-primas.

A utilização de resíduo de borracha de pneu inservível no compósito geopolimérico dá um destino adequado ao pneu inservível, diminuindo seu impacto ambiental e ao substituir o agregado natural, diminui a utilização de recursos naturais não renováveis. Além disso, este resíduo pode proporcionar algumas características desejáveis ao compósito como por exemplo: aumento de tenacidade (WONGSA et al., 2018; ALY et al., 2019), aumento de resistência à tração e à flexão, se o resíduo de borracha utilizado apresentar forma alongada semelhante a uma fibra (MUCSI; SZENCZI; NAGY, 2018; LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR, 2019), dentre outros.

Neste contexto define-se, portanto, o objetivo deste trabalho.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo produzir e otimizar argamassa geopoliméria à base de metacaulim ativada por solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio com resíduos de borracha de pneu.

1.1.1 *Objetivos específicos*

- Verificar a possibilidade do uso de resíduos de borracha de pneu como constituintes das misturas geopoliméricas mantendo desempenho adequado;
- Avaliar e comparar desempenho das misturas geopoliméricas estudadas;
- Otimizar a argamassa geopolimérica com resíduos de borracha por meio de planejamento composto central, estudando diferentes teores de substituição de areia por resíduos de borracha de pneu, dosagem de resíduos com granulometrias diferentes e tempo de cura das formulações estudadas;

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos, organizados da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução, apresentou o geopolímero e o resíduo de borracha de pneu inservível, as motivações e o objetivo da pesquisa;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica, explicou sobre o geopolímero e sua origem e a borracha de pneu e sua origem, apresentou pesquisas de compósitos geopoliméricos e concreto Portland utilizando borracha e pneu;
- Capítulo 3 – Materiais e Métodos, detalhou os materiais utilizados na pesquisa e como os compósitos foram produzidos e analisados;
- Capítulo 4 – Resultados e análise, discutiu sobre os resultados obtidos, realizou-se análises das superfícies de resposta e foi definido o experimento ótimo;
- Capítulo 5 – Conclusões, foram apresentados os resultados de forma sucinta;
- Capítulo 6 – Referências Bibliográficas;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geopolímero

Após grandes incêndios na França entre 1970 e 1973, Davidovits começou sua pesquisa sobre novos materiais resistentes ao calor na forma de “materiais plásticos” não inflamáveis e não combustíveis, sendo o resultado deste estudo os geopolímeros (DAVIDOVITS, 2020). Porém o termo “geopolímero” surgiu apenas em 1979, quando Davidovits desenvolveu ligantes obtidos por ativação alcalina de caulinita (DAVIDOVITIS, 1979). Neste mesmo ano, ocorreu a criação de uma organização científica sem fins lucrativos, o Instituto de Pesquisa sobre os Geopolímeros (Geopolymer Institute) (DAVIDOVITIS, 2002).

O geopolímero é constituído principalmente por óxidos de alumínio e de silício, que são os principais constituintes da crosta terrestre, derivando assim o prefixo “geo”. O sufixo “polímero” se refere ao processo ocorrido no material durante sua síntese: a polimerização (DAVIDOVITS, 2020).

O geopolímero consiste em um polímero mineral tridimensional de aluminossilicatos que contém uma variedade de fases amorfas a semicristalinas (ZHENG et al., 2009). Geopolímeros são polímeros inorgânicos do tipo cerâmica produzidos a baixa temperatura, geralmente abaixo de 100°C ou em temperatura ambiente. Eles consistem em cadeias ou redes de moléculas minerais ligadas por ligações covalentes. A microestrutura do geopolímero endurecido é amorfa às temperaturas ambiente e média, ou cristalina a temperaturas acima de 500°C para Na, e acima de 1000°C para espécies K, respectivamente (DAVIDOVITS, 2020).

O método termoendurecível (muito semelhante ao usado para a policondensação de resinas orgânicas) produz nanocompósitos que são realmente rochas artificiais. Essa geossíntese também se manifesta na própria natureza em grande abundância. Pelo menos 55% do volume da crosta terrestre é composto de siloxossalatos e sialatos, com sílica pura ou quartzo em apenas 12% (DAVIDOVITS, 2005).

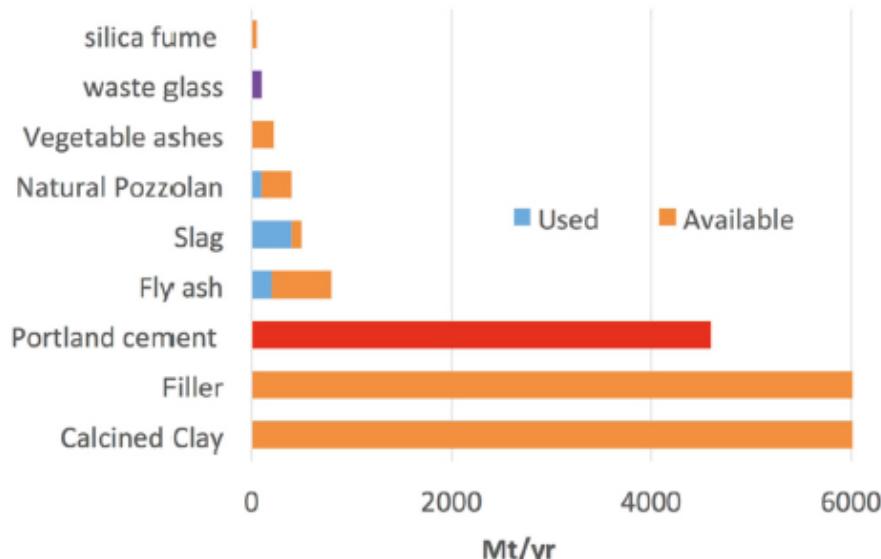
Os geopolímeros são constituídos por um componente sólido de silicato-aluminato (material reativo) e um componente líquido alcalino (agente ativo). Após a simples mistura dos dois componentes, ocorre a dissolução, acompanhada e seguida de uma policondensação (DAVIDOVITIS, 1976). A escolha dos materiais depende de fatores como a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e demanda específica do produto final (WALLAH, 2006). Recentemente, sabe-se que o agente ativo também pode ser um componente líquido ácido, como explicado a seguir.

As principais matérias-primas (material reativo), segundo Davidovits (2020) são:

- metacaúlim;
- minerais formadores de rochas (alumino-silicatos);
- sílica amorfa;
- subprodutos industriais (alumino-silicatos), como cinzas volantes de carvão, escória de alto forno.

Scrivener, John e Gartner (2018) estudaram soluções economicamente viáveis para a redução de CO₂ ao fabricar o cimento. Ao estudarem os principais materiais cimentícios suplementares e fileres, eles observam que apenas os fileres e as argilas calcinadas (metacaúlim) apresentam quantidades disponíveis para serem produzidos a mesma quantidade ou superior que o cimento Portland (Figura 1). As argilas, especialmente as que contêm caulinita, produzem materiais reativos quando calcinadas a cerca de 700–850 °C. As reservas de argila são tão vastas que são efetivamente ilimitadas em comparação com a quantidade de cimento produzida. Em países como a Índia e a China, com indústrias cerâmicas estabelecidas, há grande quantidade de reservas de argilas, a exploração dessas reservas representa um enorme potencial para aumentar a oferta global de materiais cimentícios suplementares (SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2018).

Figura 1 - Disponibilidade estimada de possíveis materiais cimentícios suplementares e fileres em comparação com a quantidade de cimento produzido.



Fonte: SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2018

Os pesquisadores concluem que as argilas calcinadas (metacaulim) são os únicos materiais com potencial para aumentar a disponibilidade de minerais adequados para os materiais alcalinos ativados (geopolímero). No entanto, são necessárias quantidades consideráveis de silicato de sódio (água de vidro) para ativar as argilas calcinadas. Os geopolímeros à base de metacaulim são uma tecnologia escalável e podem ser ampliados, mas isso exigirá investimentos para aumentar a produção de silicato de sódio, sendo que existem extensas reservas de carbonato de sódio e sílica que são necessárias para o desenvolvimento do produto (SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2018).

Os materiais reativos, citados anteriormente, reagem quimicamente dentro de duas rotas de síntese diferentes (agentes ativos diferentes), segundo Davidovits (2020) são:

- meio alcalino com hidróxidos (Na, K) e alcalissilicatos solúveis, originando os tipos poli (silicatos), poli (siloxo), poli (sílico-aluminatos), poli (sialato);
- meio ácido (ácido fosfórico), produzindo tipos poli (aluminofosfo).

Tchakouté e Rüscher (2017) estudaram cimentos geopoliméricos à base de metacaulim obtidos por dois tipos de soluções diferentes, um por meio ácido utilizando uma solução de ácido fosfórico e o outro por meio alcalino (básico) utilizando uma solução de silicato de sódio. Os pesquisadores compararam as propriedades mecânicas e microestruturais de ambos os cimentos geopoliméricos. Para o endurecimento do cimento geopolímérico à base de metacaulim a partir de solução de ácido fosfórico é exigido um gradiente de energia, portanto ambos os geopolímeros ficaram a 60 °C por 24 h e depois foram curados por 28 dias a temperatura ambiente (TCHAKOUTÉ e RÜSCHER, 2017).

Os resultados obtidos mostram que a resistência à compressão do cimento geopolimérico à base de fosfato é maior (93,8 MPa) em comparação com a obtida em meio alcalino (63,8 MPa). Os padrões de raios-X indicam a presença de amorfos -Si-O-Si-O-Al- e -Si-O-P-O-Si- na estrutura de cimentos geopoliméricos à base de metacaulim a partir de solução de silicato de sódio e ácido fosfórico como endurecedores, respectivamente. Além disso, o padrão de raios X do cimento geopolimérico à base de fosfato indica a formação de uma nova fase cristalina de berlinita (AlPO_4), resultando na reação entre o produto da retirada do Al nas unidades de metacaulim (Al^{3+}) e PO_4 do ácido fosfórico. A presença dessa fase cristalina no cimento geopolimérico à base de ácido atua como filer e reforça a estrutura, aumentando a resistência à compressão da amostra (TCHAKOUTÉ e RÜSCHER, 2017).

Os pesquisadores concluíram que o cimento geopolimérico à base de fosfato tem uma resistência à compressão mais alta em comparação ao cimento geopolimérico à base de álcalis. No entanto, as microestruturas de ambos são de estrutura homogênea e compacta, apresentando alta resistência à compressão. Porém, o geopolímero à base de metacaulim a partir de solução de ácido fosfórico exige um gradiente de energia (aumento de temperatura) para seu endurecimento, enquanto o mesmo ativado por silicato de sódio endurece à temperatura ambiente, como o cimento Portland comum (TCHAKOUTÉ e RÜSCHER, 2017).

BORGES et al. (2014) compararam o processo de obtenção de concretos de cimento Portland com o de concretos geopoliméricos, com o objetivo de avaliar se os concretos geopoliméricos são mais sustentáveis do que os concretos tradicionais. Os resultados obtidos mostraram que o consumo energético é reduzido em 45,8% na produção do concreto geopolimérico, quando comparado à produção do concreto de cimento Portland de desempenho mecânico equivalente. Com relação às emissões de CO₂, o concreto geopolimérico reduz as emissões em 72,4%, em comparação ao concreto tradicional de cimento Portland CPII. Assim, o concreto geopolimérico se mostra uma alternativa a ser considerada, na produção de materiais de construção de menor impacto ambiental.

Com relação à resistência ao ataque ácido, DAVIDOVITS et al. (1990) compararam argamassas geopoliméricas e de cimento Portland imersas em concentração de 5% de ácido sulfúrico e clorídrico por 28 dias. Eles observaram perda de massa de 7% a 8% para argamassas geopoliméricas e 78% a 95% de perda de massa para argamassas de cimento Portland.

Além disso, os geopolímeros apresentam elevado desempenho mecânico nas primeiras idades, resistência ao fogo e a ácidos, a ciclos de gelo e degelo, estabilidade dimensional, excelente aderência aos agregados e reforços, baixo calor de hidratação, imunidade a reação álcali-agregado e resistência a ataques químicos (TORGAL et al., 2005; DUXSON et al., 2007).

Os geopolímeros são novos materiais para revestimentos e adesivos, novos ligantes para compósitos de fibras, encapsulamento de resíduos e novo cimento para concretos e argamassas. As propriedades e usos dos geopolímeros estão sendo explorados em muitas disciplinas científicas e industriais: química inorgânica moderna, química física, química coloidal, mineralogia, geologia e em todos os tipos de tecnologias de processos de engenharia (DAVIDOVITS, 2020).

A ampla variedade de aplicações potenciais inclui: materiais resistentes ao fogo, artefatos de pedras decorativas, isolamento térmico, materiais de construção de baixa tecnologia, telhas cerâmicas de baixa energia, itens refratários, refratários de choque térmico,

biotecnologias (materiais para aplicações medicinais), indústria de fundição, cimentos e concretos, compósitos para reparo e fortalecimento de infra-estruturas, compósitos de alta tecnologia para interiores de automóveis e aeronaves, sistemas de resina de alta tecnologia, contenção de resíduos radioativos e tóxicos, artes e decoração, patrimônio cultural, arqueologia e história das ciências (DAVIDOVITS, 2020).

2.1.1 Estudos Iniciais do Geopolímero

Um dos primeiros estudos preliminares relacionados com geopolímero foi realizado pelos autores (Flint et al., 1946). Nesta pesquisa, são descritos dois processos para extrair alumina de minérios de baixo teor, um aplicável a argilas e bauxitas com alto teor de sílica e o outro somente a bauxitas. No processo aplicável somente a bauxitas, cerca de 95% da alumina na argila é recuperada. Uma etapa intermediária do processo de extração envolveu a precipitação de um composto do tipo sodalita. O outro processo aplicável a argilas e bauxitas com alto teor de sílica, desenvolvido nesta investigação, obteve recuperações superiores a 90% da alumina.

Em um estudo posterior, Howell (1963) desenvolveu um processo para sintetizar uma peneira molecular zeolítica cristalina tridimensional conhecida como Zeólita A, usando caulinato calcinado (metacaulim) em vez de caulinato, impedindo a formação de hidrosodalita.

Em 1972, a equipe do ceramista Jean Paul Latapie e Michel Davidovics desenvolveram um processo de fabricação de painéis sinterizados e painéis resistentes à água e ao fogo, resultantes da aplicação deste processo. Neste estudo eles confirmaram que os revestimentos cerâmicos resistentes à água podiam ser fabricados a temperaturas inferiores a 450°C, ou seja, sem queima. Um componente da argila, a caulinato, reagiu com soda cáustica a 150°C.

Em 1974, Davidovits e Legrand desenvolveram um processo para aglomerar pós, partículas ou fibras compressíveis de substâncias minerais, submetendo as camadas à ação simultânea de pressão e aquecimento. Eles realizaram uma mistura natural de caulinato/quartzo sendo adicionado e misturado NaOH sólido e água. Desta pesquisa, desenvolveram uma tecnologia baseada na geossíntese, chamada "Processo Siliface".

Em 1976, Davidovits demonstrou que polímeros de aluminossilicato, como caulinato e seus derivados, podiam ser transformados sob baixa temperatura e em um tempo surpreendentemente curto em Na (PS) poli (sialatos) tridimensionais, utilizando técnicas muito próximas aos métodos termoendurecíveis usados na policondensação de resinas orgânicas.

Estes polímeros inorgânicos, chamados de primeira geração de Siliface por Davidovits, são rochas artificiais porosas e têm um caráter zeolítico.

Em 1979, Davidovits apresenta os polímeros inorgânicos de segunda geração de Siliface, também chamado, pela primeira vez, de geopolímero. Neste estudo ele exibe que o geopolímero pode ser utilizado como matriz com reforço de fibras, resultando em fortes compósitos de alta resistência ao fogo e ao calor.

2.1.2 Diferentes tipos de geopolímeros

Segundo (KIM et al., 2004), a definição de geopolímero proposta por Davidovits (1991) refere-se apenas aos geopolímeros inorgânicos puros sem conteúdo orgânico, que é um conceito restrito que pode não abranger o verdadeiro significado de geopolímero. Suas aplicações abrangentes, portanto, deveriam ter sido chamadas com mais precisão de "geopolímeros inorgânicos" (KIM et al., 2006).

Nesse sentido, a definição de geopolímeros deve incluir geopolímeros inorgânicos e orgânicos; geopolímeros inorgânicos puros são os análogos sintéticos de materiais naturais de aluminossilicato e geopolímeros orgânicos são os análogos sintéticos de macromoléculas de ocorrência natural (Van Jaarsveld, Van Deventer e Lukey, 2002). Os tipos de geopolímeros inorgânicos podem ser categorizados como caulinita (argila) e zeólitos e geopolímeros orgânicos como betume e querogênio, macromoléculas orgânicas carbonáceas que foram formadas na litosfera na escala de tempo geológica (KIM et al., 2004).

Os construtores egípcios e romanos usavam lama com alta quantidade de materiais orgânicos, por exemplo, materiais húmicos, para fabricar materiais de construção. Eles misturavam pequenas quantidades de materiais orgânicos com grandes quantidades de materiais inorgânicos e como resultado, esta nova mistura fornecia mais resistência aos concretos e argamassas antigas. Isto ocorre, pois o envolvimento orgânico é estruturalmente necessário para a formação dos geopolímeros, onde a ligação cruzada entre materiais inorgânicos e orgânicos pode ser alcançada. O pequeno conteúdo de orgânicos é um parâmetro-chave que rege a resistência e a durabilidade do material em um grande volume de inorgânicos. (KIM et al., 2006).

Seguem exemplos de diferentes tipos de geopolímeros inorgânicos e orgânicos.

2.1.2.1 Geopolímero à base de fosfato

Os geopolímeros à base de fosfato representam outra variedade de geopolímeros minerais, onde o Si é total ou parcialmente substituído por P. Eles são formados por uma reação ácido-base entre um óxido metálico e um fosfato ácido, sendo sua síntese a principal diferença entre os geopolímeros à base de silicato. O produto da reação é geralmente um poli (hidrofosfato) ou um poli (fosfato) anidro que se consolida em uma cerâmica. Eles encontraram uma ampla gama de aplicações, como cimentos dentários, materiais de construção, cimentos de poços de petróleo e estabilização de resíduos radioativos e perigosos (DAVIDOVITS, 2020).

2.1.2.2 Geopolímeros organo-minerais

Essa nova classe de compostos foi obtida pela incorporação do geopolímero na estrutura do polímero orgânico, adaptando a composição química dos componentes. Por exemplo, uma resina epóxi bi-funcional, foi misturada com 20% em massa de pasta de geopolímero à base de metacaulim, com um agente de cura em meio aquoso. O material híbrido resultante tem excelentes propriedades mecânicas e melhor resistência ao fogo. Os novos desenvolvimentos estão focados em melhorar as propriedades mecânicas e físicas do próprio geopolímero. No entanto, as fases orgânicas e geopoliméricas são fisicamente incompatíveis e para a obtenção de uma mistura homogênea sem separação de fases requer uma nova abordagem (DAVIDOVITS, 2020).

O querogênio é um outro geopolímero organo-mineral que contém um alto conteúdo de orgânicos. Os geopolímeros geralmente ocorrem de várias formas: alguns têm mais orgânicos e menos inorgânicos, enquanto outros têm o oposto. É, no entanto, evidente que inorgânicos e orgânicos são necessários em uma mistura a uma certa proporção, o que resultará em um geopolímero. Essa estrutura geopolimérica exibida assemelha-se à do osso e dos dentes humanos, compósitos inorgânico-orgânicos típicos que mostram extrema durabilidade e resistência mecânica (KIM et al., 2006).

2.1.3 Reações geopoliméricas em cimentos arqueológicos e cimentos modernos

Quantos anos tem o concreto? 150 anos, 2.000 anos ou 9.000 anos? Desde o patenteamento do cimento Portland por Joseph Aspdin, no início do século XIX, o concreto se tornou o material de construção mais utilizado no mundo. No entanto, a durabilidade do

concreto pode representar sérias restrições ao engenheiro e projetista de concreto. Na busca de materiais que sejam mais econômicos ou mais eficientes, materiais de substituição de cimento, como pozolanas naturais, argilas calcinadas, xistos e solos, escórias, cinzas de casca de arroz ou cinzas de combustível pulverizadas estão atraindo muito interesse (DAVIDOVITS, 1988).

A vasta diferença de qualidade entre as partes restauradas e originais das estruturas antigas impressiona muitos observadores da arquitetura. Em investigações das estruturas romanas do século I d.C., Malinowski (1982) revelou que, embora o concreto e a argamassa dessas estruturas permaneçam inalterados em condições severamente corrosivas, o concreto moderno feito com cimento Portland sofreu danos extensos nas mesmas localidades e nas mesmas condições (MALINOWSKI, 1982). Sob certas condições climáticas, algumas estruturas de cimento Portland com apenas 10 anos de idade estão sendo severamente deterioradas, enquanto o cimento de 2.000 anos em estruturas nos mesmos locais permanece inalterado (DAVIDOVITS, 1987).

O concreto ou "*opus caementitium*" descrito pelo escritor romano Vitrúvio, arquiteto e engenheiro romano do primeiro século a.C., em sua obra intitulada "*de architectura*", geralmente é considerado um material de origem romana. No entanto, as paredes de concreto pozolânico da cisterna em Kameiros, na ilha grega de Rodes, construída por volta de 500 a.C., mostram que esse tipo de material pode durar pelo menos 2.500 anos (DAVIDOVITS, 1987).

A agressividade à argamassa moderna contra a durabilidade do material antigo é exemplificada pela esfinge de 4.500 anos de idade nas pirâmides de Gizé. O gesso moderno, com idade entre 10 e 50 anos, está deteriorado e não protege os trabalhos de restauração de pedras realizados no corpo da Esfinge, enquanto o gesso com 3.500 anos impediu a degradação do calcário, induzindo na superfície a formação de uma 'ferrugem' protetora (Gauri) (DAVIDOVITS, 1988).

Ao estudar a química e a mineralogia das fases dos ligantes cimentícios dos materiais de construção antigos, Langton e Roy descobriram que eles são semelhantes às dos produtos modernos que contêm cimento Portland, porém a carbonatação é mais extensa nos materiais antigos. Embora uma redução significativa de volume, em torno de 11%, resulte da reação $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, a carbonatação do cimento não foi prejudicial à durabilidade das estruturas antigas amostradas (LANGTON e ROY, 1984).

Segundo Langton e Roy (1984), a análise de difração de raios X de cimentos antigos da Grécia, Chipre e Itália indica que a calcita é a fase cristalina predominante dos cimentos antigos. No entanto, o material amorfo (silicatos e silicoaluminatos) e as fases zeolíticas criptocristalinas

do tipo analcime, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acompanham a calcita microcristalina (LANGTON e ROY, 1984).

Esta pesquisa assumiu que, como no cimento Portland, a propriedade de ligação dos cimentos antigos é devida à produção de hidratos de silicato de cálcio (gel C-S-H), que são principalmente precipitados coloidais amorfos e possuem uma composição bastante variável. Porém, a química dos cimentos antigos não pode ser a mesma do cimento Portland. A matriz antiga deve ser de natureza mais complicada. E, de fato, a análise química revela uma quantidade relativamente alta de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ nas argamassas antigas (DAVIDOVITS, 1988).

Embora o gel C-S-H seja o principal constituinte do cimento Portland moderno e também faça parte da composição dos cimentos antigos, Davidovits (1988) acredita que é errado concluir que esse componente é responsável pela durabilidade. Cimentos modernos contendo gel C-S-H deterioraram-se sob condições nas quais cimentos antigos, com um conteúdo incerto de gel C-S-H, permanecem intactos. Em vez disso, são os silico-aluminatos (materiais zeolíticos ou amorfos) que produzem durabilidade a longo prazo (DAVIDOVITS, 1988).

Os ligantes utilizados nas construções históricas há milhares de anos atrás apresentam uma incrível durabilidade conseguindo chegar até aos nossos dias. A explicação para esse fato dificilmente pode ser conseguida através das explicações clássicas, que se baseiam somente na utilização de ligantes à base de cal e pozolanas para atingir um estado mineralógico quase semelhante ao de uma rocha natural, porquanto estas não explicam o elevado teor de produtos de hidratação do tipo zeolítico detectados nesses ligantes (TORGAL e JALALI, 2010).

Para explicar esta grande durabilidade, Torgal e Jalali (2010) defendem uma teoria que as argamassas antigas são constituídas por fases de silicato de cálcio que coexistem com fases de aluminosilicatos alcalinos e cuja especial durabilidade poderá contribuir para explicar a durabilidade das argamassas históricas.

2.1.4 Pirâmides do Egito feitas com geopolímeros

O professor Joseph Davidovits (1988), em seu livro “*The pyramids: an enigma solved*”, apresentou uma teoria sobre a construção das pirâmides: elas foram construídas usando pedra re-aglomerada (um calcário natural tratado como concreto e depois moldado), e não usando blocos enormes, esculpidos e içados em rampas. Posteriormente, ele publicou mais 2 livros: “*They built the Pyramids*” (2008) e “*Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones*”

(2009), reafirmando a sua teoria de 20 anos atrás com importantes atualizações de fatos ausentes na primeira edição.

A descoberta de Davidovits (2008) é baseada na nova ciência que envolve conhecimento inovador que atribui a esses ancestrais distantes que viveram mais de 4500 anos atrás. Essa ciência, que costumava ser chamada de alquimia, envolve várias disciplinas: geossíntese, geoquímica, mineralogia e geologia; em outras palavras, é o que é conhecido hoje como ciência do geopolímero (DAVIDOVITS, 2008).

A teoria é baseada em análises científicas, elementos arqueológicos e textos hieroglíficos, além de aspectos religiosos e históricos. Ao contrário de outras teorias que buscam apenas uma explicação técnica para as pirâmides do platô de Gizé, e muitas vezes olhando apenas para o próprio Kheops e ignorando as outras, sua teoria abrange a construção de todas as pirâmides do Egito por 250 anos, desde a primeira de Zoser até aquelas em tijolos brutos (DAVIDOVITS e MORRIS, 2009).

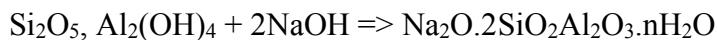
Segundo a teoria de Davidovits (1988), o material mais importante para a execução dos blocos das pirâmides é o calcário. O calcário utilizado pelos egípcios era argiloso e macio, muito frágil para ser uma pedra talhada, estava bem adaptado à aglomeração. Além disso, continha naturalmente ingredientes geopoliméricos reativos, como a argila caulinítica, essencial para fabricar a cola geológica (um aglutinante) e garantir a geossíntese (DAVIDOVITS e MORRIS, 2009).

Não era necessário esmagar esta pedra, porque ela se desagrega facilmente com a água do Nilo durante as inundações que enchem o rio intermitente Wadi para formar uma lama calcária, que é coletada quando o rio seca. A essa lama, eles adicionaram materiais geológicos reativos (mafkat, uma alumina hidratada e silicato de cobre, superexplorados na época de Kheops nas minas do Sinai), sal natron egípcio (carbonato de sódio, presente em massa no Wadi Natrum) e cal provenientes de plantas e cinzas de madeira. Eles carregavam essa lama de calcário em cestos, despejavam e embalavam em moldes (feitos de madeira, pedra, tijolo bruto), diretamente no local da construção. O método é idêntico à técnica pisé (adobe), ainda em uso hoje (DAVIDOVITS e MORRIS, 2009).

A geossíntese visa reagir à argila caulinítica (naturalmente incluída no calcário de Gizé) com soda cáustica (Reação química 1). Para fabricar a soda cáustica, os egípcios usaram natron egípcio (carbonato de sódio) e cal (provenientes de cinzas de plantas) (Reação química 2). O ponto mais interessante é que essa reação química cria calcário puro, além de hidrosodalita (um

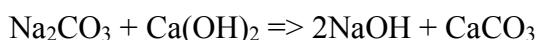
mineral da família dos feldspatóides ou zeólitos), que são encontrados em uma pedra natural (DAVIDOVITS e MORRIS 2009).

- Reação química1:



argila de caulinita + soda cáustica \Rightarrow hidrosodalita

- Reação química 2:



Carbonato de sódio (natron egípcio) + cal \Rightarrow soda cáustica + calcário

- Resumo da fórmula química do aglutinante de pedra aglomerado:

argila + natron + cal \Rightarrow feldspatóides + calcário (ou seja, uma pedra natural)

O aglutinante de pedra re-aglomerado é o resultado de uma geossíntese (um geopolímero), que cria dois minerais naturais: calcário e feldspato hidratado (feldspatoides) criando uma pedra artificial muito parecida com a natural. Isso se deve à cola geológica, que, embora artificial, é vista pelos geólogos como uma impureza e, portanto, inútil para o estudo, ou como um aglutinante natural. Na melhor das hipóteses, as ferramentas de análise e os métodos de trabalho dos geólogos consideram a cola um "aglutinante micrítico" perfeitamente natural. Um geólogo não informado sobre a química dos geopolímeros afirmará com boa fé que as pedras são naturais (DAVIDOVITS e MORRIS 2009).

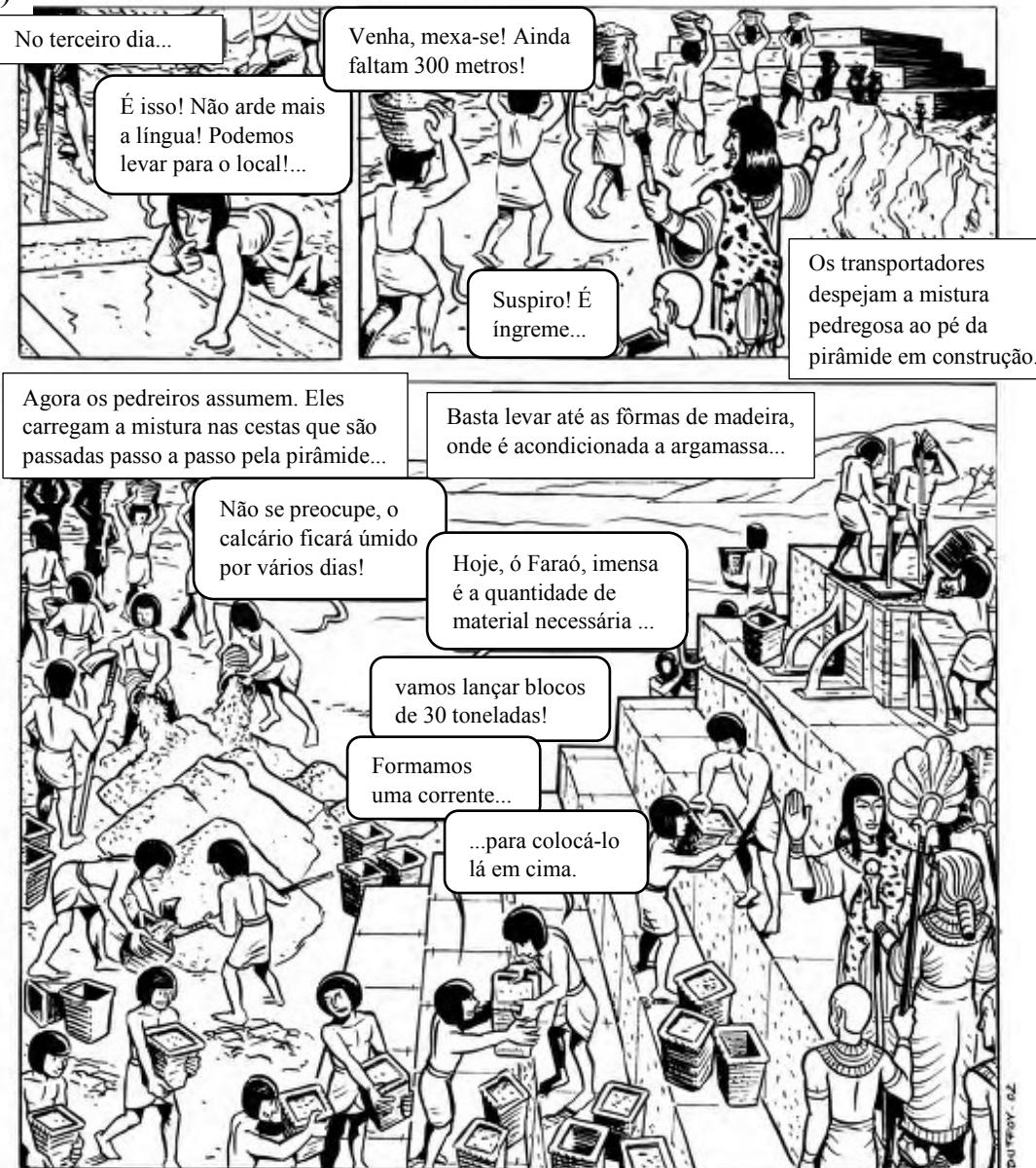
Esse calcário, aglomerado por reação geoquímica, endurece naturalmente para formar blocos resistentes. Os blocos consistem, portanto, de 90 a 95% de agregados naturais de calcário com suas conchas fósseis e de 5 a 10% de cola geológica (um cimento conhecido como ligante "geopolimérico") à base de aluminossilicatos (DAVIDOVITS e MORRIS, 2009).

Na Figura 2 é apresentada a teoria de Davidovits e Morris (2009) sobre a execução dos blocos com geopolímero.

Figura 2 - Teoria de Davidovits: a) coleta e mistura de materiais; b) transporte e execução de blocos.



b)



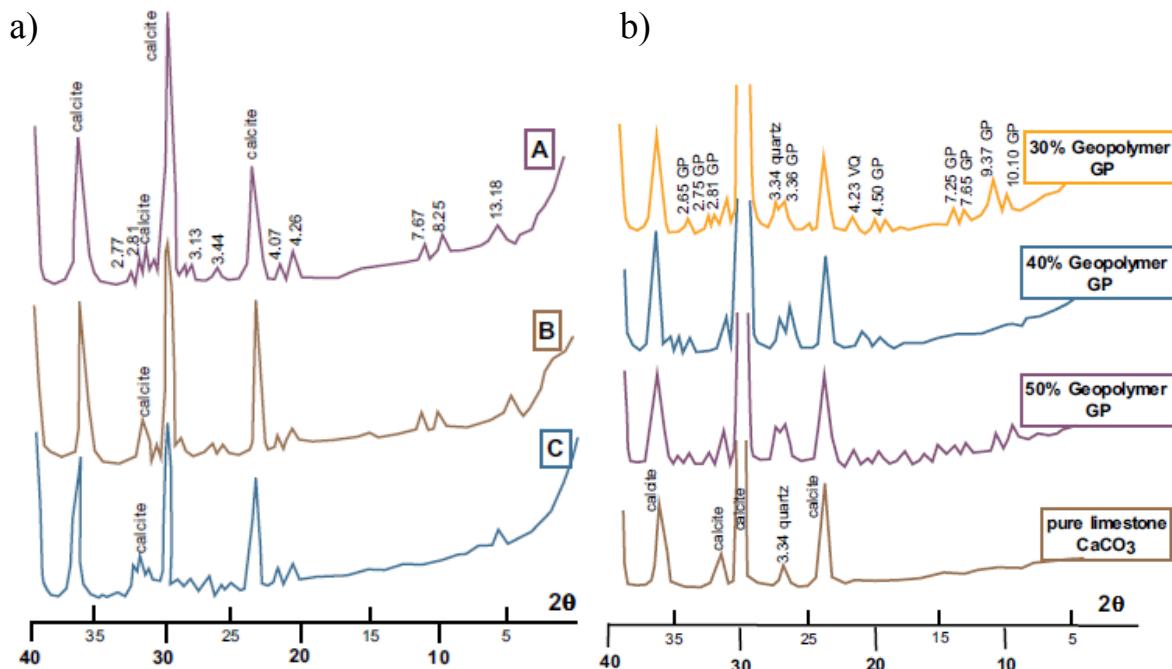
Fonte: adaptado de DAVIDOVITS e MORRIS (2009)

2.1.5 Estudos científicos que colaboraram com a teoria de que as pedras das pirâmides do Egito são artificiais

No estudo de Davidovits (1984), para demonstrar que a pedra de revestimento da pirâmide de Quéops não era pedra natural, fez uma reprodução com calcário triturado e um

aglutinante mineral composto por um zeólito sintético obtido pela mistura de sílica solúvel, alumina e soda cáustica. Submeteu a reprodução à análise de difração de raios X e obteve picos intensos de calcita e picos de intensidade muito baixa para os ingredientes minerais adicionados (Figura 3). Os difratogramas de raios X correspondiam exatamente aos da pedra de revestimento de Quéops, embora para quem não entende a composição química do cenário geopolimérico, parece ser calcita quase pura (DAVIDOVITS, 1984).

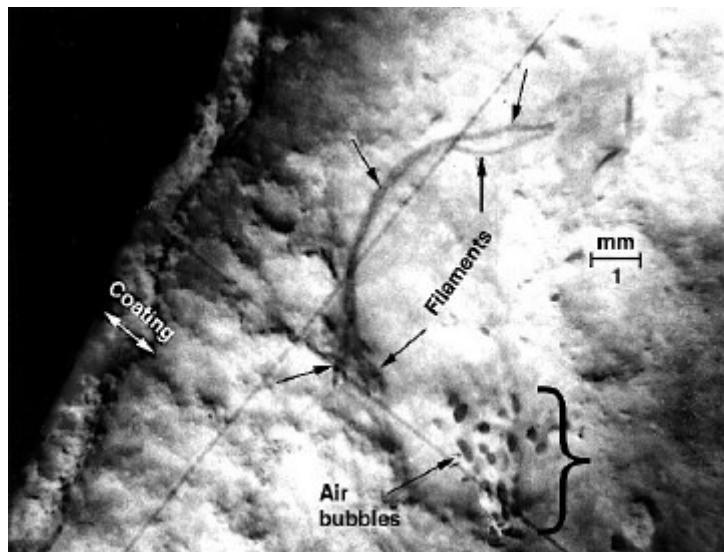
Figura 3 - Difratogramas de raios X: a) Amostras de Cheops A, B, C, b) Calcário aglomerado com Geopolímero GP de 30%, 40%, 50% em massa.



Fonte: DAVIDOVITS, 1984

Neste mesmo artigo, Davidovits (1984) analisa investigações ópticas que também mostram diferenças entre pedras artificiais e naturais (Figura 4). O núcleo da pedra de revestimento contém bolhas de ar que não são redondas, mas ovais, como bolhas comprimidas presas durante a manipulação da argila. Em feixes de alta ampliação podem ser vistas fibras orgânicas (que parecem cabelos) e grupos de bolhas de ar são associados aos feixes de fibras (DAVIDOVITS, 1984).

Figura 4 - Seção transversal da pedra de revestimento de Quéops.



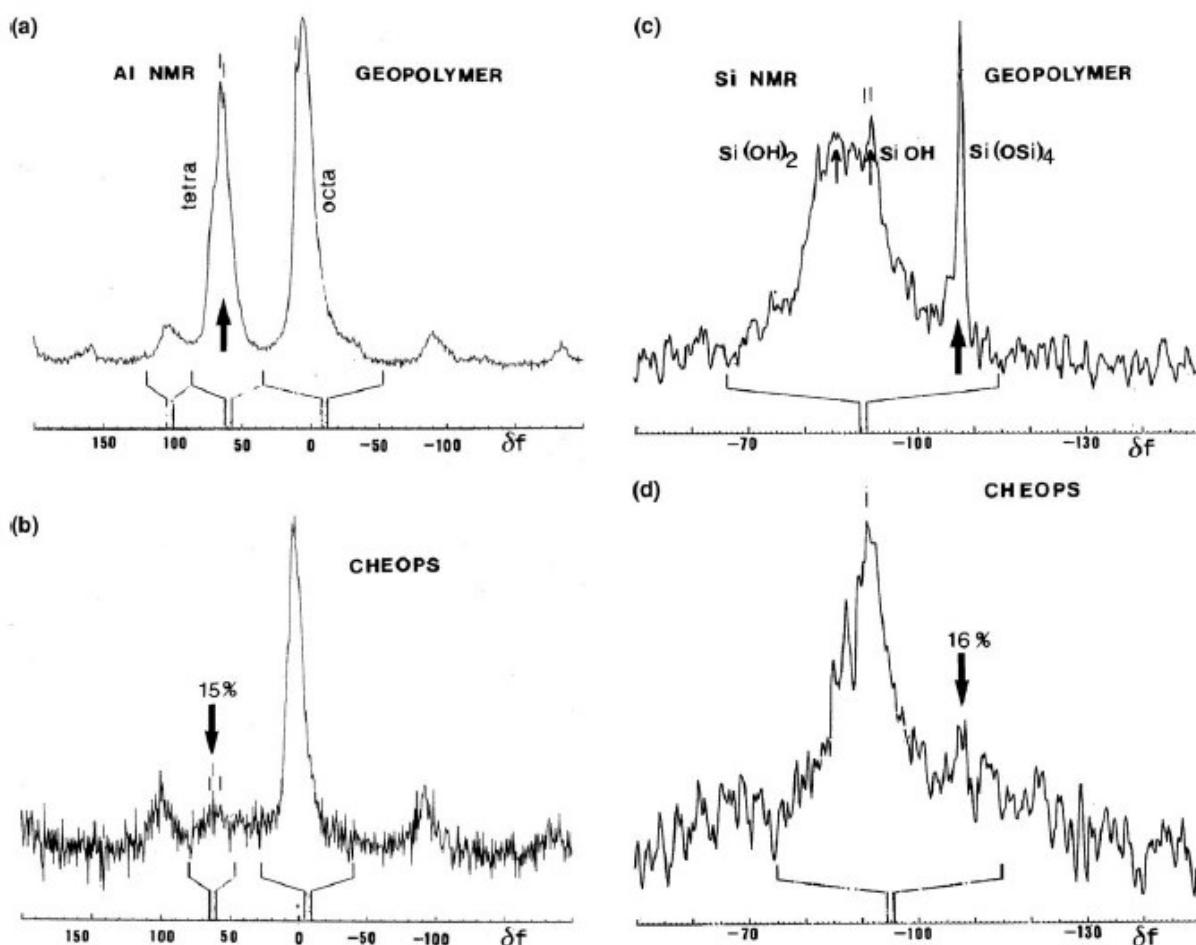
Fonte: DAVIDOVITS, 1984

Segundo Davidovits (1987), em sua análise dos blocos das pirâmides, ele descobriu que o calcário dos blocos é composto por conchas fósseis orientadas aleatoriamente, porém em blocos naturais as conchas fósseis são orientadas horizontalmente, de acordo com as camadas sedimentares. Essa orientação aleatória é característica de aglomeração por ligante. Além disso, os dados da análise de raios X indicam que o material não carbonatado nas amostras da pirâmide de Gizé é o resultado de uma reação da caulinita no calcário de Gizé com os álcalis NaOH e CaO e seus espaçamentos d correspondem aos dos seguintes geopolímeros: Hidrosodalita, $\text{Na}_n(\text{Si-O-Al-O})_n$; Analcime, $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_n(\text{Si-O-Al-O-Si-O})_n$ e vários aluminosilicatos. Em outras palavras, os espaçamentos d indicam reações químicas deliberadas que são geopoliméricas (DAVIDOVITS, 1987)

Demortier (2004) utilizando as técnicas PIGE-PIXE (emissão de raios gama induzida por prótons ou emissão de raios-X), determinou o conteúdo e a quantidade dos elementos presentes nas amostras da pirâmide de Quéops. Em sua análise da parte externa da amostra, ele descobriu uma grande quantidade de F, Na, Mg, Al, Si, indicando que um material para agregar o calcário foi usado. As razões das concentrações de F, Na, Mg, Al e Si no revestimento em relação ao volume, exceto por Al, são muito mais altas que um, indicando uma estrutura completamente diferente. Ele atribui a alta concentração de sódio ao uso de natron para o aglutinante. Ao analisar a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de Al (tetraédrico) e Si [Si(OSi)_4] de várias amostras da pirâmide de Quéops e comparar com o do geopolímero, ele concluiu que ambos os espectros de Al e de Si indicam que o conteúdo tanto

de Al quanto de Si são de 10 a 15% do obtido para o geopolímero, sendo que este valor está diretamente relacionado à quantidade de aglutinante geopolimérico e, consequentemente, também está relacionado ao conteúdo original de água dos blocos (DEMORTIER, 2004), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Comparação dos espectros de RMN de Al obtidos do geopolímero (a) e das amostras da pirâmide de Quéops (b). Os espectros de RMN de Si correspondentes são dados nas partes (c) e (d). As escalas horizontais fornecem os deslocamentos de frequência em partes por milhão.

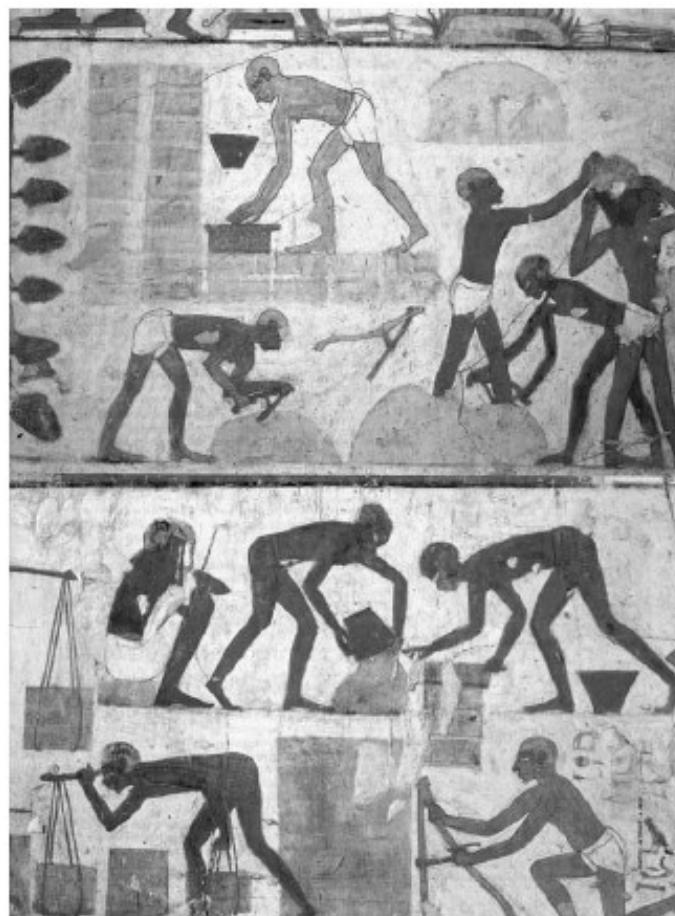


Fonte: DEMORTIER, 2004

Além disso, Demortier (2004) apresentou um método de construção baseado em uma técnica de moldagem que é explicitamente descrito em uma pintura da tumba de Rekhmire, datada da XII^a dinastia (Figura 6). Várias operações são ilustradas: carregamento de ingredientes em baldes (à esquerda), transporte e vazamento vertical em um molde (no centro superior); uma prancha do molde é mantida verticalmente por um operador (no centro inferior).

Ao contrário de algumas transcrições modernas, a pintura original não mostra nenhuma estrutura modular neste grande bloco que alguns estudiosos haviam interpretado como um conjunto de tijolos (DEMORTIER, 2004).

Figura 6 - Uma imagem da tumba de Rekhmire ilustrando o procedimento de moldagem de grandes blocos.

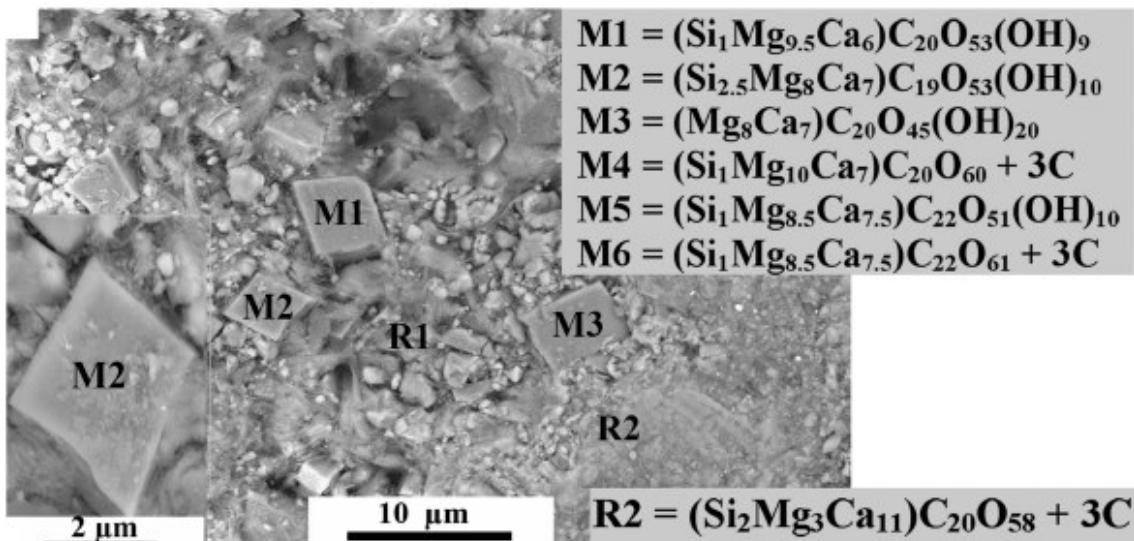


Fonte: DEMORTIER, 2004

Barsoum e Ganguly (2006) compararam várias amostras de calcário das pirâmides com seis amostras de fontes diferentes de calcário da vizinhança, utilizando principalmente microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). As amostras das pirâmides continham microconstituintes com quantidades de Si em combinação com elementos, tais como Ca e Mg, em proporções que não existem em nenhuma das fontes potenciais de calcário. Estes elementos apresentam microconstituintes tão próximos que sugere que em algum momento esses elementos estavam juntos em uma solução (BARSOUM e GANGULY, 2006).

Além disso, entre os agregados naturais de calcário, os microconstituíntes com substâncias químicas remanescentes de calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) foram hidratados, sendo que eles não se hidratam naturalmente (Figura 7). Também foi observado Si em solução sólida em dolomita, a importância desta observação é que o Si não se dissolve na dolomita (BARSOUM e GANGULY, 2006).

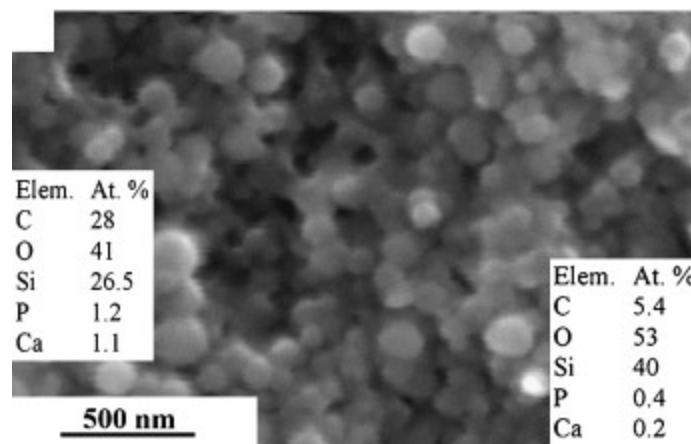
Figura 7 - Micrografia por MEV, da amostra do revestimento externo com ampliação da região M mostrando pequenas partículas cubóides. As composições emolduradas refletem a química conforme determinado a partir da análise de pontos de espectroscopia de raios X por dispersão de elétrons das várias áreas.



Fonte: BARSOUM e GANGULY, 2006

A onipresença de Si e a presença de esferas submicrométricas à base de sílica em algumas das micrografias sugerem fortemente que a solução era básica (Figura 8). Está bem estabelecido que a sílica se dissolverá rapidamente em soluções básicas e reprecipitará como esferas submicrômicas quando a água evaporar (BARSOUM e GANGULY, 2006).

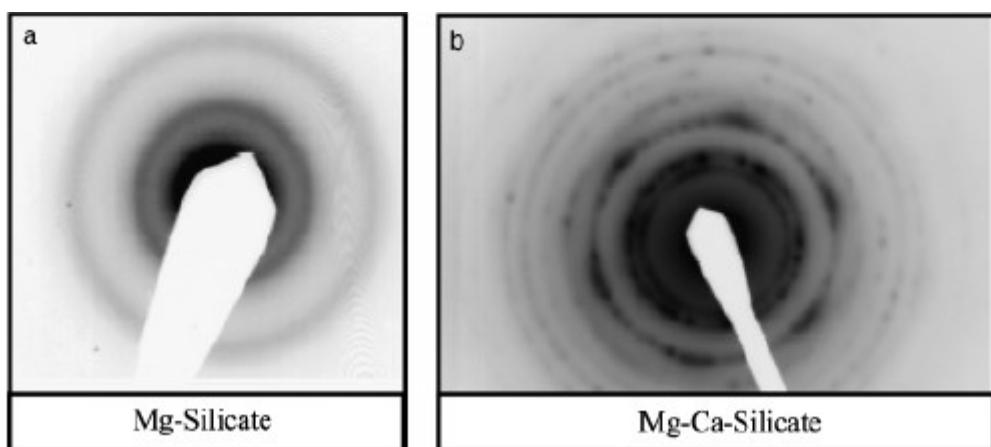
Figura 8 - Micrografias de MEV da borda branca de uma amostra mostrando maior ampliação da área rica em SiO₂.



Fonte: BARSOUM e GANGULY, 2006

O microscópio eletrônico de transmissão confirmou que alguns desses microconstituíntes contendo Si eram amorfos ou nanocristalinos, o que é consistente com uma reação de precipitação relativamente rápida. Esta afirmação é ilustrada na Figura 9 (BARSOUM e GANGULY, 2006).

Figura 9 - A difração de área de flocos de revestimento externo selecionados confirmando que eles eram (a) amorfos e/ou (b) nanocristalinos.



Fonte: BARSOUM e GANGULY, 2006

Porém algumas observações foram feitas a respeito da teoria de Davidovits sobre a fabricação dos blocos das pirâmides. Barsoum e Ganguly (2006) sugeriram que alguns grandes blocos artificiais eram formados por pequenos blocos naturais em seu núcleo e não sendo apenas artificiais como proposto por Davidovits. Além disso, eles concluíram que o ligante

utilizado era composto por silício e cálcio, em vez de sódio, potássio ou alumínio, como afirmado por Davidovits (BARSOUN e GANGULY, 2006).

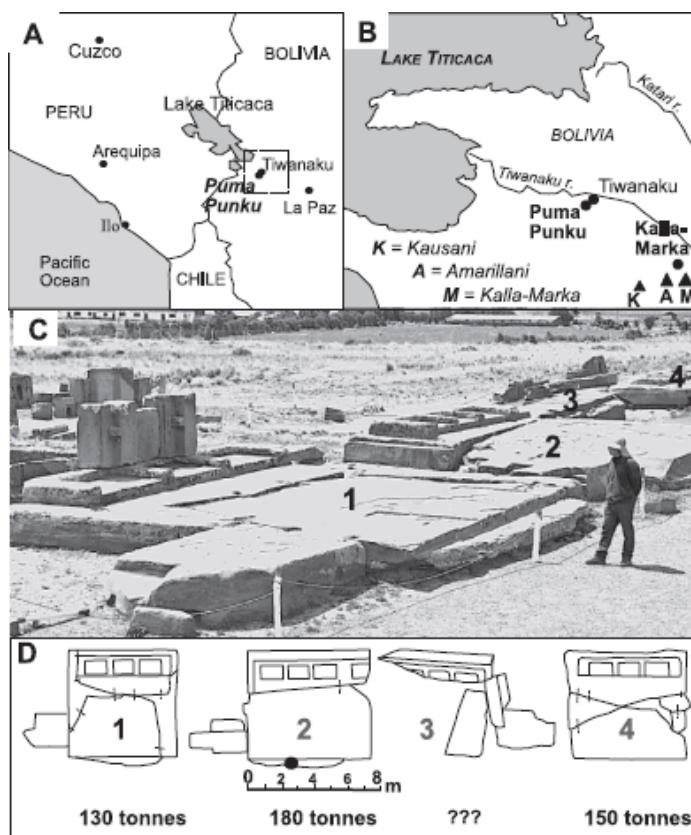
Mackenzie et al (2011) compararam os espectros multinuclear de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido (RMN MAS) de Si, Ca e Al que ocorrem nas amostras de revestimento externa da Pirâmide Bent de Snefru em Dahshour, nas rochas naturais das pedreiras nas proximidades da pirâmide e no possível material aglutinante. Os resultados da RMN sugerem que as amostras da pirâmide consistem em grãos de calcário da pedreira de Tura, cimentados com um gel amorfo de silicato de cálcio formado por intervenção humana, pela adição de sílica, possivelmente terras diatomáceas, da área de Fayium (MACKENZIE et al, 2011).

Túnyi e El-Hemaly (2012) realizaram uma investigação paleomagnética do material rochoso das grandes pirâmides egípcias, Khufu e Khafre, para descobrir as direções dos vetores de polarização magnética de seus blocos de construção. Dessa forma é possível verificar a hipótese segundo a qual os blocos foram produzidos *in situ* por um aglutinante. As paleodireções de três locais de amostragem (2 da Khafre e 1 da pirâmide de Khufu) exibem a orientação norte-sul comum, sugerindo que elas podem ter sido produzidas *in situ* com a utilização de um aglutinante. Uma das amostras da pirâmide de Khafre e de Khufu é de calcário natural e vem da pedreira adjacente. Eles concluem que as pirâmides foram construídas a partir de uma mistura de blocos de calcário natural e artificial (TÚNYI e EL-HEMALY, 2012).

2.1.6 Nova teoria sobre como as estruturas megalíticas de Pumapunku - Tiwanaku na Bolívia foram construídos

Joseph Davidovits, Luis Huaman e Ralph Davidovits (2019a) estudaram a composição dos blocos megalíticos de arenito, pesando entre 130 e 180 toneladas cada, de Pumapunku - Tiwanaku, Bolívia, que foi comparada com três sítios geológicos de arenito da região, ilustrado na Figura 10 (DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019a).

Figura 10 - a) Andes da América do Sul com Pumapunku / Tiwanaku. b) Localização dos sítios geológicos selecionados neste estudo. c) As quatro placas megalíticas de arenito vermelho de Pumapunku. d) Desenho e dimensões das 4 placas. O ponto preto na placa 2 mostra o local onde a amostra foi coletada.



Fonte: DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019a

A seção delgada de uma amostra colhida no monumento de arenito vermelho de Pumapunku mostra limites de grãos feitos de uma matriz de ferro-sialato fluido vermelho grosso (Figura 11). Esta configuração única é muito incomum em arenito formado geologicamente e reforça a ideia do geopolímero de arenito artificial. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) complementar para Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe sugere que o local de Kallamarka é a fonte de arenito dos blocos megalíticos de Pumapunku. Para fazer o concreto geopolimérico de arenito, os construtores podem ter transportado arenito caulinitizado finamente intemperizado e adicionado outros elementos como o natron (Na_2CO_3) extraído de Laguna Cachi, um pequeno lago no Altiplano na Bolívia (DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019a).

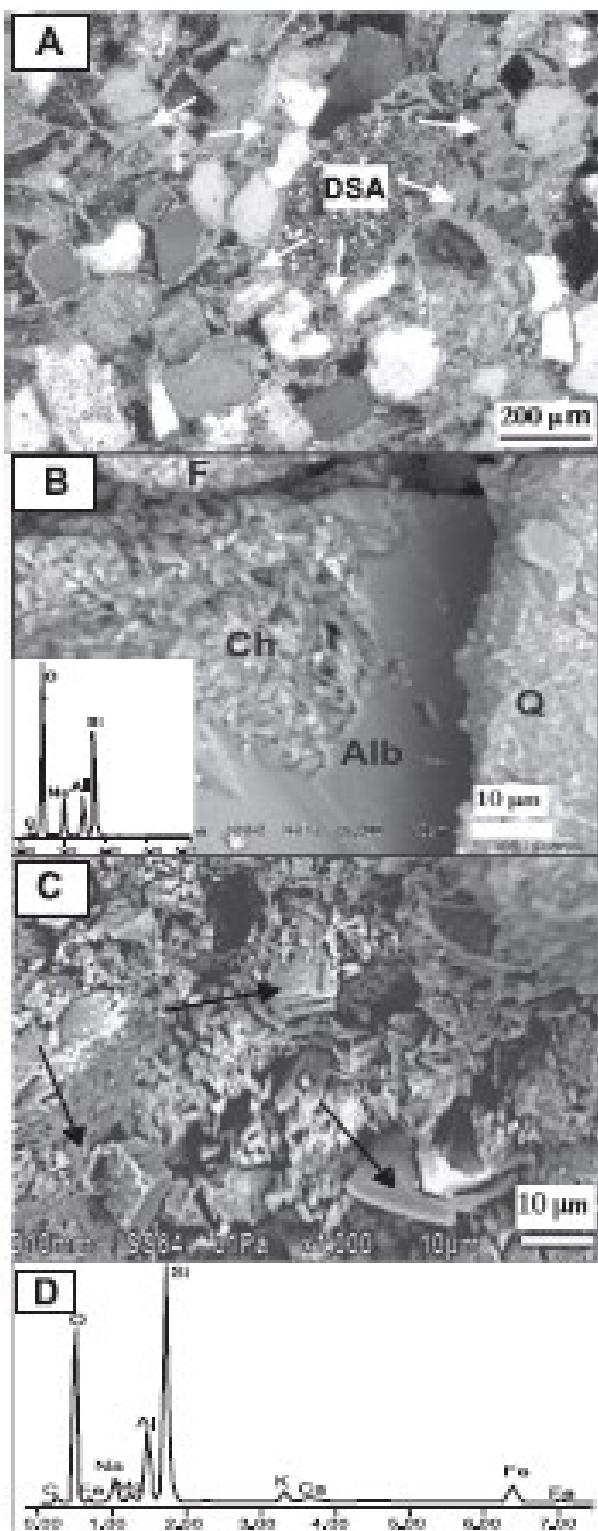
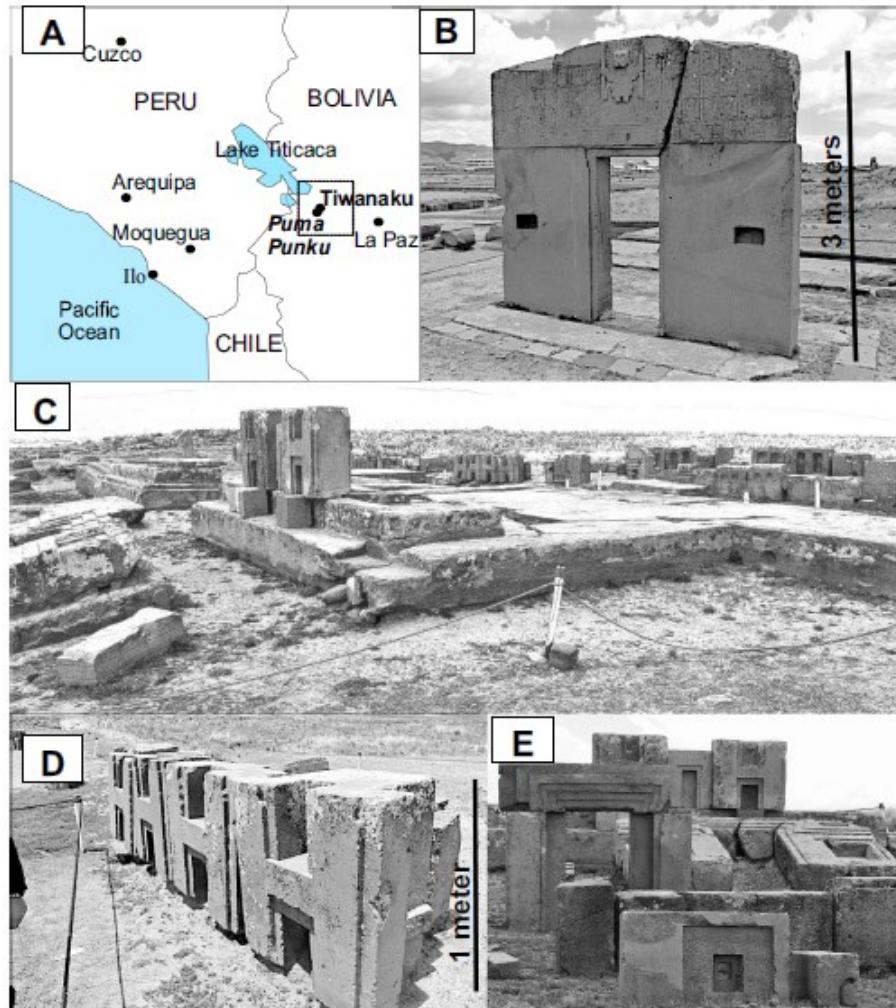


Figura 11 - a) seção fina de PP4, as setas brancas apontando para a matriz fluida vermelha “ferrosialato” em torno de um agregado detritico de arenito (DSA) e outros fragmentos de pedra. b) MEV com supercrescimento de lâmina de albita autêntica (espessura de 2–3 mm) na explosão de clorito, com espectro EDS de albita pura. F = feldspato-plagioclase, Q = quartzo, Alb = albita, Ch = clorito. c) Matriz de ferro-sialato entre grãos de quartzo e feldspato, com estruturas geométricas regulares (setas pretas). d) espectro EDS das estruturas mostradas em c).

Fonte: DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019a

Joseph Davidovits, Luis Huaman e Ralph Davidovits (2019b) estudaram as intrigantes estruturas “H” feitos de pedra vulcânica andesita no sítio arqueológico de Pumapunku em Tiahuanaco na Bolívia, ilustrado na Figura 12 (DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019b).

Figura 12 - a) Altiplano dos Andes da América do Sul com Pumapunku / Tiwanaku. Estruturas andesíticas: b) o *Portão do Sol* em Tiwanaku; c) em Pumapunku, esculturas de andesita "H" em lajes de arenito geopolimérico; d) esculturas em "H"; e) outras estruturas andesitas.



Fonte: DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019b

No estudo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) deste andesito cinza mostra a presença de matéria orgânica que compreende elementos de carbono, nitrogênio e minerais: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca (Figura 13). A existência de matéria orgânica é muito incomum, se não impossível, em uma pedra vulcânica sólida, reforçando a ideia de pedra artificial de andesita, semelhante a cerâmica (DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019b).

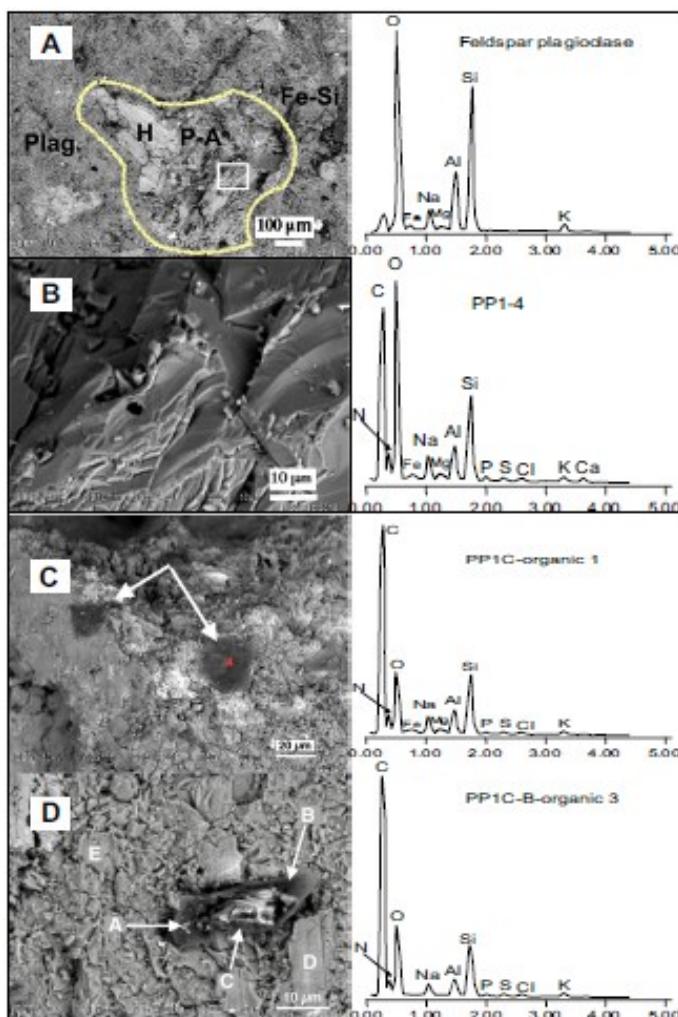


Figura 13 - a) MEV e EDS da amostra com Plag = plagioclase, H = hornblenda, P-A = piroxeno-augita, Fe-Si = ferro-silicato, escala 100 μm , na EDS direita da plagioclase; b) maior ampliação da área retangular da lâmina a), escala 10 μm , com espectro EDS de matéria orgânica. c) MEV e EDS colhidos dentro da amostra cortada PP1C: setas apontando para matéria orgânica escura (EDS à direita); d) outra vista interior: setas A e C = cristais de plagioclase, seta B = folha de matéria orgânica (com SDE à direita), D = SiO_2 (tridimita?), E = plagioclase.

Fonte: DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019b

A pesquisa demonstra que esses componentes arquitetônicos foram fabricados 1400 anos atrás com um tipo de precursor organo-mineral. A química envolvida na fabricação dessas estruturas “H” de andesita é diferente do bem estabelecido mecanismo de geopolímero alcalino utilizado nas lajes geopoliméricas de arenito de 150 a 180 tons encontradas no mesmo sítio arqueológico. A matéria orgânica detectada neste estudo sugere a reação de um composto orgânico de amônio (o nitrogênio N) de origem vegetal ou animal, com minerais, para formar um aglutinante organo-mineral. Para fabricar o precursor organomineral, os construtores podem ter transportado tufo vulcânico não consolidado, que é um material rochoso de andesita com a consistência de areia, do local do vulcão Cerro Khapia e adicionado elementos organo-minerais fabricados com biomassa local (DAVIDOVITS, HUAMAN e DAVIDOVITS, 2019b).

2.2 Borracha, seu uso e descarte no Brasil

Os índios americanos foram os primeiros a descobrir e fazer uso das propriedades singulares da borracha. Os aventureiros espanhóis, que sucederam a Colombo no princípio do século XVI, os encontraram praticando um jogo organizado com uma bola que saltava melhor do que qualquer coisa conhecida na Europa, até então (COSTA et al., 2003).

Cerca de 450 anos depois, em torno de 1800, esse material ganhou aceitação universal em função da descoberta do processo de vulcanização, termo usado para descrever o processo através do qual a borracha reage com enxofre transformando-a em uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840 (COSTA et al., 2003).

Esta descoberta fez uma revolução nos meios de locomoção, pois a borracha absorve melhor o impacto das rodas sobre o solo, é resistente e durável, substituindo as rodas de madeira e de ferro, tornando o transporte confortável e mais prático.

Entre os resíduos sólidos gerados pela população, os pneus começam a ocupar papel de destaque na discussão dos impactos sanitários e ambientais. Baseado nas informações divulgadas pela Associação dos Fabricantes de Pneumáticos de Automóveis do Japão (JATMA, 2019), foi produzido cerca de 17,14 milhões toneladas de pneus novos em todo o mundo somente no ano de 2018, tendo um aumento de 3% em relação ao ano anterior. Essa mesma associação estima que a Ásia e Oceania absorva 67% da produção mundial, na qual a China é responsável por 40% e o Japão por 6%.

De acordo com a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos – ANIP, a indústria brasileira de pneus produziu, em 2017, o total de 59,25 milhões de unidades e em 2018 o total de 59,36 milhões, um aumento de 0,2%, em 2019 o total de 59,48 milhões e em 2020 o total de 56,77 milhões, sendo a COVID-19 a principal causa dessa queda (ANIP, 2021).

A primeira alternativa para a destinação do pneu usado é a recauchutagem, mas quando isto não é mais possível, então é feita a remoldagem. Contudo, se as condições do pneu utilizado não permitirem nenhuma das alternativas anteriores, então ele passa a ser considerado inservível (RIBEIRO, 2005).

Além disso, o Brasil ocupa o 2º lugar no ranking mundial de recauchutagem de pneus. Este processo também é gerador de resíduos, pois a banda de rodagem é raspada para a retirada de borracha velha e preparação para o recebimento de nova camada de borracha (GALVÃO, 2010).

Segundo GALVÃO (2010), o aumento da produção de pneus, assim como dos resíduos provenientes dos pneus fora de uso tem causado preocupações quanto à sua disposição final, sendo de extrema importância, devido a uma série de impactos negativos ao meio ambiente e à saúde pública.

Segundo MOROSINI (2006), a destinação incorreta dos pneus pode gerar diversos problemas. Por exemplo, quando queimados, provocam a emissão de gases tóxicos e contaminação do solo e da água; quando abandonados nos cursos d'água, obstruem canais, córregos e galerias de águas pluviais, prejudicando assim a vazão de escoamento desses corpos receptores hídricos e contribuindo para as enchentes; essas enchentes, por sua vez, causam aos administradores públicos e à população prejuízos incalculáveis; e tornam-se locais ideais para a proliferação de mosquitos transmissores de doenças, como a febre amarela e a dengue.

De acordo com NOHARA et al. (2006), o volume e a forma do pneu não permitem a sua compactação, dificultando e encarecendo o transporte e seu armazenamento. Além disso, sua composição é baseada em materiais que podem levar cerca de 600 anos para se decompor completamente. Sendo assim, é preciso criar alternativas que permitam a reinserção do pneu inservível em algum ciclo produtivo, visando a minimização dos impactos ambientais e, consequentemente, diminuindo o consumo de matérias-primas.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA aprovou a resolução nº 258/99, em 1999, que dispunha sobre a prevenção à degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, estabelecia que os fabricantes e importadores de pneus novos, ficavam obrigados a coletar e dar destinação adequada aos pneus inservíveis existentes no território nacional. Esta resolução tinha a meta de, em 2005, fazer a destinação adequada de 5 pneus inservíveis para cada 4 pneus fabricados (BRASIL, 1999).

Porém ela foi revogada em 2009 para resolução CONAMA nº 416, de 30 de setembro de 2009, que dispõe sobre os mesmos temas que a resolução anterior do CONAMA, mas faz algumas mudanças, dentre elas: a meta de coletar e dar destinação adequada de 1 pneu inservível para cada 1 pneu fabricado (BRASIL, 2009).

Para atender a resolução do CONAMA, em 2007 foi criada a Reciclanip pelos fabricantes de pneus Bridgestone, Goodyear, Michelin e Pirelli, para gerenciar o processo de logística reversa dos pneus inservíveis na indústria nacional. A Reciclanip, apenas em 2017, coletou e destinou de forma ambientalmente adequada 585 mil toneladas de pneus inservíveis, cumprindo 99,55% da meta de destinação naquele ano (IBAMA - Relatório de Pneumáticos, 2018).

A Reciclanip é uma referência mundial em logística reversa, sendo a maior da América Latina no setor de pneus, reunindo mais de 1.026 pontos de coleta distribuídos por todo o país. Desde 1999, mais de 4,63 milhões de toneladas de pneus inservíveis, o equivalente a 926 milhões de pneus de passeio, foram coletados e destinados adequadamente até o final de 2017 (ANIP, 2019).

Segundo o IBAMA - Relatório de Pneumáticos (2018), as tecnologias de destinação ambientalmente adequadas praticadas pelas empresas destinadoras e declaradas em 2017 são:

- Coprocessamento: Utilização dos pneus inservíveis em fornos de clínquer como substituto parcial de combustíveis e como fonte de elementos metálicos;
- Laminação: Processo de fabricação de artefatos de borracha;
- Granulação: Processo industrial de fabricação de borracha moída, em diferente granulometria, com separação e aproveitamento do aço;
- Pirólise: Processo de decomposição térmica da borracha conduzido na ausência de oxigênio ou em condições em que a concentração de oxigênio é suficientemente baixa para não causar combustão, com geração de óleos, aço e negro de fumo.

Sendo que das 585 mil toneladas de pneus inservíveis coletados pela Reciclanip, em 2017, tiveram como tecnologia de destinação final: 46,96% o coprocessamento, 36,84% a granulação, 13,95% a laminação e 2,26% a pirólise. Em 2016, tiveram como tecnologia de destinação final: 60,23% o coprocessamento, 27,15% a granulação, 11,54% a laminação e 1,08% a pirólise (IBAMA - Relatório de Pneumáticos, 2018). Ao analisar os dados nos anos de 2016 e 2017, observa-se uma forte queda de coprocessamento (queda de 22,03%), um forte aumento da granulação (aumento de 35,69%), da laminação (aumento de 20,88%) e da pirólise (aumento de 109,26%). Isso mostra o aumento da reciclagem do pneu inservível ao invés de ser combustível para o forno do clínquer.

Contudo, entre o início de produção de pneus no Brasil e a data da primeira resolução do CONAMA passaram-se 63 anos, sendo estimado que em 1999 cerca de 100 milhões de pneus já se encontravam abandonados no meio ambiente (ECHIMENCO, 2001). Dessa forma, mesmo batendo a meta da resolução atual, ainda temos um enorme passivo ambiental dos pneus anteriores que tiveram um destino incorreto e que, se nada for feito, não será resolvido.

O conceito de passivo ambiental refere-se à obrigação ambiental contraída por um agente - seja empresa, sociedade, ou qualquer outra instituição - devido a ações passadas que

geraram degradação, e que envolvem investimento de recursos para amenização ou extinção dos danos causados (MOTTA, 2008).

No mundo corporativo a questão ambiental está sendo incorporada como um fator relevante que impacta todas as tomadas de decisões administrativas, pois ações ambientalmente não adequadas podem gerar passivos ambientais que no futuro ceifam o patrimônio líquido das empresas (KRAEMER, 2003).

A transformação do passivo ambiental em dispêndios decorre, na maior parte dos casos, de regulação que impõe ações corretivas eficazes, em conjunto com fiscalização atuante (MOTTA, 2008).

2.3 Concreto com resíduos de borracha de pneu

O avanço da tecnologia do concreto proporcionou mudanças significativas na sua produção e composição. Com isto, novos constituintes estão sendo utilizados, por exemplo, aditivos químicos, adições minerais, vários tipos de fibras (aço, polipropileno, coco, sisal, dentre outros) e resíduos sólidos que são descartados no meio ambiente (construção e demolição, borracha de pneu, poliestireno expandido (EPS), casca de arroz). Esses resíduos são utilizados em substituição parcial ou total do cimento, do agregado miúdo ou graúdo.

John (2000) considera que a reciclagem de resíduos na construção civil pode resultar na oferta de maior quantidade de produtos alternativos, além de soluções mais adequadas para situações específicas. Segundo Ângulo, Zordan e John (2001) os benefícios da reciclagem são: redução no consumo de recursos naturais não renováveis, tais como brita e areia; diminuição da área necessária para aterro, devido à minimização do volume dos resíduos; redução do consumo de energia e da poluição durante o processo de produção.

A utilização de resíduos de pneus, como material de construção, é uma maneira de diversificar e aumentar a oferta de materiais, viabilizando eventuais reduções de preço, além de apresentar benefícios ao meio ambiente. A seguir são apresentadas pesquisas sobre as influências da utilização de resíduos de borracha de pneu nos concretos e a sua viabilidade.

Eldin e Senouce (1993) realizaram um dos primeiros estudos com a incorporação de borracha de pneu em concreto. Estes autores fizeram substituições no agregado miúdo por borracha de 1 mm de diâmetro, assim como a substituição no agregado graúdo por borracha com dimensões de 38, 25, 19 e 6 mm de diâmetro. Além da menor trabalhabilidade após a

incorporação da borracha, foi observada menor queda na resistência à compressão e resistência à tração de misturas com substituição no agregado miúdo. Também foi observado aumento da tenacidade de misturas contendo borracha de pneu.

Vários outros autores relataram a redução de resistência à compressão com a incorporação de borracha ao compósito cimentício, (TOPÇU, 1995; FATTUHI; CLARK, 1996; TOUTANJI, 1996; BAUER et al., 2001; SOUZA et al., 2003; GÜNEYISI et al., 2004; MARTINS; AKASAKI, 2005; SUKONTASUKKUL; CHAIKAEW, 2005; FIORITI et al., 2010; BOAVENTURA, 2011; PELISSER et al., 2012; SELUNG et al., 2013; GRANZOTTO; SOUZA, 2013; BRAVO, 2014), redução da resistência à tração (BAUER et al., 2001) e redução da resistência à flexão (TOUTANJI, 1996).

Fattuhi e Clark (1996) trabalharam com diferentes traços de pasta de cimento, argamassa e concreto, sendo utilizada borracha de pneu com duas granulometrias: variando de 1 a 16 mm e menores que 5 mm. Os autores avaliaram a trabalhabilidade, resistência à compressão, absorção de impacto e um ensaio investigativo acerca da extinção do fogo. O ensaio de fogo teve como objetivo observar a aparência e o tempo de extinção do fogo em corpos-de-prova, após submetê-los a um maçarico por três minutos. Para todos os corpos-de-prova, o fogo extinguiu-se sozinho em 4 a 5 segundos. Quanto à resistência à compressão, foi observada queda com adição da borracha e menores resistências para os corpos-de-prova contendo agregados de maiores dimensões. A queda na resistência à compressão é atribuída pelos autores ao fato da borracha se comportar como vazios pelo seu baixo módulo de elasticidade. A trabalhabilidade também é influenciada pelas dimensões dos agregados, pois para menores granulometrias estes apresentaram melhor desempenho se comparados aos de granulometrias maiores.

Outros estudos comparando os efeitos que diferentes granulometrias de borracha têm sobre o compósito cimentício, diferentes autores observaram que a queda da resistência à compressão é menor em misturas com substituição de agregado miúdo de borracha em comparação com substituição de agregado graúdo de borracha (ELDIN; SENOUCE, 1993; TOPÇU, 1995; FATTUHI; CLARK, 1996; GREGORI et al., 2019). Além disso, foi observado que mistura com agregados graúdos de borracha apresentam, em comparação com agregados miúdos de borracha, maior absorção de água (AKASAKI et al., 2003; SELUNG et al., 2013), maior porosidade (PINTO et al., 2003) e aumento de resistência ao ciclo de gelo-degelo (DHIR et al., 2003).

Contudo, em algumas situações, a substituição por agregados graúdos de borracha pode apresentar maior resistência à compressão. Albuquerque et al. (2004) analisou a viabilidade da substituição parcial do volume de areia por borracha (teores: 5%, 10%, 15%, 20% e 25%) em concretos compactados a rolo, visando a utilização em estradas e barragens. Os autores observaram uma redução do grau de compactação com o aumento do teor de borracha, atribuído a grande quantidade de ar retido em sua superfície e à tendência de as borrachas sobrenadarem durante a vibração do concreto. As propriedades sofrem maior redução com o aumento do teor de borracha e com a redução da dimensão das partículas inseridas, pois elas possuem maior facilidade de deslocamento dentro da massa de concreto e também de segregação.

Granzotto e Souza (2013) analisaram concretos com substituição de agregado miúdo por resíduo de borracha de pneus, nas proporções de 5%, 10% e 15% em relação ao volume. Os pesquisadores concluíram que após a incorporação da borracha de pneu ao concreto, a resistência à compressão diminuiu nas proporções de 13%, 39% e 46%, respectivamente. Constataram também um decréscimo na massa específica de 8% para o concreto com 15% de adição de borracha.

Outros autores Bauer et al. (2001); Fioriti et al. (2002); Akasaki et al. (2003); Güneyisi et al. (2004); Sukontasukkule Chaikaew (2005); Fazzan (2011); Boaventura (2011); Bravo (2014) e Queiroz (2018) também relataram a redução da massa específica com a incorporação de borracha ao compósito cimentício.

Hernández-Olivares et al. (2002) analisaram a capacidade do concreto de alto desempenho (CAD) adicionado de borracha (5% em volume) de dissipar energia elástica. Segundo os autores, após visualização em microscopia eletrônica, constatou-se que o cimento hidratado reage com a superfície externa da borracha e acontece uma difusão dos produtos hidratados, especialmente aqueles com alto conteúdo de óxido de cálcio, formando uma junção adequada entre a borracha e a matriz de cimento. Os autores afirmam que a substituição de até 5% em volume no concreto não implica em uma variação significante de suas propriedades. Os resultados de ensaio em corpos-de-prova com borracha de pneu apresentaram maior dispersão e retardo na propagação de fissuras, assim como aumento na absorção de energia por deformação (tenacidade).

Hernández-Olivares e Barluenga (2004); Martins e Akasaki (2005) e Martins (2005) também observaram aumento de tenacidade com a inserção de borracha em concreto de alto desempenho (CAD), melhoria de desempenho em relação ao lascamento (*spalling*)

(HERNÁNDEZ-OLIVARES; BARLUENGA, 2004) e aumento de resistência ao impacto, à abrasão e à cavitação (MARTINS, 2005).

Khatib e Bayomy (1999) estudaram como o resíduo de borracha pode influenciar a trabalhabilidade do composto cimento-borracha. Estes observaram que em concreto, pelo ensaio de abatimento do tronco de cone, a mistura contendo borracha apresenta pior trabalhabilidade que a composição controle. Também foi observado que quanto maior a quantidade de borracha adicionada, menor é o abatimento, sendo que para 40% de substituição tem-se um abatimento próximo a zero.

A perda de trabalhabilidade com o aumento do volume de borracha também foi observada por outros autores (ELDIN; SENOUCE, 1993; BAUER et al., 2001; AKASAKI et al., 2003; QUEIROZ, 2018).

Toutanji (1996) pesquisou a substituição de 25, 50, 75 e 100% dos agregados graúdos do concreto por agregado de borracha. Nesta pesquisa ele observou que a perda na resistência à compressão é o dobro da perda da resistência à flexão e que o concreto passou a apresentar ruptura dúctil e não mais frágil, passando a ter grande deformação antes da fratura (aumento de tenacidade).

Com a incorporação de borracha ao compósito cimentício, resultados semelhantes aos de Toutanji (1996) foram encontrados por outros autores, tais como aumento de tenacidade (ELDIN; SENOUCE, 1993; TOPÇU, 1995; TOPÇU; AVCULAR, 1997; HERNÁNDEZ-OLIVARES et al., 2002; HERNÁNDEZ-OLIVARES; BARLUENGA, 2004; MARTINS; AKASAKI, 2005; MARTINS, 2005; BIGNOZZI; SANDROLINI, 2006), aumento da absorção de impacto (TOPÇU; AVCULAR, 1997; MARTINS, 2005; BOAVENTURA, 2011) e aumento da resistência ao desgaste por abrasão (MENEGUINI, 2003; MARTINS, 2005).

Sukontasukkul e Chaikae (2005) estudaram algumas propriedades de blocos de concreto adicionados de borracha de pneu. Observou-se que o aumento da quantidade de borracha diminui a densidade, aumentando a porosidade. Verificou-se que a quantidade e o tamanho dos resíduos de borracha interferem na resistência à compressão e na resistência à abrasão. Segundo os autores, é possível produzir blocos de concreto com aproximadamente 20% em massa de borracha usando processos de fabricações normais. Embora os blocos apresentem menor resistência, eles são mais leves e mais flexíveis e possuem maior absorção de energia. O aumento da porosidade com o aumento da adição de borracha também foi observado por Pinto et al. (2003).

Fazzan (2011) estudou a utilização de resíduo de borracha de pneus em concreto para capreamento de lajes pré-moldadas do tipo treliçadas. Ele constatou que o concreto produzido com substituição da areia por 10% de resíduo de borracha de pneu, em volume, promoveu redução de 19% na massa específica em relação ao traço de controle. Além disso, ele observou para os concretos com adição de borracha, se comparado aos traços sem resíduo, um aumento no teor de ar incorporado e uma redução da absorção de água. Ele explicou que isso se deve ao fato de a borracha atuar como poros fechados (não conectados) no interior dos concretos, já que sua taxa de absorção é nula, podendo aumentar a durabilidade dos concretos.

Com a incorporação de borracha ao compósito cimentício, resultados semelhantes aos de Fazzan (2011) foram encontrados por outros autores, tais como a redução de absorção de água (SOUZA et al., 2003; AKASAKI et al., 2003; FIORITI et al., 2010; BOAVENTURA, 2011; QUEIROZ, 2018) e redução de absorção de água por capilaridade (MENEGUINI, 2003; QUEIROZ, 2018).

Thomas e Gupta (2016) fizeram uma revisão bibliográfica sobre as aplicações de resíduos de borracha de pneus em concreto. Os autores observaram na literatura que misturas de concreto viáveis podem ser feitas com borracha de pneu inservível e é possível fabricar concreto leve com agregado de borracha para alguns fins especiais. O concreto emborrachado apresenta alta resistência ao congelamento-degelo, ataque ácido e penetração de cloretos. O uso de sílica ativa em concreto emborrachado permite obter alta resistência à compressão e alta resistência aos ambientes com sulfato, ácido e cloreto. O aumento da resistência ao ciclo de gelo e degelo com a adição de borracha também foi observado por Dhir et al. (2003).

Boaventura (2011) constatou na literatura que, apesar das pesquisas mostrarem que a utilização dos resíduos de pneus na produção de concretos apresenta bons resultados, há uma tendência de variação de algumas propriedades no estado fresco e no estado endurecido. A partir dessa variante, faz-se necessário o estudo do comportamento dos concretos produzidos com resíduos de pneus. De modo geral, as composições adicionadas de borracha de pneu são indicadas para uso em elementos que exijam baixa resistência mecânica, menor peso e absorção de água, bom isolamento térmico e acústico além de resistência ao impacto. O aumento do isolamento térmico e acústico com a adição de borracha também foi observado por Lima et al. (2000).

Choudhary et al. (2020) estudaram concreto substituindo agregados finos por fibras de borracha de pneus (RFC). A porcentagem de substituição de fibras de borracha foi de 5, 10 e 15% (em volume) e foi comparado com o concreto de controle (CC), sem fibras. Foram

realizados ensaios de trabalhabilidade, ensaios de resistência à compressão, resistência à flexão, absorção de água e permeabilidade à água. Os autores concluíram que o aumento do teor de fibra de borracha, em seu teor máximo (RCF 15%), diminuiu a trabalhabilidade, diminuiu a resistência à compressão em 27,49%, aumentou a resistência à flexão em 30,77%, aumentou a absorção de água em 19,74% e aumentou sua permeabilidade à água em 20,93%. O aumento da resistência à flexão com a adição de fibra de borracha também foi observado por Yilmaz e Degirmenci (2009); Ganesan, Raj, Shashikala (2013) e Gupta, Chaudhary, Sharma (2014). Além disso, Accetti e Pinheiro (2000); Turatsinze Et Al. (2005) e Martins (2005) observaram que a adição de fibra de borracha aumenta a resistência ao surgimento de fissuras.

Huynh e Raghavan (1997), procurando avaliar a durabilidade de borrachas submetidas a meios altamente alcalinos, expôs o resíduo a várias soluções químicas: hidróxido de sódio (NaOH) com pH 10, hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) com pH 12,5, cimento com pH 13 e água com pH 7, sendo mantidas em temperatura ambiente por até 4 meses. Posteriormente, foram feitos ensaios de perda de massa, resistência à tração, análise da microestrutura e determinação da variação de pH. Foi constatado que as alterações provocadas nas dimensões do resíduo e do pH não foram significativas e não houve perda na resistência mecânica da borracha. Esses experimentos comprovam que o meio alcalino não provocou alterações consideráveis na borracha, mas dependendo da quantidade adicionada de borracha, ela provoca alterações expressivas no comportamento de concreto, argamassa e pasta de cimento. Essas alterações podem ser influenciadas pela forma, tamanho e quantidade de resíduo usado.

Segre e Joekes (2000), na tentativa de melhorar a adesão entre a pasta de cimento e as partículas de borracha, utilizaram a lavagem da borracha de pneu com solução saturada de hidróxido de sódio (NaOH). Além da resistência à compressão, os autores avaliaram absorção de água, resistência à flexão, módulo de elasticidade e resistência à abrasão. Eles concluíram que o tratamento superficial da borracha de pneu com solução saturada de NaOH aumentou显著mente a aderência entre as partículas e a matriz de cimento, sendo que a resistência à compressão e à abrasão dos corpos-de-prova contendo borracha tratada foi superior em relação aos corpos-de-prova com borracha sem tratamento. Rostami et al. (2000) alegam que a simples lavagem da borracha com água melhorou a resistência à compressão em 16% ao retirar as impurezas provenientes do processo de Trituração.

Siddique e Naik (2004) fizeram uma revisão bibliográfica sobre compostos cimentícios com adição de resíduos de borracha de pneu e sugerem várias utilizações como por exemplo:

locais onde é necessário o amortecimento de vibrações, locais onde resistência ao impacto é necessária, fachadas, entre outros.

Ao analisar a revisão bibliográfica do concreto com resíduos de borracha de pneu, pode-se observar a importância do tamanho, quantidade e forma do resíduo nas propriedades do compósito, influenciando diretamente em qual resíduo escolher dependendo da produção e utilização do compósito.

Várias pesquisas mostram que há maior redução na resistência à compressão do concreto quando agregados de borracha substituem agregados graúdos em vez de agregados miúdos (ELDIN; SENOUCE, 1993; TOPÇU, 1995; FATTUCHE; CLARCK 1996; GREGORI et al., 2019). Porém, para a utilização de borracha em concreto compactado com rolo, observou maior redução da resistência à compressão utilizando borracha com menor dimensão, pois elas possuem maior facilidade de deslocamento dentro da massa de concreto e de segregação durante a vibração do concreto (ALBUQUERQUE et al., 2004).

De modo geral é apresentado na Tabela 1 e Tabela 2 a influência da utilização de borracha de pneu em compósitos cimentícios, sendo um resumo desta revisão bibliográfica.

Tabela 1 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos cimentícios diminuindo algumas propriedades.

Influência da borracha (diminui)	Autores
Resistência à compressão	ELDIN; SENOUCE, 1993; TOPÇU, 1995; FATTUHI; CLARK, 1996; TOUTANJI, 1996; BAUER et al., 2001; SOUZA et al., 2003; GÜNEYISI et al., 2004; MARTINS; AKASAKI, 2005; SUKONTASUKKUL; CHAIKAEW, 2005; FIORITI et al., 2010; BOAVENTURA, 2011; PELISSER et al., 2012; SELUNG et al., 2013; GRANZOTTO; SOUZA, 2013; BRAVO, 2014
Resistência à tração	ELDIN; SENOUCE, 1993; BAUER et al., 2001
Resistência à flexão	TOUTANJI, 1996
Trabalhabilidade	ELDIN; SENOUCE, 1993; KHATIB; BAYOMY, 1999; BAUER et al., 2001; AKASAKI et al., 2003; QUEIROZ, 2018

Massa específica	BAUER et al., 2001; FIORITI et al., 2002; AKASAKI et al., 2003; GÜNEYISI et al., 2004; SUKONTASUKKUL; CHAIKA EW, 2005; FAZZAN, 2011; BOAVENTURA, 2011; GRANZOTTO; SOUZA (2013); BRAVO, 2014; QUEIROZ, 2018
Absorção de água	SOUZA et al., 2003; AKASAKI et al., 2003; FIORITI et al., 2010; BOAVENTURA, 2011; FAZZAN, 2011; QUEIROZ, 2018
Absorção de água por capilaridade	MENEGUINI, 2003; QUEIROZ, 2018

Fonte: O Autor.

Tabela 2 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos cimentícios aumentando algumas propriedades.

Influência da borracha (aumenta)	Autores
Resistência à flexão (fibra)	YILMAZ; DEGIRMENCI, 2009; GANESAN; RAJ; SHASHIKALA, 2013; GUPTA; CHAUDHARY; SHARMA, 2014; CHOUDHARY et al., 2020
Resistência ao surgimento de fissuras (fibra)	ACCETTI; PINHEIRO, 2000; TURATSINZE et al., 2005; MARTINS, 2005
Isolamento térmico e acústico	LIMA et al., 2000; BOAVENTURA, 2011 ELDIN; SENOUCE, 1993; TOPÇU, 1995; TOUTANJI, 1996; TOPÇU; AVCULAR, 1997; HERNÁNDEZ-OLIVARES et al., 2002; HERNÁNDEZ-OLIVARES; BARLUENGA, 2004; MARTINS; AKASAKI, 2005; MARTINS, 2005; SUKONTASUKKUL; CHAIKA EW, 2005; BIGNOZZI; SANDROLINI, 2006
Tenacidade	PINTO et al., 2003; SUKONTASUKKUL; CHAIKA EW, 2005
Porosidade	

Resistência ao ciclo de gelo e degelo	DHIR et al., 2003; THOMAS; GUPTA, 2016
Resistência ao impacto	TOPÇU; AVCULAR, 1997; MARTINS, 2005; BOAVENTURA, 2011
Resistência ao desgaste por abrasão	MENEGUINI, 2003; MARTINS, 2005

Fonte: O Autor.

2.4 Geopolímero com resíduos de borracha de pneu

Apesar dos geopolímeros terem boas propriedades, eles apresentam baixa resistência à tração e à flexão (RASHAD, 2018). Por causa disso, diferentes tipos de fibras são utilizados como reforço para aumentar a resistência à flexão, à tração, à fratura e ductilidade dos geopolímeros. Compósitos ecológicos podem ser produzidos com boas características mecânicas, por meio da utilização de resíduos industriais e recursos renováveis (KORNIEJENKO et al., 2016).

Os segmentos industriais estão sendo estimulados a desenvolverem materiais alternativos e que sejam produzidos por meio de métodos ambientalmente corretos (BOAVENTURA, 2011). O aproveitamento dos resíduos na composição de novos materiais é uma tendência mundial e vem crescendo em todos os ramos das atividades econômicas.

A utilização de resíduos de borracha de pneus nos geopolímeros diminui ainda mais os impactos ao meio ambiente, por dar um fim adequado aos pneus inservíveis e por diminuir a utilização de recursos naturais não renováveis. Além disso, sua utilização pode proporcionar redução de preço do novo produto. A seguir são apresentadas pesquisas sobre a utilização de resíduos de borracha de pneus nos geopolímeros e seus efeitos.

Gandoman e Kokabi (2015) desenvolveram um novo concreto geopolimérico à base de metacaulim incorporando resíduos de borracha, para construção de telas de ruído. Para produzir concreto geopolimérico de alta resistência, as proporções molares ótimas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ foram ajustadas em 3,7, 0,22 e 18, respectivamente, a uma concentração de NaOH de 15 M. As micrografias obtidas por MEV mostraram uma nanoestrutura homogênea para o correspondente geopolímero. O resíduo de borracha triturado foi usado para substituir o agregado total nas proporções de 2, 6, 10 e 14% em massa.

Os autores concluíram que concreto geopolimérico de borracha residual exibiu propriedades de barreira sonora superiores ao concreto convencional, medidas pelo aumento do coeficiente de absorção sonora (α) e do coeficiente de redução de ruído. O concreto geopolimérico com 2 e 6% em massa de borracha residual foi capaz de satisfazer maior perda de transmissão sonora e melhor absorção sonora em comparação com amostras de concreto convencionais. O aumento do isolamento acústico com o aumento da adição de borracha no geopolímero também foi observado por Wongsa et al. (2018).

Azmi et al. (2016) exploraram o efeito de diferentes porcentagens de borracha triturada na resistência à compressão de concreto geopolimérico a base de cinzas volantes, produzindo um material ecológico, leve e durável. Utilizou-se borracha triturada com tamanho variado de 73 a 375 μm para substituir agregados finos no concreto geopolimérico. As substituições da borracha foram 0, 5, 10, 15 e 20%. A proporção de cinza volante para ativador alcalino foi de 2,5 e a proporção de Na_2SiO_3 para NaOH foi fixada em 2,0. As amostras foram ensaiadas variando o seu tempo de cura de 7 aos 28 dias.

Os resultados mostraram que há uma redução na resistência à compressão em toda mistura com borracha triturada, sendo que para a substituição de 15%, a resistência à compressão do concreto geopolimérico diminuiu cerca de 60%. Porém, se comparado com o concreto Portland com borracha, o concreto geopolimérico com borracha apresenta melhores resultados de resistência à compressão. Os autores indicam a utilização do concreto geopolimérico com borracha para muitas aplicações de engenharia não estruturais, devido à redução da resistência à compressão pela substituição da areia pela borracha. Os melhores resultados do concreto geopolimérico com borracha em comparação com concreto Portland com borracha também foi observado por Luhar, Chaudhary e Luhar (2019).

Park et al. (2016); Yahya et al. (2018); Mohammed et al. (2018); Wongsa et al. (2018); Mucsi, Szenczi e Nagy (2018); Luhar, Chaudhary e Luhar (2019); Aly et al. (2019) e Azmi et al. (2019) relataram redução de resistência à compressão com a incorporação de borracha ao compósito geopolimérico.

Luhar, Chaudhary e Dave (2016) desenvolveram o concreto geopolimérico à base de cinzas volantes com borracha de pneu inservível, substituindo 10% do agregado miúdo por fibra de borracha. Para isso foram estudadas 24 misturas de concreto geopolimérico com borracha para avaliar os efeitos da proporção entre a solução de silicato de sódio e a solução de hidróxido de sódio (em massa), relação de líquido alcalino para cinzas volantes (em massa), temperatura de cura, concentração de solução de hidróxido de sódio (em termos de Molar), tempo de cura,

adição de superplastificante à base de sulfonato de naftaleno e teor de água da mistura (porcentagem em massa em relação a cinza volante) na resistência à compressão aos 7 dias de cura, sendo comparado com o concreto geopolimérico de controle sem borracha.

Os autores concluíram que a variação da relação de líquido alcalino para cinzas volantes tem pouca influência na resistência à compressão. A proporção de Na_2SiO_3 para NaOH de 2,0 fornece maior resistência à compressão (38 MPa) em comparação com as outras razões. A resistência à compressão aumenta com o aumento da temperatura de cura (máximo de 46 MPa aos 90°C), do tempo de cura, da concentração da solução de hidróxido de sódio (máximo de 44 MPa para 14M). Além disso, a resistência à compressão diminui com o aumento da dosagem do superplastificante, sendo ótima em 2% (30 MPa). O teor de água que obteve a maior resistência foi 20% (41 MPa) e o pior foi 15% (33 MPa).

Wongsa et al. (2018) relataram os resultados da determinação experimental das propriedades mecânicas e térmicas das argamassas geopoliméricas leves à base de cinzas volantes de alto teor de cálcio que substitui completamente a areia por borracha triturada. Foram investigadas as influências da relação solução alcalina para cinza volante (AS/FA), concentração da solução de hidróxido de sódio (SH), razão silicato de sódio para hidróxido de sódio (SS/SH) e temperatura de cura nas propriedades mecânicas e térmicas da argamassa geopolimérica com borracha.

Os resultados mostraram que a argamassa geopolimérica com 100% de borracha triturada, comparada à argamassa geopolimérica de controle contendo 100% de areia de rio, apresentou uma redução de 42% de densidade, 79% de condutividade térmica, 93% de resistência à compressão e 74% de resistência à flexão, um aumento de 1,5 vezes de porosidade e 5,7 vezes de absorção de água e também uma diminuição de 56% da velocidade de pulso ultrassônico. A argamassa com borracha teve sua resistência mecânica reduzida, porém ainda atende ao requisito de resistência para concreto leve de resistência moderada. A substituição por borracha alterou o modo de ruptura passando de frágil para dúctil e é adequada para a fabricação de tijolos/blocos.

Com a incorporação de borracha ao compósito geopolimérico, resultados semelhantes aos de Wongsa et al. (2018) foram encontrados por outros autores, tais como redução da massa específica (YAHYA et al., 2018; MUCSI; SZENCZI; NAGY, 2018; AZMI et al., 2019), aumento de porosidade (YAHYA et al., 2018); aumento de absorção de água (MOHAMMED et al., 2018; AZMI et al., 2019), redução da resistência à flexão (MOHAMMED et al., 2018; ALY et al., 2019) e aumento de tenacidade (ALY et al., 2019).

Luhar, Chaudhary e Luhar (2019) compararam o concreto geopolimérico à base de cinzas volantes com o concreto de cimento Portland comum (OPC), ambos com fibras de borracha reciclada de pneus para substituir a areia, em massa, nas proporções de 10, 20 e 30%.

Os resultados mostraram que o concreto geopolimérico com 28 dias, à medida que o teor de fibra de borracha aumenta de 0 a 30%, a resistência à compressão variou de 54 a 30 MPa, resistência à tração foi de 5,08 a 5,3 MPa, resistência à flexão de 6,45 a 6,8 MPa, módulo de elasticidade de 31,5 a 20,05 GPa e resistência à abrasão, medida pela profundidade máxima de desgaste, foi de 1,2 a 0,8 mm, respectivamente.

Os autores concluíram que à medida que a porcentagem de fibras de borracha residual aumentou, a resistência à compressão diminuiu em todas as idades. Concreto geopolimérico ganhou 95% de resistência à compressão em apenas 7 dias. A resistência à tração e à flexão aumentaram à medida que a porcentagem de fibras de borracha aumentou. A profundidade máxima de desgaste ocorreu quando não houve fibras de borracha na mistura. Ao final, os autores concluíram que o concreto geopolimérico com borracha (RGPC) apresentou superioridade no contexto de todos os parâmetros em relação ao concreto de cimento Portland com borracha (OPC).

O aumento da resistência à flexão com a adição de fibras de borracha no geopolímero também foi observado por Mucsi, Szenczi e Nagy (2018).

Aly et al. (2019) estudaram o efeito de diferentes porcentagens de borracha triturada como uma substituição parcial e simultânea de ambos os agregados finos e grossos por porcentagem, em volume, de 0, 10, 20 e 30% no concreto geopolimérico à base de escória. As propriedades do compósito endurecido (resistência à compressão, tração e flexão) e resistência ao impacto foram estudadas.

Os resultados mostraram que a resistência à compressão aos 28 dias, em comparação ao concreto geopolimérico sem borracha, obteve um aumento de 7% para geopolímero com 10% de borracha, uma diminuição de 24% para geopolímero com 20% de borracha e diminuição de 34% para compósito com 30% de borracha. A resistência à tração aos 60 dias, para o geopolímero com borracha variando de 10, 20 e 30%, em comparação ao geopolímero sem borracha, foram: diminuição de 34,60, 23,00 e 35,50%, respectivamente. A resistência à flexão aos 60 dias, variando de 10, 20 e 30% de borracha no geopolímero, foram: diminuição de 20, 30 e 30%, respectivamente. Os autores avaliaram ainda a resistência ao impacto sob queda de peso e observaram que o número de golpes necessários para produzir trinca visível inicial (N_i) e trinca final (N_f) aumentou de 5 e 8 golpes, na mistura de controle, para 20 e 28 golpes, com

a substituição de 30%, um aumento de 300% e 250%, respectivamente. Foi observado também que a energia de impacto sob carga de flexão aumentou de 4,9 J para 14,7 J, com a substituição de 30%, um ganho de cerca de 200%.

Os autores concluíram que o aumento no teor de borracha triturada aumentou a resistência ao impacto (tanto para a trinca inicial quanto para a trinca final), resistência pós-fissuração, flexibilidade, absorção de energia, diminuindo sua fragilidade e aumentando a sua ductilidade. Esse ganho pode ser atribuído à baixa rigidez das partículas de borracha que leva a uma maior flexibilidade do concreto geopolimérico emborrachado e à absorção de uma quantidade considerável de energia de impacto.

Na Tabela 3 e Tabela 4 são apresentadas sínteses da revisão bibliográfica sobre geopolímeros com resíduos de borracha de pneu

Tabela 3 – Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos geopoliméricos diminuindo algumas propriedades.

Influência da borracha (diminui)	Autores
Massa específica	YAHYA et al. (2018); WONGSA et al. (2018); MUCSI; SZENCZI; NAGY (2018); AZMI et al. (2019)
Resistência à compressão	PARK et al. (2016); AZMI et al. (2016); YAHYA et al. (2018); MOHAMMED et al. (2018); WONGSA et al. (2018); MUCSI; SZENCZI; NAGY (2018); LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR (2019); ALY et al. (2019); AZMI et al. (2019)
Resistência à flexão	MOHAMMED et al. (2018); WONGSA et al. (2018); ALY et al. (2019)
Resistencia à tração	ALY et al. (2019)
Módulo de elasticidade	LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR (2019)

Fonte: O Autor.

Tabela 4– Pesquisas que mostram a influência da borracha em compósitos geopoliméricos aumentando algumas propriedades.

Influência da borracha (aumenta)	Autores
Resistência à flexão (fibra)	MUCSI; SZENCZI; NAGY (2018); LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR (2019)
Resistência à tração (fibra)	LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR (2019)
Porosidade	YAHYA et al. (2018); WONGSA et al. (2018)
Absorção de água	MOHAMMED et al. (2018); WONGSA et al. (2018); ALY et al. (2019)
Tenacidade	WONGSA et al. (2018); ALY et al. (2019)
Resistência à abrasão	LUHAR, CHAUDHARY e LUHAR (2019)
Resistência ao impacto	ALY et al. (2019)
Isolamento acústico	GANDOMAN e KAKABI (2015); WONGSA et al. (2018)
Isolamento térmico	WONGSA et al. (2018)

Fonte: O Autor.

O que se observa dos estudos apresentados com aplicação de resíduo de borracha em misturas geopoliméricas é que a resistência à compressão é a propriedade com maior redução. Essa redução pode limitar o uso desse resíduo em materiais estruturais, em que a resistência à compressão é a principal propriedade, como nos concretos. Entretanto, existem outras misturas importantes para a construção civil, com outras propriedades importantes em que o resíduo de borracha pode ser aproveitado, como material de revestimento, como argamassas, ou compósitos para fabricação de elementos pré-fabricados, e esses materiais ainda foram pouco estudados, pelo que pôde ser constatado na revisão bibliográfica.

Desta forma, este estudo analisa a substituição de parte do agregado miúdo natural por resíduos de borracha de pneu com diferentes granulometrias em argamassas geopoliméricas, otimizando as composições, buscando avançar no conhecimento sobre a aplicação destes resíduos e, contribuindo assim, para a inovação no desenvolvimento e uso de novos materiais de construção mais sustentáveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Programa experimental

Inicialmente definiu-se a argamassa geopolimérica de referência. Ela foi produzida utilizando areia como agregado e pasta geopolimérica de metacaulim ativada pela mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). Para a definição das proporções dos constituintes foram utilizados como base os estudos de otimização do geopolímero de Alves et al. (2019).

Como o estudo de Alves foi em pasta, foram testadas relações água/metacaulim de 0,61 a 0,80 e areia/metacaulim de 2:1 e 3:1, ambas relações em massa, sendo escolhida a argamassa com melhor resistência mecânica e boa trabalhabilidade.

O traço da argamassa escolhido foi utilizado para produzir a argamassa geopolimérica com substituição de agregado miúdo por resíduos de borracha de pneu. Para analisar a influência da borracha na argamassa geopolimérica e otimizar o compósito obtido, várias composições foram estabelecidas por planejamento composto central (PCC).

Para isso, foram estudadas três variáveis independentes: os teores de substituição de areia por borracha variando, em volume, de 1 a 20%, os teores de resíduo graúdo de borracha, variando em massa de 0 a 100%, sendo a proporção em massa entre o resíduo graúdo e miúdo inserido no compósito, ou seja, se o teor for 25% significa que há 25% de resíduo graúdo e 75% de resíduo miúdo, e a terceira variável foi o tempo de cura, variando de 1 a 28 dias de idade, sendo a cura realizada em temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$). As sete variáveis dependentes estudadas foram: resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massa específica, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade.

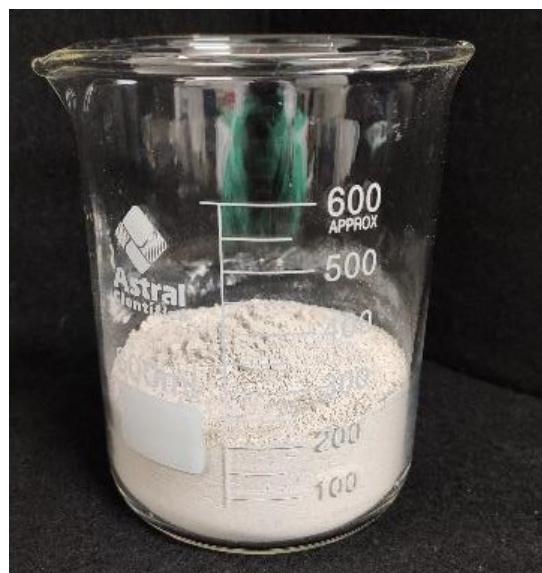
As variáveis dependentes foram obtidas pelos ensaios de compressão, flexão e determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica, sendo realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV). A Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para caracterização da matriz e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a morfologia e interface entre matriz e resíduo de borracha após a ruptura dos corpos de prova, ambos foram realizados no Laboratório multiusuários no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.2 Materiais

3.2.1 Metacaulim

O metacaulim utilizado nesta pesquisa, denominado *Metacaulim HP ULTRA* (Figura 14), foi doado pela empresa Metacaulim do Brasil indústria e comércio Ltda., localizada em Jundiaí no estado de São Paulo.

Figura 14 – Metacaulim.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 5 é apresentada a composição química e na Tabela 6 as características físicas do metacaulim.

Tabela 5 - Composição química do metacaulim em % de óxidos.

SiO_2	51,57
Al_2O_3	40,5
Fe_2O_3	2,8
CaO	---
MgO	---
SO_3	---
Na_2O	0,08
K_2O	0,18
Umidade	0,6
Perda ao Fogo	2,62
Total	97,8
Equivalente alcalino	0,2
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	94,87

Fonte: Metacaulim do brasil, 2020.

Tabela 6 - Diâmetro médio, densidade, área superficial específica.

Diâmetro médio	12,4 μm
Densidade	2.650 kg/m^3
Área superficial específica	32.700 m^2/kg

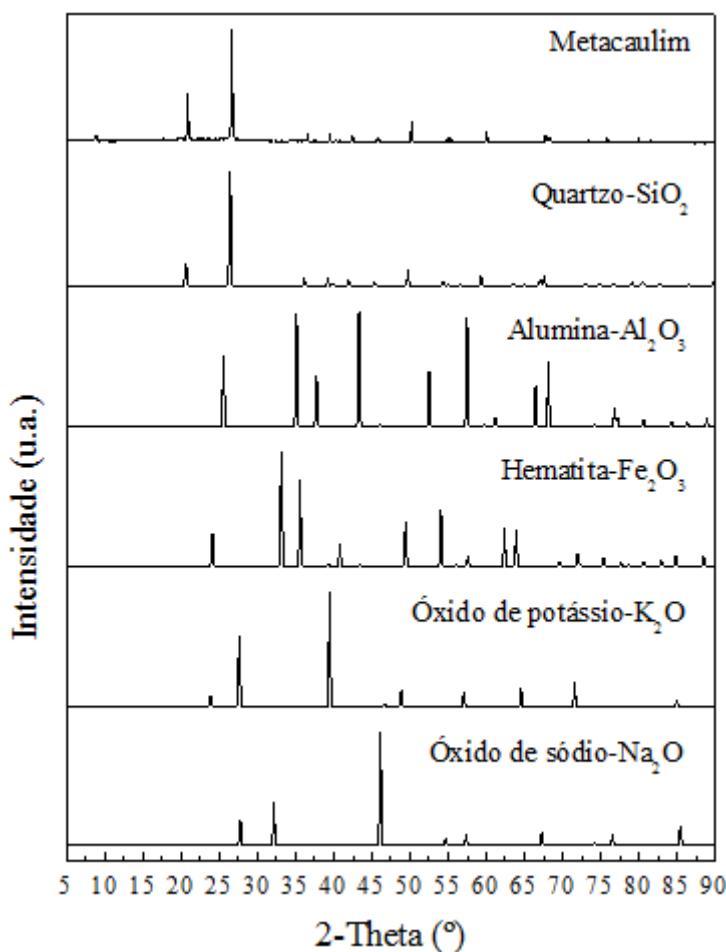
Fonte: Metacaulim do brasil, 2020.

Os difratogramas do metacaulim e dos óxidos presentes na sua composição química são apresentados na Figura 15. Ao analisar o difratograma do metacaulim, observou-se um gráfico sem halo amorfo, indicando grande presença de fases cristalinas, não sendo observada fases amorfas. As fases cristalinas são mais estáveis, de difícil dissolução, sendo menos reativas (NOVAIS et al., 2016; ALVES et al., 2019).

Ao comparar com os difratogramas, percebeu-se que o quartzo (SiO_2) é a principal fase mineral do metacaulim (EL-DIADAMONY et al., 2015), o que está de acordo com a sua composição química (Tabela 5), sendo seus picos de difração 2θ coincidentes em $20,87^\circ$, $26,64^\circ$, $36,51^\circ$, $42,37^\circ$, $50,27^\circ$, $54,94^\circ$, $59,97^\circ$, $67,72^\circ$ e $73,16^\circ$ (ICSD-27745). Para a alumina (Al_2O_3), os picos de difração 2θ coincidentes são: $25,33^\circ$, $35,23^\circ$, $37,67^\circ$ e $68,17^\circ$ (ICSD-68591) e para a hematita (Fe_2O_3) são: $24,16^\circ$, $50,12^\circ$, $64,02^\circ$ e $75,58^\circ$ (ICSD-56372). Observou-se grande

influência do quartzo, da alumina e da hematita no difratograma do metacaulim corroborando com a Tabela 5 que mostra que 94,87% do metacaulim é composto por esses três óxidos. Já para o óxido de potássio (K_2O) os picos de difração 2θ coincidentes são: $23,88^\circ$, $27,54^\circ$ e $39,44^\circ$ (ICSD-6048) e para o óxido de sódio (Na_2O) é $45,99^\circ$ (ICSD-60435). Estes óxidos apresentaram pouca influência no difratograma do metacaulim (Tabela 5). Além disso, pequenos picos foram observados em $2\theta = 8,80^\circ$, $17,67^\circ$ e $19,64^\circ$, podendo ser de caulinita ($Si_2Al_2O_5(OH)_4$) como apresentado em WAN et al. (2017).

Figura 15 – Difratograma do metacaulim e dos seus óxidos.



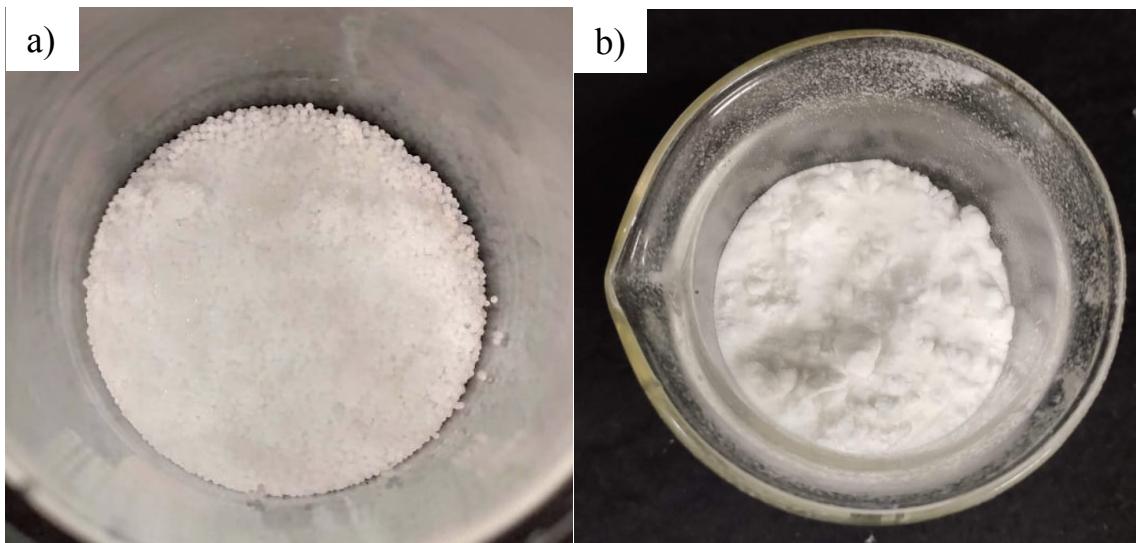
Fonte: O Autor.

3.2.2 Hidróxido de sódio ($NaOH$) e Silicato de sódio (Na_2SiO_3)

O hidróxido de sódio foi adquirido da empresa Neon comercial reagentes analíticos Ltda, com o nome de Hidróxido de sódio em micro pérola P.A (Figura 16a). O silicato de sódio

foi adquirido da empresa Unaprosil - Usina Nova América, com o nome de Silicato de sódio alcalino em pó 2.00 (Figura 16b).

Figura 16 – a) Hidróxido de sódio e b) Silicato de sódio.



Fonte: O Autor.

O hidróxido de sódio contém 98,60% de NaOH. Na Tabela 7 é apresentada a composição química do produto.

Tabela 7 - Composição química do hidróxido de sódio.

Teor de NaOH	98,60 %
Ferro (Fe)	5 ppm
Cloreto (Cl)	0,005 %
Potássio (K)	0,03 %
Sulfato (SO ₄)	30 ppm
Cálcio (Ca)	0,01 %
Níquel (Ni)	20 ppm

Fonte: Neon comercial, 2020.

O silicato de sódio contém a relação entre os óxidos (SiO₂/Na₂O) de 1,98. Na Tabela 8 é apresentada a composição química e outras características do silicato de sódio utilizado.

Tabela 8 - Composição química e outras características do silicato de sódio.

Dosagem (Na_2O)	26,30%
Dosagem (SiO_2)	52,10%
Relação ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	1,98
Total de sódios	78,40%
Densidade aparente	570 g/dm ³
pH	12,10

Fonte: Unaprosil, 2020.

3.2.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi areia média de rio obtida da empresa Welmix comércio e transporte de areia e brita LTDA, localizada em Uberlândia (Figura 17).

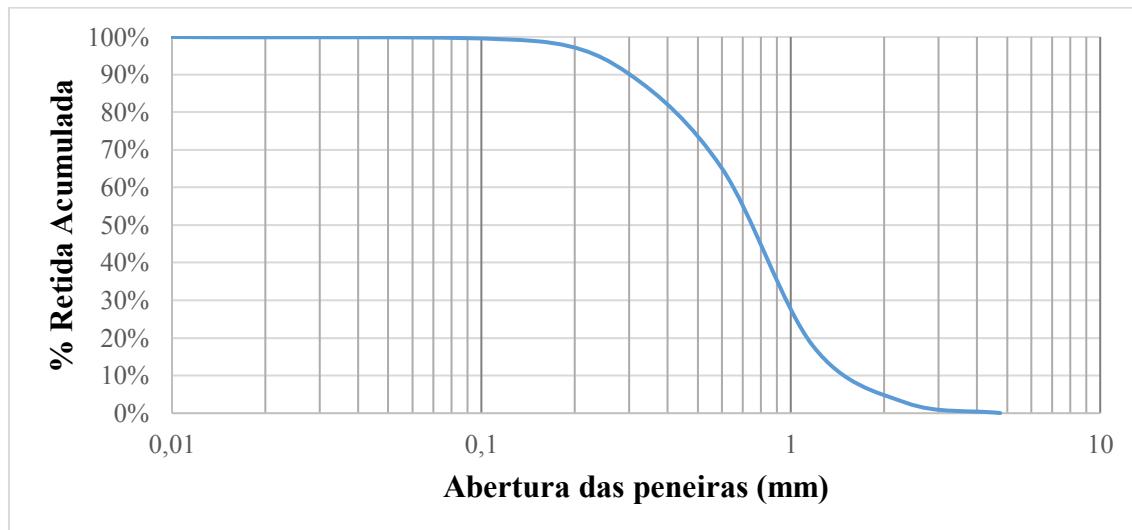
Figura 17 – Agregado miúdo.



Fonte: O Autor.

Para se determinar a dimensão máxima característica e o módulo de finura da areia, foi realizado o ensaio de distribuição granulométrica segundo a ABNT NBR NM 248:2003 (Figura 18 e Tabela 9).

Figura 18 - Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo.



Fonte: O Autor.

A massa específica foi determinada segundo a ABNT NBR NM 52: 2009, cujo resultado é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização do agregado miúdo.

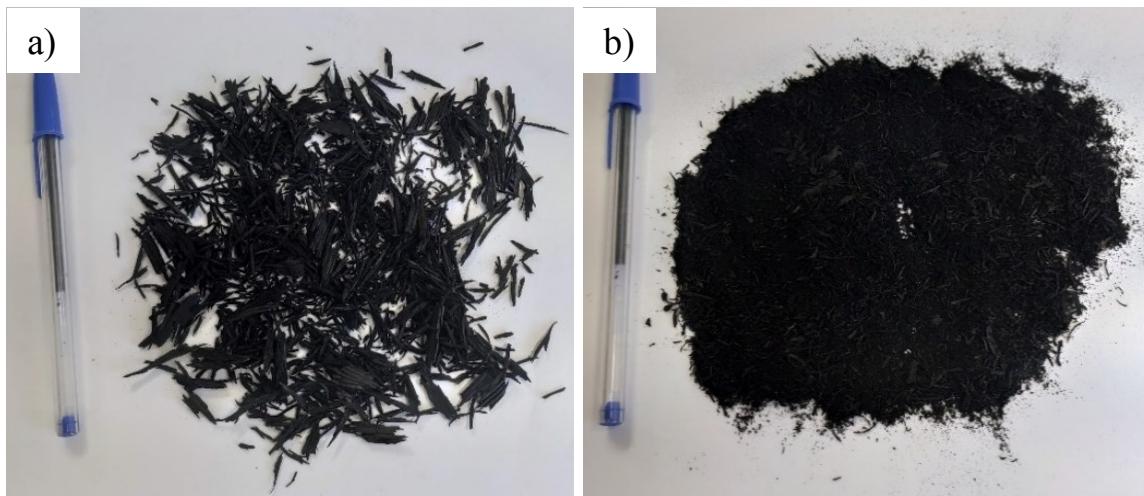
Massa específica	2,657 g/cm ³
Dimensão máxima característica	2,36 mm
Módulo de finura	2,75
Classificação	Areia média

Fonte: O Autor.

3.2.4 Resíduo graúdo e miúdo de borracha de pneu

O resíduo graúdo e miúdo de borracha de pneu (Figura 19) utilizado é derivado da recauchutagem de pneus, sendo um resíduo da etapa de raspagem e apresenta formato alongado, assemelhando-se ao formato de fibra. Ele é classificado pela ABNT NBR 10004:2004 como um resíduo Classe II B (não perigoso e inerte), pois não é solúvel em água, não contém metais pesados e não sofre lixiviação.

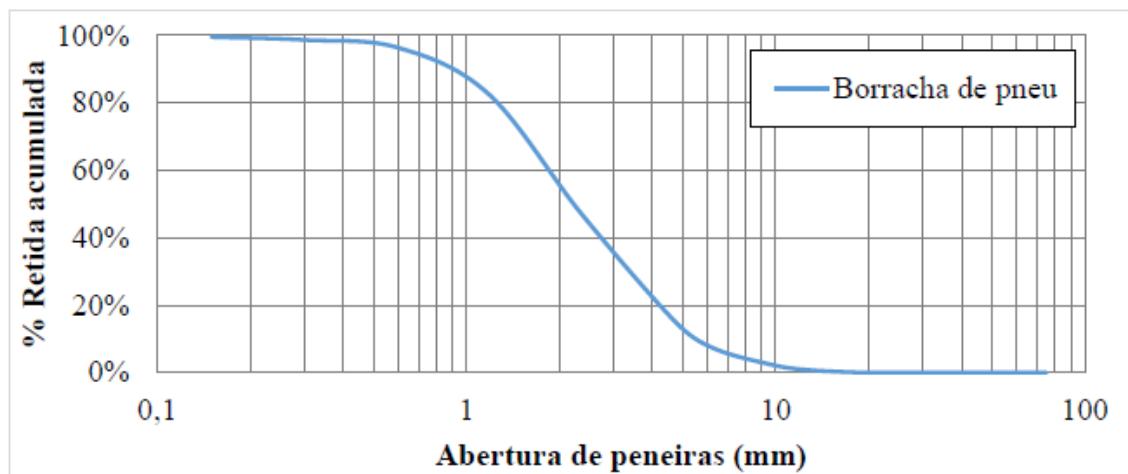
Figura 19 – Resíduo graúdo (a) e miúdo (b) de borracha de pneu utilizado na pesquisa.



Fonte: O Autor.

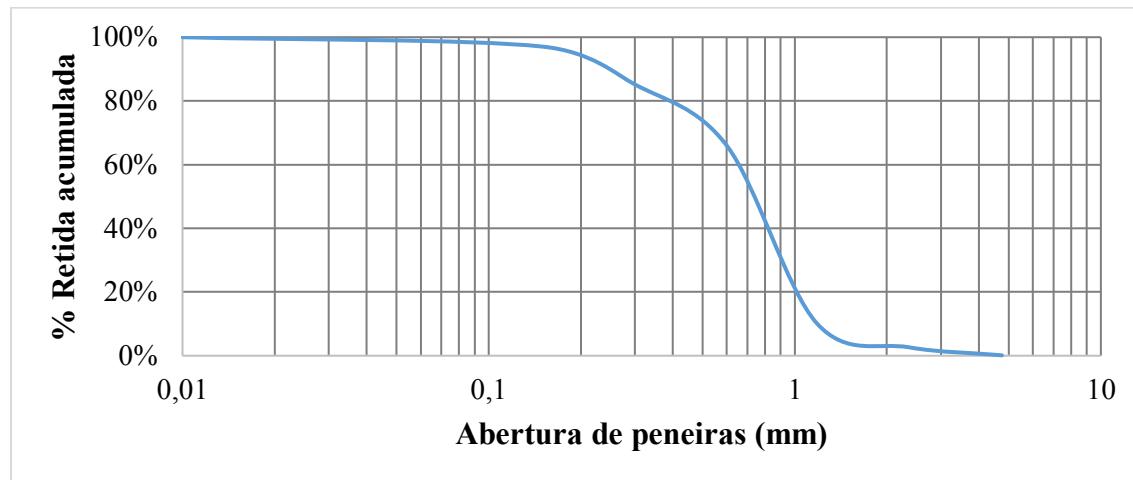
Para se determinar a dimensão máxima característica e o módulo de finura do resíduo graúdo e miúdo de borracha de pneu, foi realizado o ensaio de distribuição granulométrica seguindo a ABNT NBR NM 248:2003 (Figura 20 e Figura 21).

Figura 20 - Curva de distribuição granulométrica do resíduo graúdo de borracha de pneu.



Fonte: Alves, 2020.

Figura 21 - Curva de distribuição granulométrica do resíduo miúdo de borracha de pneu.



Fonte: O Autor.

A borracha graúda e miúda de pneu foram caracterizadas e suas propriedades estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do resíduo graúdo de borracha de pneu.

Massa específica	1,050 g/cm ³	Alves, 2020
Dimensão máxima característica (resíduo graúdo)	6,30 mm	Alves, 2020
Módulo de finura (resíduo graúdo)	4,42	Alves, 2020
Dimensão máxima característica (resíduo miúdo)	2,36 mm	O Autor
Módulo de finura (resíduo miúdo)	2,61	O Autor

Fonte: O Autor.

3.3 Planejamento composto central

O planejamento composto central (PCC) tem sido amplamente utilizado como método estatístico baseado no modelo não linear multivariado para determinar a equação do modelo de regressão, analisando as variáveis e as suas interações que afetam o processo para a sua

otimização (SADHUKHAN, MONDAL e CHATTORAJ, 2016; ALVES et al., 2019; MACHADO, FERREIRA e MOTTA, 2020).

Os experimentos foram planejados de acordo com a Tabela 11. Foram estudadas três variáveis independentes para os compósitos geopoliméricos com resíduo de borracha de pneu, sendo a primeira variável (x_1) a porcentagem de substituição do agregado miúdo por borracha de pneu (1 a 20%), em volume. As variações abrangem os limites mínimos e máximos de substituição nos compósitos e foram definidas com base nos resultados apresentados na literatura (PARK et al., 2016; AZMI et al., 2016; YAHYA et al., 2018; AZMI et al., 2019). A análise do teor de borracha de pneu é fundamental para verificar sua influência nas propriedades do compósito geopolimérico. A segunda variável independente (x_2) foi a porcentagem, em massa, de resíduo graúdo de borracha, na composição do resíduo usado para a substituição da areia. Por exemplo, quando esta variável for 25%, indica que o resíduo de borracha de pneu inserido no compósito é formado por 25% de borracha graúda e 75% de borracha miúda, sendo as porcentagens em massa. Esta variável é importante para a análise da influência do tamanho e forma do resíduo de borracha de pneu nas propriedades do compósito. A terceira variável (x_3) foi o tempo de cura que varia de 1 a 28 dias, conforme prática de ensaios em engenharia civil. Esta variável é importante para acompanhar as reações de geopolimerização que ocorrem ao longo do tempo, acarretando, por exemplo, em ganho de resistência mecânica.

Tabela 11 - Faixa experimental do compósito e as variáveis analisadas.

Codificação	x_1	x_2	x_3
	Teor (em volume) de substituição da areia por resíduo de borracha de pneu (%)	Percentual (em massa) de borracha graúda no resíduo (%)	Tempo de cura (dias)
- α	1,00	0,00	1
-1	3,78	14,64	5
0	10,50	50,00	14,50
1	17,22	85,36	24
+ α	20,00	100,00	28

Fonte: O Autor.

No planejamento composto central (PCC), os extremos das variáveis independentes são representados pelo código $+\alpha$, correspondente a $+1,41421$, e $-\alpha$, equivalente a $-1,41421$. O α muda de acordo com a configuração especificada na elaboração do PCC, ou seja, mudam de acordo com o tipo de alfa (rotabilidade ou ortogonalidade), quantidade de variáveis independentes (k) e quantidade de pontos centrais (MATEUS, BARBIN e CONAGIN, 2001). Os valores intermediários, são representados por -1 e $+1$ e o valor central representado por 0 . Para o processo de codificação e descodificação de uma matriz de planejamento é utilizada a Equação 1.

$$C_i = \frac{D_i - D(0)}{(D(+1) - D(-1))/2} \quad (1)$$

Onde: C_i = valor do fator codificado; D_i = valor do fator descodificado; $D(1)$ = penúltimo valor mais alto para o limite estabelecido; $D(-1)$ = penúltimo valor mais baixo para o limite estabelecido; $D(0)$ = valor central representado pela média de $D(1)$ e $D(-1)$.

A Tabela 12 apresenta a matriz do PCC com as variáveis codificadas e descodificadas do compósito geopolimérico que substitui o agregado miúdo por resíduos de pneu de borracha e as respostas a serem analisadas que foram: resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massa específica, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade.

Os cálculos das idades de tempo de cura foram arredondados para melhor representarem a realidade de realização dos ensaios. Os valores calculados 4,95 e 24,05 dias, foram arredondados para 5 e 24 dias, respectivamente. Já o valor calculado 14,50 dias, os ensaios foram realizados em 14 dias e meio.

Tabela 12 - Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) do compósito.

E	Codificação			Descodificação			Respostas						
	x_1	x_2	x_3	Bor. (%)	B.G. (%)	T.C. (dias)	R.C. (MPa)	A.A. (%)	I.V. (%)	M.E. (g/cm³)	M.O.R. (MPa)	M.O.E. (MPa)	T (kJ/m²)
1	-1,00	-1,00	-1,00	3,78	14,64	5,00							
2	-1,00	-1,00	1,00	3,78	14,64	24,00							
3	-1,00	1,00	-1,00	3,78	85,36	5,00							
4	-1,00	1,00	1,00	3,78	85,36	24,00							
5	1,00	-1,00	-1,00	17,22	14,64	5,00							
6	1,00	-1,00	1,00	17,22	14,64	24,00							
7	1,00	1,00	-1,00	17,22	85,36	5,00							
8	1,00	1,00	1,00	17,22	85,36	24,00							
9	-1,41421	0,00	0,00	1,00	50,00	14,50							
10	1,41421	0,00	0,00	20,00	50,00	14,50							
11	0,00	-1,41421	0,00	10,50	0,00	14,50							
12	0,00	1,41421	0,00	10,50	100,00	14,50							
13	0,00	0,00	-1,41421	10,50	50,00	1,00							
14	0,00	0,00	1,41421	10,50	50,00	28,00							
15 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50							
16 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50							
17 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50							
18 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50							

Obs.: E (número de experimentos); x_1 , x_2 e x_3 (variáveis codificadas), sendo x_1 = Bor. (variação da substituição da areia por borracha de pneu, em volume), x_2 = B.G. (porcentagem da borracha graúda e o seu complemento em borracha miúda, em massa); e x_3 = T.C. (tempo de cura); R.C. (resistência à compressão); A.A. (absorção de água); I.V. (índice de vazios); M.E. (massa específica); M.O.R. (módulo de ruptura); M.O.E. (módulo de elasticidade); T (tenacidade); (C) (pontos centrais).

Fonte: O Autor.

A quantidade de experimentos seguiu a Equação 2, sendo que foram adotadas 3 variáveis independentes (variáveis x_1 , x_2 e x_3 citadas anteriormente) e quatro pontos centrais, totalizando 18 experimentos para o compósito estudado. Para cada experimento foram moldados 9 corpos de prova cúbicos (4 cm), sendo 6 para resistência à compressão e 3 para determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Além disso, foram moldados 6 corpos de prova prismáticos (4 cm x 4 cm x 16 cm) para ensaios de flexão para determinar módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade. No total foram moldados 270 corpos de prova para todos os experimentos.

$$N = 2^k + 2k + PC \quad (2)$$

Onde: N = número de experimentos; k = números de variáveis independentes; PC = números de pontos centrais.

O software Statistica® foi utilizado para a análise global dos dados experimentais, adotando o nível de significância de 10% ($p < 0,10$) para a análise dos parâmetros de regressão (SANTANA *et al.*, 2010). Entre o α para PCC ortogonal ou rotacional, foi utilizado para o α para PCC ortogonal, pois ele propicia a estimativa independente para os coeficientes do modelo (MATEUS, BARBIN e CONAGIN, 2001). Os dados experimentais foram submetidos a uma regressão múltipla, medindo os efeitos das variáveis estudadas com posterior ajuste do modelo (SANTANA *et al.*, 2008).

3.4 Produção e cura dos geopolímeros

Para a produção do geopolímero foram utilizados os valores otimizados por Alves et al. (2019), para obter a pasta geopolímera com o maior módulo de ruptura, em que se definiu uma concentração molar de 12 M para o silicato de sódio e 15 M para o hidróxido de sódio, sendo a relação mássica entre o primeiro e segundo ativador igual a 2,5. Além disso, a relação NaSi/Met (somatório das massas de hidróxido de sódio e silicato de sódio dividido pela massa de metacaulim) possui valor fixado em 0,597. Como apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores para a produção de geopolímero.

Molaridade NaOH	15 M
Molaridade do Na ₂ SiO ₃	12 M
Relação Na ₂ SiO ₃ /NaOH (mássica)	2,5
NaSi/Met (mássica)	0,597

Fonte: Alves et al., 2019.

A argamassa geopolimérica foi produzida pela mistura entre a solução alcalina ativadora (solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio), o material base de aluminossilicato que neste caso foi o metacaulim, a areia e a água necessária para conferir trabalhabilidade ao compósito produzido.

Para a produção da solução alcalina ativadora, adicionou-se a água calculada para a solução de NaOH e de Na₂SiO₃, ocorrendo a reação de dissolução que é exotérmica em ambas soluções. Elas foram resfriadas (Figura 22a) até a temperatura ambiente por banho de gelo, formado por água gelada e logo após as soluções foram misturadas. Ao misturar as soluções, foi obtido a solução alcalina ativadora que libera calor novamente e é necessário resfriá-la pelo mesmo procedimento até a temperatura ambiente (Figura 22b). Para reduzir o tempo de resfriamento, as soluções foram agitadas constantemente para aumentar a troca de calor entre as soluções e a água fria.

Figura 22 - a) Resfriamento de solução de NaOH (à esquerda) e de Na₂SiO₃ (ao centro e direita); b) Resfriamento de solução alcalina ativadora.



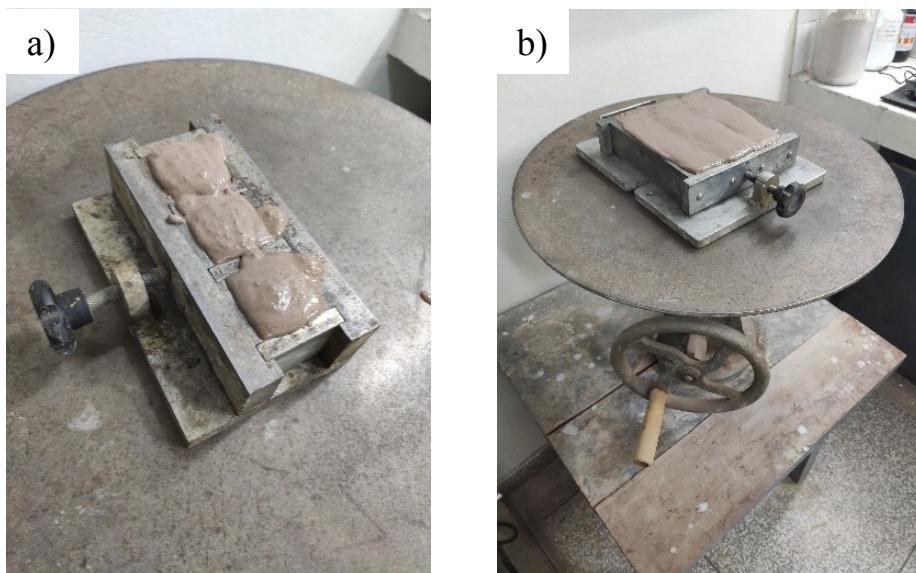
Fonte: O Autor.

Após o resfriamento da solução alcalina ativadora, ela foi adicionada ao metacaulim promovendo a homogeneização durante 2 minutos, obtendo a pasta geopolimérica. Após homogeneização, foram adicionados resíduo de borracha de pneu, areia e o restante de água.

Foi realizada uma pré-homogeneização da mistura durante 2 minutos (para não haver perda de material durante a homogeneização realizada no misturador mecânico) e depois a mistura foi homogeneizada por 5 minutos em misturador planetário industrial, capacidade de 12 litros, marca Brasesi BP, na velocidade média.

Com a argamassa geopolimérica foram moldados 6 corpos de prova prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm (Figura 23b), sendo aplicadas 30 quedas na mesa de adensamento, adaptado da ABNT NBR 13276:2016, para os ensaios de flexão e determinação de módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade, conforme ABNT NBR 13279:2005. Para os ensaios de compressão foram preenchidos 6 moldes cúbicos de 4 cm (Figura 23a), sendo aplicado o mesmo método de adensamento que nos prismas. Para os ensaios de determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica foram moldados 3 corpos de prova cúbicos de 4 cm da mesma forma dos corpos de prova para o ensaio de compressão (ABNT NBR 9778:2005).

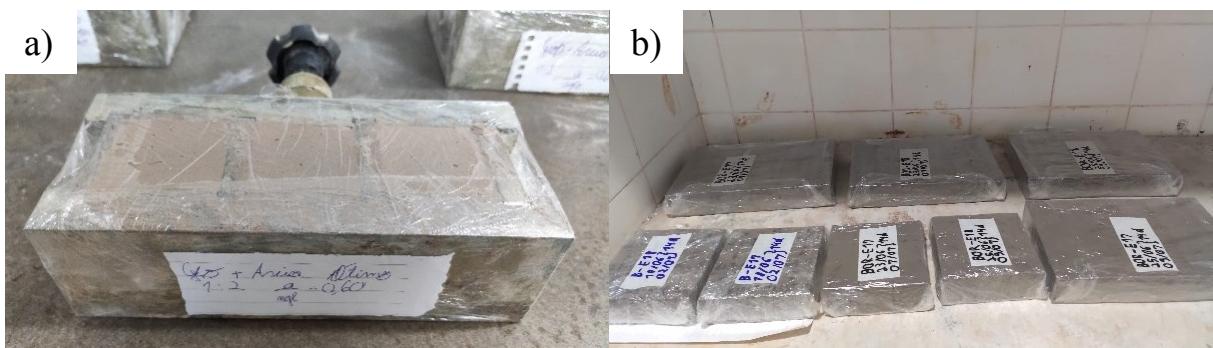
Figura 23 - a) Molde dos cubos de argamassa geopolimérica; b) Molde dos prismas na mesa de adensamento por queda.



Fonte: O Autor.

Os corpos de prova foram selados com filme plástico até a desforma (Figura 24a). Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas e selados novamente com filme plástico (Figura 24b) e mantidos à temperatura ambiente de $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Os ensaios foram realizados nas idades de 1, 5, 14, 24 e 28 dias. Portanto, para cada um dos 18 experimentos foram moldados nove cubos e seis prismas.

Figura 24 - a) Moldes selados com filme plástico; b) Cubos e prismas selados com filme plástico, após a desforma.



Fonte: O Autor.

3.5 Ensaios

3.5.1 *Ensaio de flexão*

Os ensaios de flexão das argamassas geopoliméricas foram realizados de acordo com a ABNT NBR 13279:2005, utilizando uma Máquina Universal de Ensaios da marca Instron, modelo 5982 e célula de carga de 5 kN. Com este ensaio obteve-se módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade.

Foi aplicado o método de três pontos, em que a aplicação da carga foi feita no ponto central do corpo de prova de 4 x 4 x 16 cm, aplicando uma carga uniforme e sem choque de 50 N/s em seu centro até a ruptura. O equipamento e disposição do corpo de prova é apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Ensaio de flexão dos compósitos.



Fonte: O Autor.

Os valores do módulo de ruptura (M.O.R.) e do módulo de elasticidade (M.O.E.) foram calculados conforme apresentado nas Equação 3 e 4, respectivamente.

$$M.O.R. = \frac{1,5 \times F_f \times L}{40^3} \quad (3)$$

$$M.O.E. = \frac{L^3}{48 \times I} \times \left(\frac{P}{\delta} \right) \quad (4)$$

Onde: $M.O.R.$ = módulo de ruptura (MPa); F_f = carga máxima aplicada verticalmente no centro do prisma (N); L = distância entre os suportes (100 mm); $M.O.E.$ = módulo de elasticidade (MPa); I = momento de inércia da seção transversal (mm^4); P/δ = coeficiente angular da reta obtida da curva $P \times \delta$ (Força x Flecha) no trecho elástico (N/mm).

Considerando os distúrbios geralmente presentes no início da curva $P \times \delta$, para o cálculo do módulo de elasticidade (M.O.E.), foi obtido o coeficiente angular (P/δ) no trecho elástico da curva que não apresentava distúrbios.

A tenacidade foi obtida pela integração da área sob a curva Força x Flecha ($P \times \delta$), até o fim do ensaio (flecha máxima), dividida pela área da seção transversal das amostras, sendo sua unidade em kJ/m^2 .

3.5.2 Ensaio de compressão

Os ensaios para a obtenção da resistência à compressão das argamassas geopoliméricas foram realizados de acordo com a ABNT NBR 13279:2005, utilizando uma Máquina Universal de Ensaios da marca Instron, modelo 5982 e célula de carga de 100 kN.

Foi realizado o ensaio de compressão do corpo de prova de 4 x 4 x 4 cm, com aplicação de carga uniforme e sem choque de 500 N/s até a ruptura. A disposição dos corpos de prova para o ensaio é apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Ensaio de resistência à compressão.



Obs.: Os corpos de prova estão envoltos com plástico para facilitar a limpeza posterior ao ensaio.

Fonte: O Autor.

3.5.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os ensaios para a determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica foram realizados conforme a ABNT NBR 9778:2005, sendo ensaiados três corpos de provas cúbicos de 4 cm, em idades variadas para cada um dos 18 experimentos dos compósitos geopoliméricos.

As amostras foram secas em estufa à temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até constância de massa, as medidas das massas foram tomadas após 24, 48 e 72 horas. Dessa forma, foi determinada a massa seca (m_{seca}). Em seguida, os corpos de prova foram imersos em água à temperatura de

23 ± 2 °C por 72 horas para saturação. Logo após, as amostras foram submetidas à fervura por 5 horas. Depois da fervura, os corpos de prova foram mantidos na água até o resfriamento à temperatura ambiente, quando então foram tomadas as massas imersas dos corpos de prova (m_{imersa}) e as massas saturadas de superfície seca (m_{sat}). Com esses dados, determinaram-se a absorção de água, índice de vazios e massa específica.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia dos compósitos assim como a interação entre os resíduos e a matriz. As amostras submetidas ao MEV foram coletadas após ruptura por flexão, apresentando formato cúbico de aproximadamente 1 cm, sendo metalizadas com ouro.

É importante salientar que como não houve o rompimento total dos corpos de prova ensaiados, foi necessário aplicar manualmente uma força para a separação do corpo de prova rompido, resultando em danos na matriz e na interação matriz-borracha.

As micrografias foram realizadas no Laboratório Multusuários no Instituto de Química da UFU, utilizando o MEV do modelo Vega3 e marca Tescan (Figura 27). Além disso, foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), para verificar a composição da matriz geopolimérica.

Figura 27 – Equipamento utilizado para realizar a microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: O Autor.

3.5.5 Difração de raio-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no metacaulim e nos compósitos geopoliméricos com borracha de pneu utilizados nessa pesquisa. Para preparar as amostras dos compósitos para

o DRX, foi necessário transformá-los em pó com uso de almofariz e pistilo e posteriormente peneirados na peneira com abertura de 75 µm para obter um pó fino.

A análise de DRX foi realizada no Laboratório Multusuário no IQ/UFU, sendo utilizado o equipamento Shimadzu 6000 LAB X (Figura 28), operando a 40 kV e 30 mA com fonte de radiação CuK α (1,540 Å), faixa de varredura de $2\Theta = 5$ a 90° , velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. Para o tratamento dos dados e a confecção dos difratogramas foi utilizado o software Origin 5.0 e as fichas cristalográficas foram obtidas no banco de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), tornando possível a sua análise e comparação.

Figura 28 – Equipamento para realizar a análise de DRX.



Fonte: O Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Metacaulim

Ao analisar as características físico-químicas dos materiais utilizados pode-se observar que o metacaulim apresentou partículas de diâmetro médio de 12,4 µm com área superficial específica de 32.700 m²/kg ou 327.000 cm²/g (Metacaulim do Brasil, 2020). Trata-se de material muito fino com finura superior à dos clíqueres moídos de cimento Portland nacionais (HELENE e MEDEIROS, 2003). Essa finura é importante para ser um material reativo, pois, segundo Weng et al. (2005), o aumento da área superficial específica de 156.700 para 255.500 cm²/g do metacaulim levou a um aumento na resistência à compressão da pasta geopolimérica de 55 para 74 MPa. Segundo os autores, esse refino aumenta a solubilidade do metacaulim, diminui seu grau de agregação, aumentando a homogeneidade da distribuição do aluminato que reage com o ativador alcalino para formar o geopolímero, resultando em pega mais rápida, maior resistência à compressão e uma microestrutura mais homogênea.

Como descrito anteriormente, ao analisar o difratograma do metacaulim, observou-se um gráfico sem halo amorfo, indicando grande presença de fases cristalinas, não sendo observada fases amorfas. As fases cristalinas são mais estáveis que as fases amorfas, tornando a dissolução mais difícil, sendo, portanto, menos reativas (NOVAIS et al., 2016; ALVES et al., 2019). Essa característica pode resultar em menos reações geopoliméricas, reduzindo as propriedades mecânicas da argamassa geopolimérica.

4.2 Dosagem da argamassa de referência e suas propriedades físicas

As relações de areia/metacaulim e água/metacaulim para os traços estudados são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Relações para traços de argamassas estudadas.

Traço	Areia/Metacaulim	Água/ Metacaulim
1	3	0,75
2	3	0,80
3	2	0,61
4	2	0,65

Fonte: O Autor.

As composições dos traços estudados são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Composições dos traços estudados.

Traço	Metacaulim (g)	Areia (g)	NaOH (g)	H ₂ O para NaOH (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O para Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O para trabalhabilidade (g)
1	200,00	600,00	34,06	56,76	85,14	58,14	34,88
2	200,00	600,00	34,06	56,76	85,14	58,14	44,88
3	266,66	533,34	45,42	75,68	113,54	77,52	10,00
4	266,66	533,34	45,42	75,68	113,54	77,52	20,00

Fonte: O Autor.

Os resultados dos ensaios de compressão dos quatro traços de argamassas geopoliméricas aos três dias de cura são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de compressão aos três dias de cura.

Traço (areia/metacaulim; água/metacaulim)	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de variação (%)
1 (3:0,75)	14,12	1,67	11,83
2 (3:0,80)	13,15	1,35	10,26
3 (2:0,61)	19,57	1,71	8,73
4 (2:0,65)	16,72	1,40	8,38

Fonte: O Autor.

Os traços 1 e 2 com relação areia/metacaulim igual a 3, mesmo com maior relação água/metacaulim, apresentaram baixa trabalhabilidade e pior acabamento em comparação aos traços 3 e 4 com relação areia/metacaulim 2. De acordo com os resultados encontrados, escolheu-se o traço 3 como argamassa geopolimérica de referência para o estudo, pois ela apresentou a maior resistência à compressão (19,57 MPa), boa fluidez, consistência e trabalhabilidade ao moldar a argamassa fresca. Porém, adotou-se a relação água/metacaulim igual a 0,60, sendo necessário reduzir água na mistura, mesmo assim suas características no estado fresco foram mantidas. O traço referência com sua composição e suas relações em massa para a execução de seis blocos cúbicos de 4 cm são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição do traço da argamassa geopolimérica de referência.

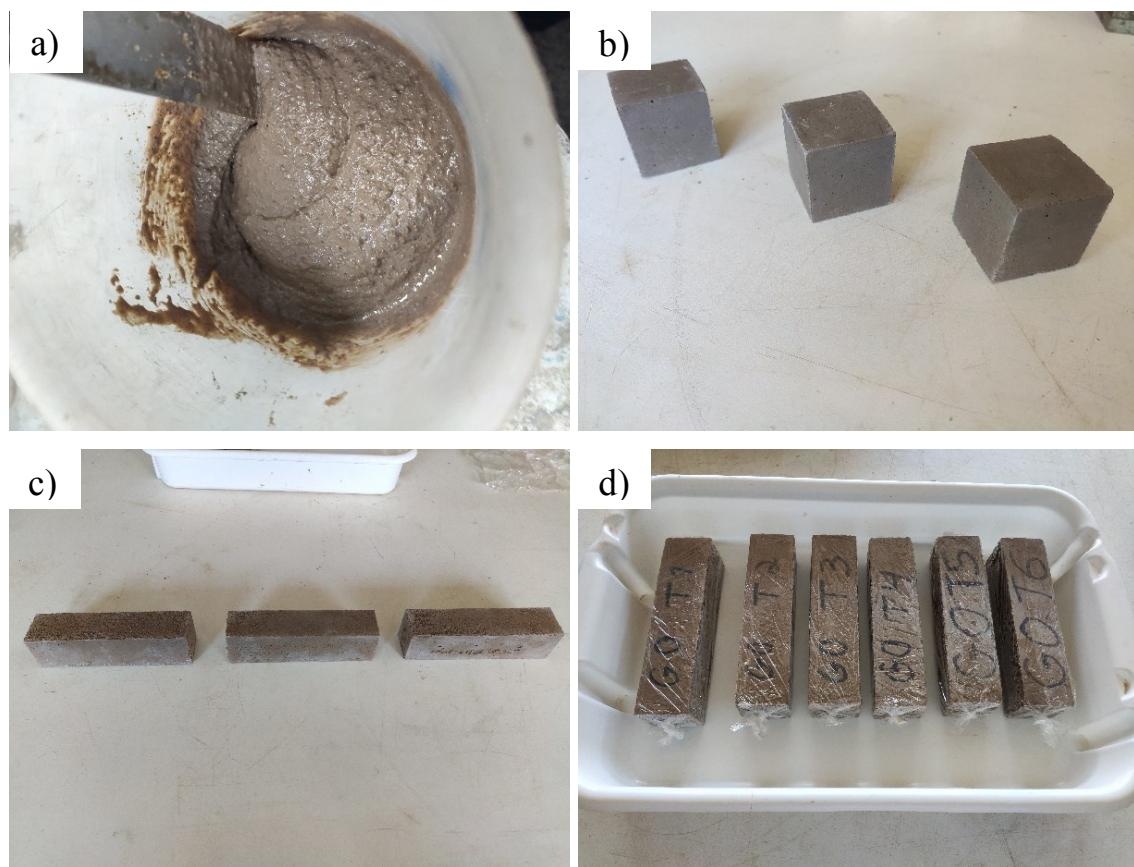
Traço (metacaulim: areia: água/ metacaulim)	Metacaulim (g)	Areia (g)	NaOH (g)	H ₂ O para NaOH (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O para Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O para trabalhabi lidade (g)
Referência (1:2:0,60)	266,66	533,34	45,42	75,68	113,54	77,52	6,80

Fonte: O Autor.

Foram utilizadas as massas de 266,66 g de metacaulim e de 533,34 g de areia no traço referência para manter a relação areia/metacaulim de 2 e para preencher o volume de 384 cm³.

A Figura 29 ilustra o traço de referência no estado fresco apresentando boa trabalhabilidade e no estado endurecido na forma de cubos e primas utilizados nos ensaios.

Figura 29 – Argamassa de referência: a) no estado fresco; b) em forma de cubos; c) em forma de primas; d) prismas embalados com filme plástico.



Fonte: O Autor.

Os resultados da média de 6 corpos de prova para os ensaios de compressão e flexão do traço da argamassa geopolimérica de referência são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados das médias dos ensaios à compressão e à flexão da argamassa geopolimérica de referência.

Tempo de cura (dias)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tenacidade (kJ/m ²)
1	14,11 ± 0,97	1,94 ± 0,23	389,37 ± 151,15	0,14 ± 0,05
5	18,79 ± 1,02	2,22 ± 0,17	369,21 ± 107,47	0,24 ± 0,07
14	18,47 ± 2,04	2,74 ± 0,36	604,19 ± 176,94	0,17 ± 0,03
24	20,25 ± 1,55	2,75 ± 0,16	591,42 ± 167,73	0,17 ± 0,03
28	20,83 ± 2,03	2,46 ± 0,17	381,41 ± 88,90	0,23 ± 0,03

Fonte: O Autor.

Os resultados da média de 3 corpos de prova para os ensaios de absorção de água, índice de vazios e massa específica para a argamassa geopolimérica de referência são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Absorção de água, índice de vazios, massa específica para argamassa geopolimérica de referência.

Tempo de cura (dias)	Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica (g/cm ³)
1	10,89 ± 0,15	20,56 ± 0,21	1,888 ± 0,006
5	10,83 ± 0,27	20,38 ± 0,40	1,883 ± 0,010
14	11,89 ± 0,21	22,27 ± 0,32	1,873 ± 0,006
24	10,65 ± 0,07	19,78 ± 0,15	1,856 ± 0,004
28	12,05 ± 0,14	22,40 ± 0,10	1,860 ± 0,014

Fonte: O Autor.

Esses resultados dos ensaios realizados na argamassa de referência foram utilizados para comparar com os resultados obtidos pela argamassa com borracha de pneu nos mesmos tempos de cura.

Para comparar os resultados obtidos de resistência à compressão da argamassa de referência elaborou-se a Tabela 20 com resultados obtidos para resistência à compressão de várias argamassas geopoliméricas à base de cinza volante e metacaulim, com diferentes idades

e condições de cura, soluções alcalinas ativadoras e relações areia/aglomerante e água/aglomerante.

Tabela 20 - Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas de diferentes trabalhos.

Aglomerante	Solução Alcalina Ativadora	Areia/ Aglomerante (em massa)	Água/ Aglomerante (em massa)	Condições de cura e idade	Resistência à Compressão (MPa)	Referência
Cinza volante + 2% superplasticante	Na ₂ SiO ₃ + NaOH Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,5	0,2	-	24 h a Temp. ambiente + 6 h a 60 °C	10,00	Singh et al. (2013)
Cinza volante	NaOH Concentração de 14% de Na	3	0,33	24 h a 115 °C	120,00	Atis et al. (2015)
Cinza volante	Na ₂ SiO ₃ + NaOH NaOH 8 M Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,5	1	-	24 h a 75 °C 28 dias	42,70	Silva et al. (2018)
Cinza volante	Na ₂ SiO ₃ + NaOH NaOH 10 M Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 1,0	2,75	Solução alcalina/ cinza volante = 0,75	60 °C 7 dias 28 dias	35,53 36,44	Wongsa et al. (2018)
Cinza volante	Na ₂ SiO ₃ + NaOH NaOH 16 M Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2	2	-	Temp. ambiente 28 dias	11,70	Zulfiati e Idris (2019)
90% Metacaulim + 10% hidroxido de calcio	Na ₂ SiO ₃ + NaOH Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,5 NaOH 14 M	0,9	-	Temp. ambiente 7 dias 14 dias 28 dias	36,00 35,00 40,00	Vasconcelos et al. (2011)

Agglomerante	Solução Alcalina Ativadora	Areia/ Agglomerante (em massa)	Água/ Aglomerante (em massa)	Condições de cura e idade	Resistência à Compressão (MPa)	Referência
Metacaulim + 1% superplasticificante	Na ₂ SiO ₃ + NaOH NaOH 12 M	3	0,62	24 h a Temp. ambiente + 48 h a 60 °C 3 dias 7 dias	55,00 60,00	Ismail et al. (2013)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 1,6	3	0,75	40 °C 28 dias	59,00	Pelisser et al. (2013)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH	3	0,62	27 °C 28 dias	67,12	Yusuf et al. (2014)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH SiO ₂ /Na ₂ O= 1,4	3	0,80 água/sólidos = 0,201	Temp. ambiente 3 dias 7 dias 28 dias	59,67 60,70 73,26	Alanazi et al. (2016)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,0 NaOH 8 M	3	0,50	Temp. ambiente 3 dias 7 dias 28 dias	6,00 19,00 35,00	Kumar e Revathi (2016)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH NaOH 9 M Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,0 Solução ativadora/ Metacaulim = 1,20	2,0	H ₂ O/Na ₂ O= 12,40 (relação molar)	20 °C 90% umidade 28 dias	31,30	Zanotti et al. (2017)
Metacaulim	Na ₂ SiO ₃ + NaOH	1	-	Temp. ambiente 3 dias 7 dias 28 dias	70,00 80,00 85,00	Rocha et al. (2018)

Agglomerante	Solução Alcalina Ativadora	Areia/ Agglomerante (em massa)	Água/ Aglomerante (em massa)	Condições de cura e idade	Resistência à Compressão (MPa)	Referência
Metacaulim	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$	1	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$	Temp. ambiente 7 dias 14 dias 28 dias	72,70 73,40 74,10	Trindade et al. (2019)
Metacaulim	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,5$ $\text{NaOH} 15 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 12\text{M}$	2	0,60	Temp. ambiente 1 dia 5 dias 14 dias 24 dias 28 dias	14,11 18,79 18,47 20,25 20,83	O Autor

Fonte: O Autor.

Ao analisar os dados da Tabela 20 pode-se observar que os resultados obtidos para a argamassa geopolimérica de referência se encontra dentro dos limites da literatura. Entretanto, a alta sensibilidade da geopolimerização a fatores como: tipo e concentração molar da solução alcalina ativadora, características físico-químicas dos materiais envolvidos, relação água/aglomerante, tipo e tempo de cura, dentre outros, dificulta a comparação das resistências à compressão obtidas nesse estudo com as encontradas na literatura, que utilizaram combinações diferentes desses fatores.

Além disso, há ainda poucos estudos com argamassa geopolimérica em comparação ao número de trabalhos com pasta e concreto geopoliméricos. Em sua revisão sobre o efeito das fibras de basalto e diferentes fibras vegetais nas propriedades dos geopolímeros, Rashad (2018) ressaltou que a maioria dos estudos foram realizadas em pastas (52%) e concretos (42%), enquanto as argamassas têm menos atenção (6%). A quantidade insuficiente de pesquisas sobre a argamassa geopolimérica, a falta de ensaios específicos para o geopolímero e de padronização de procedimentos para compactação, mistura e outros fatores que influenciam o geopolímero, dificulta a comparação de resultados. Além disso, a ausência de explicações minuciosas de algumas pesquisas a respeito da solução alcalina ativadora, da relação água/aglomerante, entre outras, dificulta a sua reprodução.

Nesta pesquisa a relação areia/aglomerante adotada na argamassa geopolimérica de referência foi 2, após testes buscando melhor desempenho mecânico e trabalhabilidade, sendo a mesma relação utilizada por Kotwal et al. (2015). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a resistência à compressão e a densidade da argamassa geopolimérica variaram pouco em relação à grande variação de agregado miúdo. Porém, a sua trabalhabilidade é reduzida drasticamente com o aumento da proporção de areia.

A relação água/aglomerante utilizada nesta pesquisa para a argamassa geopolimérica de referência foi de 0,60, sendo a relação solução alcalina/metacaulim de 1,17. A influência da variação da relação de solução alcalina/cinzas nas argamassas geopoliméricas foram estudadas por Sathonsaowaphak, Chindaprasirt e Pimraksa (2009). Os autores observaram que ao aumentar a relação líquido alcalino/cinzas em 65,27% (de 0,429 para 0,709), a resistência diminuiu 19,23% (de 52 para 42 MPa) e o índice de consistência aumentou 1.680% (de 5 para 89%).

4.3 Planejamento experimental – Análise global

As influências da porcentagem de substituição de areia por borracha de pneu, em volume (Bor.), da porcentagem de borracha graúda e o seu complemento em borracha miúda em massa (B.G.) e do tempo de cura (T.C.) foram estudadas na otimização da argamassa geopolimérica à base de metacaulim ativada por solução alcalina (hidróxido de sódio e silicato de sódio).

A partir da Equação 1 ($C_i = \frac{D_i - D(0)}{(D(+1) - D(-1))/2}$) foram obtidas as equações para se codificar ou descodificar os valores obtidos pelo planejamento composto central (PCC) de cada variável independente estudada, Bor. (x_1), B.G. (x_2) e T.C. (x_3), sendo apresentadas a seguir.

$$C_1 = \frac{D_1 - 10,50}{6,72} \quad (5)$$

$$C_2 = \frac{D_2 - 50}{35,36} \quad (6)$$

$$C_3 = \frac{D_3 - 14,50}{9,55} \quad (7)$$

Sendo, C_1 = valor do fator codificado para Bor.; C_2 = valor do fator codificado para B.G.; C_3 = valor do fator codificado para T.C.; D_1 = valor do fator descodificado para Bor.; D_2 = valor do fator descodificado para B.G.; D_3 = valor do fator descodificado para T.C.

A Tabela 21 apresenta os valores mínimos e máximos para cada variável independente estudada.

Tabela 21 – Valores máximos e mínimos para as variáveis independentes.

Variável independente	Valores máximo e mínimos
Bor. (x_1)	1 a 20%
B.G. (x_2)	0 a 100%
T.C. (x_3)	1 a 28 dias

Fonte: O Autor.

A matriz do PCC com todos os experimentos com suas variáveis independentes codificadas (x_1 , x_2 e x_3) e decodificadas (Bor., B.G. e T.C.) e suas variáveis dependentes (respostas) está apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) dos compósitos.

E	Codificação			Descodificação			Respostas						
	x_1	x_2	x_3	Bor. (%)	B.G. (%)	T.C. (dias)	R.C. (MPa)	A.A. (%)	I.V. (%)	M.E. (g/cm³)	M.O.R. (MPa)	M.O.E. (MPa)	T (kJ/m²)
1	-1,00	-1,00	-1,00	3,78	14,64	5,00	18,06	11,57	19,84	1,71	2,20	454,39	0,13
2	-1,00	-1,00	1,00	3,78	14,64	24,00	21,90	11,12	20,74	1,87	2,60	744,26	0,11
3	-1,00	1,00	-1,00	3,78	85,36	5,00	17,86	10,52	19,85	1,89	2,11	615,07	0,17
4	-1,00	1,00	1,00	3,78	85,36	24,00	20,83	10,78	20,20	1,87	2,54	567,21	0,21
5	1,00	-1,00	-1,00	17,22	14,64	5,00	12,67	12,29	21,69	1,76	1,73	441,23	0,21
6	1,00	-1,00	1,00	17,22	14,64	24,00	14,80	13,23	23,09	1,75	2,31	645,70	0,17
7	1,00	1,00	-1,00	17,22	85,36	5,00	10,91	11,26	20,32	1,80	2,10	599,97	0,35
8	1,00	1,00	1,00	17,22	85,36	24,00	14,77	11,15	20,10	1,80	2,27	652,81	0,30
9	-1,41421	0,00	0,00	1,00	50,00	14,50	16,55	10,19	19,49	1,91	3,08	536,87	0,19
10	1,41421	0,00	0,00	20,00	50,00	14,50	10,84	11,69	20,75	1,77	2,62	559,54	0,35
11	0,00	-1,41421	0,00	10,50	0,00	14,50	14,22	11,79	21,47	1,82	3,00	496,51	0,26
12	0,00	1,41421	0,00	10,50	100,00	14,50	14,70	10,44	19,21	1,84	3,15	613,24	0,33
13	0,00	0,00	-1,41421	10,50	50,00	1,00	9,95	12,15	21,82	1,80	1,98	426,35	0,22
14	0,00	0,00	1,41421	10,50	50,00	28,00	17,37	11,96	21,72	1,82	2,99	798,52	0,18
15 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50	17,24	12,07	21,02	1,74	2,83	451,70	0,29
16 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50	18,01	12,12	21,24	1,75	2,38	482,39	0,26
17 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50	16,83	11,68	21,16	1,81	2,49	559,29	0,22
18 (C)	0,00	0,00	0,00	10,50	50,00	14,50	15,52	11,61	20,97	1,81	2,67	672,98	0,24

Obs.: E (número de experimentos); x_1 , x_2 e x_3 (variáveis codificadas), sendo x_1 = Bor. (variação da substituição da areia por borracha de pneu, em volume), x_2 = B.G. (porcentagem da borracha graúda e o seu complemento em borracha miúda, em massa); e x_3 = T.C. (tempo de cura); R.C. (resistência à compressão); A.A. (absorção de água); I.V. (índice de vazios); M.E. (massa específica); M.O.R. (módulo de ruptura); M.O.E. (módulo de elasticidade); T (tenacidade); (C) (pontos centrais).

Fonte: O Autor.

4.3.1 Resistência à compressão (R.C.)

Com a regressão múltipla, obteve-se a equação para a variável dependente R.C. que é apresentada na Equação 8, sendo os termos significativos representados em negrito para $p < 0,10$.

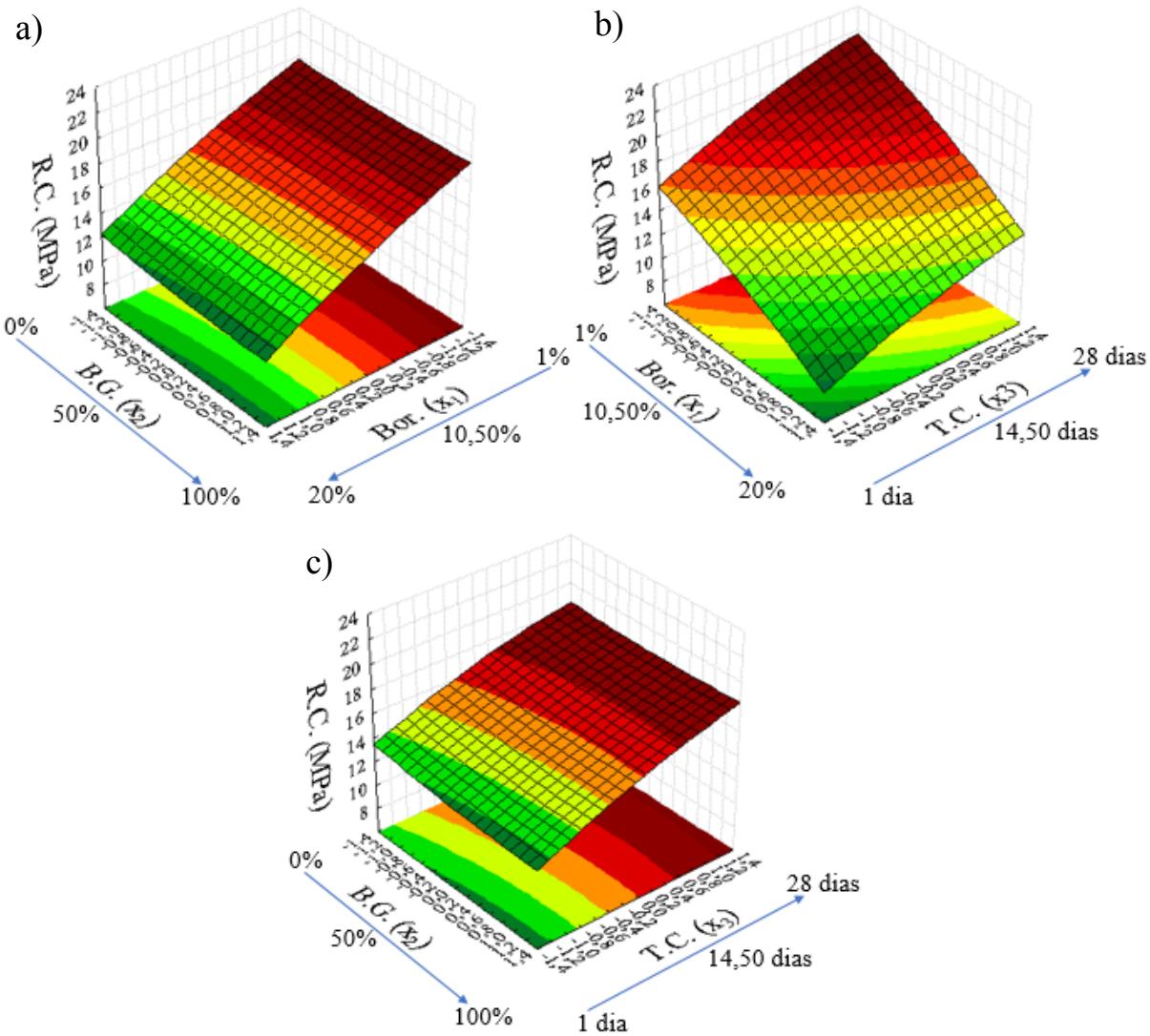
$$\begin{aligned} R.C. = & \mathbf{16,00722} - \mathbf{2,79793}x_1 - 0,26333x_1^2 - 0,19843x_2 + 0,11917x_2^2 \\ & + \mathbf{1,94112}x_3 - 0,28083x_3^2 - 0,06500x_1x_2 - 0,10250x_1x_3 + 0,10750x_2x_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Para esta equação de regressão múltipla, foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,77898. O R^2 é a proporção da variabilidade da variável dependente que pode ser explicada pela equação de regressão múltipla estimada, ou seja, mede a eficiência de ajuste da equação (ANDERSON, SWEENEY e WILLIAMS, 2011). Isso significa que, 77,90% da variabilidade da resistência à compressão pode ser explicada pelo modelo ajustado. Muitos pesquisadores usam diferentes valores de coeficiente de regressão para determinar se os modelos matemáticos podem ser considerados bons e preditivos ou simplesmente não podem ser usados para fins de previsão (GRANATO e ARES, 2014). Os valores de R^2 para determinar boa adequação do modelo, mudam dependendo do objeto estudado e da área de atuação da pesquisa. Na área da medicina e de alimentos, os valores de R^2 aceitos são muito próximos de 1, já na engenharia civil em que vários fatores externos podem influenciar nos resultados e nossas matérias primas e misturas não são puras como em estudo de fármacos, por exemplo, são aceitos valores próximos de 1.

Joglekar e May (1987, apud Rodrigues et al., 2019 e Ozturk et al., 2021) sugeriram que para um bom ajuste do modelo, R^2 deveria ser de pelo menos 0,80. Porém, Granato et al. (2010) estabeleceram que um valor $\geq 0,70$ foi considerado bom para resultados sensoriais, colorimétricos e físico-químicos. Os resultados deste trabalho, podem ser considerados físico-químicos, por se tratar de resultados diretamente influenciados pelas reações de geopolimerização, sendo adotado o $R^2 \geq 0,70$ para boa adequação de modelo. Como o R^2 obtido (0,77898) foi maior que o recomendado (0,70), construíram-se as superfícies respostas.

As superfícies de resposta obtidas para a variável resposta R.C. em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3) são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Superfície de resposta para R.C.



Fonte: O Autor.

Na Figura 30a é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para o tempo de cura (x_3) no ponto central no valor de 14,50 dias (0 codificado). O maior valor de resistência à compressão foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi de 1% (-1,41421) e a borracha graúda (x_2) de 0% (-1,41421), obtendo um resultado de aproximadamente 20 MPa. Ao

comparar o maior valor de R.C. obtido na superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observaram-se resultados de R.C. superiores a 20 MPa, sendo 21,90 MPa para E2 e 20,83 MPa para E4. Analisando E2, E4 e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar E2, pois apesar de aumentar o tempo de cura em 65,86% (14,50 para 24 dias), aumentou a resistência à compressão em 9,5% (20 para 21,90 MPa), aumentou a porcentagem de borracha graúda (0 para 14,64%) e aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 278% (1 para 3,78%). Ao analisar a superfície de resposta observou-se que a variável borracha graúda (x_2) não foi significativa, apresentando p de 0,7665, sendo que para ser significativa precisa ser $p < 0,10$. Isso pode ser observado pelas linhas paralelas referentes ao seu eixo, sendo que independente dos valores utilizados de borracha graúda (x_2), os valores de R.C. aumentam com a diminuição da porcentagem de borracha (x_1) na matriz geopolimérica, sendo esta variável significativa.

Na Figura 30b é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado). O maior valor de resistência à compressão foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi de 1% (-1,41421) e o tempo de cura (x_3) de 28 dias (+1,41421), obtendo um resultado de aproximadamente 22 MPa. Ao comparar o maior valor de R.C. obtido na superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados de R.C. próximos de 22 MPa, sendo 21,90 MPa para E2. Analisando E2 e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar E2, pois apesar de diminuir a resistência à compressão em 0,45% (22 para 21,90 MPa), diminuiu o tempo de cura em 14,29% (28 para 24 dias), diminuiu a porcentagem de borracha graúda 70,72% (50 para 14,64%) e aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 278% (1 para 3,78%). Ao analisar a superfície de resposta observou-se que as duas variáveis independentes porcentagem de borracha (x_1) e tempo de cura (x_3) são significativas e conferem à resposta resistência à compressão características opostas, ou seja, o aumento do tempo de cura e a redução do percentual de resíduo de borracha ocasionam o aumento de R.C.

Na Figura 30c é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado). O maior valor de resistência à compressão foi observado quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) utilizada foi de 0% (-1,41421) e o tempo de cura (x_3) de 28 dias (+1,41421), obtendo um resultado de aproximadamente 19 MPa.

Ao comparar o maior valor de R.C. obtido na superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observaram-se resultados de R.C. superiores a 19 MPa, sendo 21,90 MPa para E2 e 20,83 MPa para E4. Analisando E2, E4 e o ponto com maior valor de R.C. (19 MPa) observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o ponto da superfície de resposta, pois apesar de diminuir a resistência à compressão em 13,24% (21,90 para 19 MPa), aumentar o tempo de cura em 16,42% (24 para 28 dias), diminuir a porcentagem de borracha graúda (14,64 para 0%), aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 177,78% (3,78 para 10,50%). Como foi observado na sua análise com a variável porcentagem de borracha (x_1) na Figura 30a, a porcentagem de borracha graúda (x_2) tem pouca ou nenhuma influência na resistência à compressão, apresentando p de 0,7665. A variável tempo de cura (x_3), tem influência em R.C., sendo aumentada com o aumento do tempo de cura, como já visto na análise com a porcentagem de borracha (x_1).

Pode-se observar a redução da resistência à compressão com o aumento da substituição de areia por borracha de pneu (x_1), sendo uma variável significativa. Segundo Luhar, Chaudhary e Luhar, (2019) isso ocorre devido ao alto contraste entre o módulo de elasticidade dos agregados e da borracha. Segundo Gupta, Chaudhary e Sharma (2016), o módulo de elasticidade para fibra de borracha de pneu é 1,72 MPa, já segundo Pamukcu e Akbulut (2006) o módulo de elasticidade para areia é $7,2 \times 10^4$ MPa, ou seja, o módulo de elasticidade da borracha é 41.860 vezes menor que da areia. Dessa forma, as partículas de borracha com baixa rigidez não suportam a carga na matriz. Além disso, a alta deformabilidade das partículas de borracha em comparação com a matriz resulta em altas concentrações de tensão em seu entorno, o que resulta no início de fissuras em torno das partículas de borracha semelhante à que ocorre com vazios de ar, levando à falha precoce das amostras sob carga aplicada (ALY et al., 2019).

Como citado anteriormente, a porcentagem de borracha graúda (x_2) ou de borracha miúda, teve pequena influência no resultado de resistência à compressão, sendo não significativa, ou seja, a dimensão das partículas de borracha inseridas no compósito apresentou pouca influência no valor de R.C. Este resultado difere de alguns trabalhos da literatura. Alguns autores afirmam que a queda de resistência à compressão é menor quando substitui a areia por agregado miúdo de borracha ao invés de agregado graúdo de borracha (TOPÇU, 1995; FATTUCHE e CLARK, 1996; GREGORI et al., 2019). Neste trabalho foi observado pequeno aumento de resistência à compressão com a diminuição de porcentagem de borracha graúda (x_2), o que está de acordo com a literatura, porém não foi significativo. Essa pode ser uma

contribuição importante deste trabalho, com uma análise estatística melhor fundamentada da variação das dimensões das partículas do resíduo de borracha e sua influência nas propriedades dos compósitos.

Foi observado também, o aumento da resistência à compressão com o aumento do tempo de cura (x_3), sendo uma variável significativa. Segundo Davidovits (2020), a dissolução do aluminossilicato ocorre pelo ataque alcalino nas superfícies externas do cristal de caulinita e continua camada por camada, de fora para dentro. Dessa forma, ocorre o contato entre a solução de ativação e os materiais reagentes, produzindo o geopolímero. Com o avanço da idade de cura, diversas partículas de metacaulim que, possivelmente não tinham reagido, foram ativadas pela solução alcalina (HEAH et al., 2012). Ao longo do tempo, as partículas de metacaulim que não reagiram gradualmente diminuíram e o produto desta reação, o geopolímero, tornou a estrutura mais compacta e uniforme com o aumento do tempo de cura (GAO et al., 2014). Ou seja, o processo de geopolimerização continua ocorrendo para tempos mais avançados de cura e, como resultado, a resistência média também aumenta (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

É importante salientar a influência da temperatura de cura na resistência à compressão, sendo que esta pesquisa realizou cura em temperatura ambiente. Segundo Rovnaník (2010), nas primeiras idades, a resistência aumenta com a temperatura, pois em temperaturas mais altas (40, 60 e 80 °C) o grau de geopolimerização é maior e, portanto, a quantidade de produtos de reação aumenta. Por outro lado, o geopolímero desenvolvido em baixa temperatura, em idades mais longas, apresenta melhor qualidade dos produtos de reação, resultando em menor porosidade e maior tenacidade (ROVNANÍK, 2010). A geopolimerização continua ocorrendo em tempos de cura maiores principalmente quando o processo é realizado em temperatura ambiente, pois as temperaturas mais altas atuam como um catalizador acelerando as reações de geopolimerização, ocorrendo a maioria das suas reações nas primeiras idades.

4.3.2 Absorção de água (A.A.) e Índice de vazios (I.V.)

Com a regressão múltipla foram obtidas as equações para as variáveis dependentes A.A. e I.V. que são apresentadas nas Equação 9 e 10, respectivamente. Os termos significativos de cada equação estão representados em negrito para $p < 0,10$.

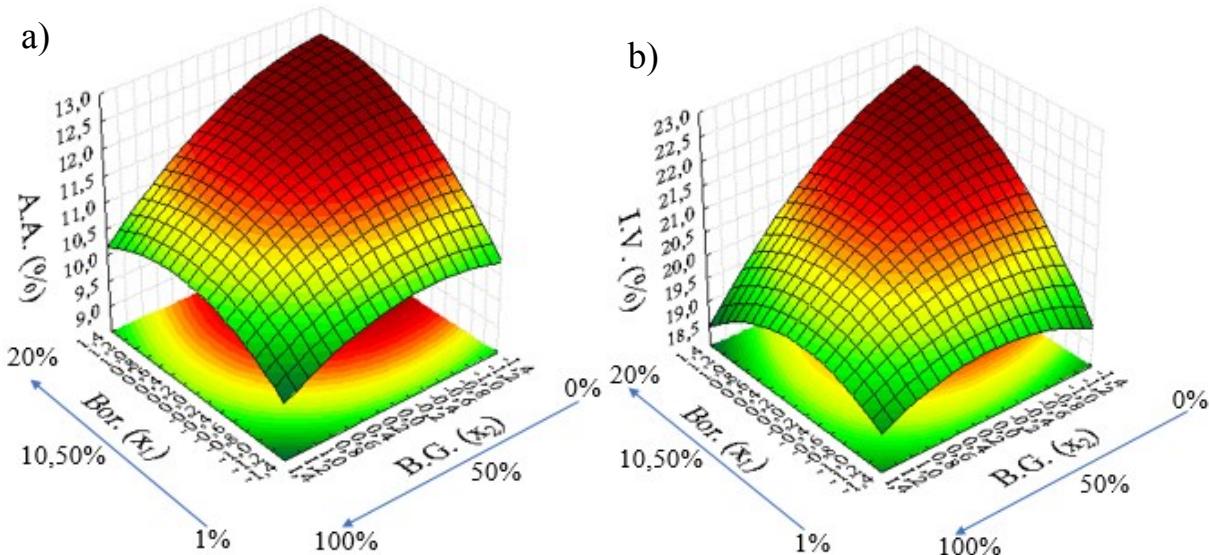
$$\begin{aligned}
 A.A. = & 11,78778 + 0,50511x_1 - 0,34167x_1^2 - 0,53410x_2 - 0,25417x_2^2 \\
 & + 0,03094x_3 + 0,21583x_3^2 - 0,21500x_1x_2 + 0,12728x_1x_3 - 0,04250x_2x_3
 \end{aligned} \quad (9)$$

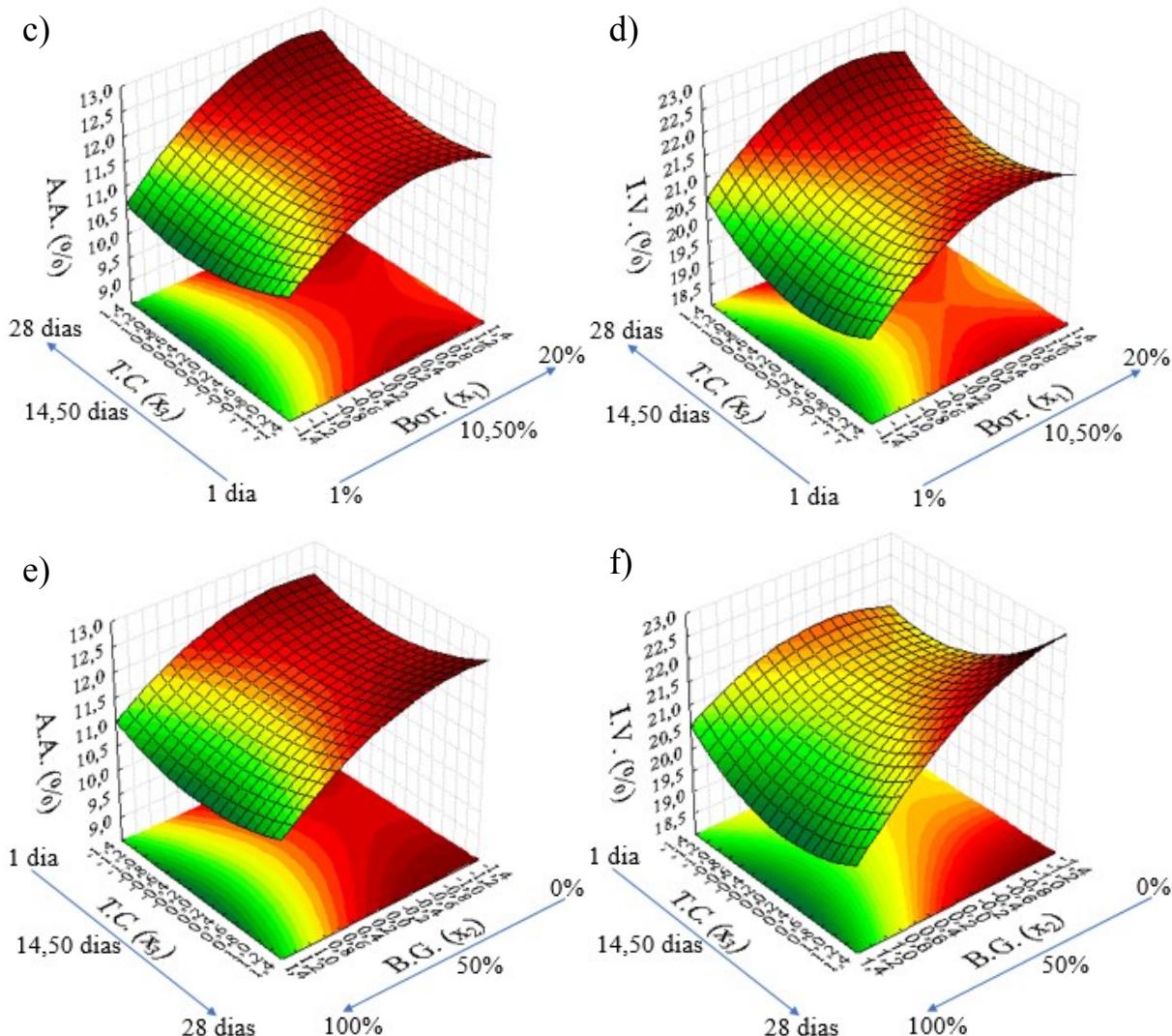
$$\begin{aligned}
 I.V. = & 21,06139 + 0,52933x_1 - 0,43458x_1^2 - 0,67384x_2 - 0,32458x_2^2 \\
 & + 0,19071x_3 + 0,39042x_3^2 - 0,47875x_1x_2 - 0,00875x_1x_3 - 0,27125x_2x_3
 \end{aligned} \quad (10)$$

Para a equação de regressão múltipla da variável A.A., foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,90589 e para o I.V. foi de 0,95733. Como o R^2 obtido das duas equações para as variáveis A.A. e I.V. foram maiores que o recomendado (0,70) posteriormente, construiu-se as superfícies respostas.

As superfícies de resposta obtidas para as variáveis de resposta A.A e I.V. em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3) estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Superfícies de resposta para A.A. e I.V.





Fonte: O Autor.

Na Figura 31a e Figura 31b são apresentadas as superfícies de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para um tempo de cura (x_3) no ponto central de 14,50 dias (0 codificado), para as respostas A.A e I.V., respectivamente. De acordo com as superfícies de resposta, os menores valores para absorção de água e índice de vazios foram observados na substituição de apenas 1% de borracha ($x_1 = -1,41421$) e 100% de borracha graúda ($x_2 = +1,41421$), o que mostra a significância das duas variáveis para as respostas estudadas. Além disso, notou-se que as variações inversas na proporção dessas duas variáveis conferiram ao geopolímero características diferentes, obtendo aproximadamente 9,5% para absorção de água e 18,5% para índice de vazios. Ao comparar os menores valores de A.A e I.V. obtidos nas superfícies de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados próximos em E9, sendo 10,19% para A.A. e 19,49% para

I.V. e em E12, sendo 10,44% para A.A. e 19,21% para I.V. Analisando os experimentos e os pontos obtidos nas superfícies de resposta, o melhor seria adotar o experimento E12, pois apesar de aumentar tanto A.A. (9,5% para 10,44%) quanto I.V. (18,5% para 19,21%), aumenta muito a porcentagem de borracha (1% para 10,50%), mantendo-se a porcentagem de borracha graúda (100%) e no mesmo tempo de cura (14,50 dias).

Na Figura 31c e Figura 31d são apresentadas as superfícies de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado), para as respostas A.A e I.V., respectivamente. O menor valor de absorção de água e de índice de vazios foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi de 1% (-1,41421), porém para A.A. o tempo de cura (x_3) é 16,41 dias (+0,2 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 10,50% e para I.V. o valor de x_3 é 12,59 dias (-0,2 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 19,40%. Analisando os experimentos e os pontos obtidos nas superfícies de resposta, o melhor seria adotar o experimento E12, pois aumenta muito a porcentagem de borracha (1 para 10,50%), aumenta a porcentagem de borracha graúda (50 para 100%), tanto para A.A e I.V., sendo que para A.A. ocorre diminuição no tempo de cura (16,41 para 14,50 dias) e no seu valor (10,50 para 10,44%) e para I.V. ocorre aumento no tempo de cura (12,59 para 14,50) e diminuição no seu valor (19,50 para 19,21%).

Na Figura 31e e Figura 31f são apresentadas as superfícies de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado), para as respostas A.A e I.V., respectivamente. O menor valor de absorção de água e de índice de vazios foi observado quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) utilizada foi de 100% (+1,41421), porém, para A.A. o tempo de cura (x_3) é 14,50 dias (0 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 10,50% e para I.V. o x_3 é 16,41 dias (+0,2 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 19,50%. Como analisado anteriormente, seria melhor adotar o experimento E12.

Ao analisar as superfícies de respostas, observou-se que o aumento da porcentagem de borracha (x_1) aumentou os resultados de A.A. e de I.V e o aumento da porcentagem de borracha graúda (x_2) diminuiu os resultados de A.A. e de I.V., sendo x_1 e x_2 variáveis significativas para ambos. Isso ocorreu pelo fato de as partículas de borracha apresentarem um caráter hidrofóbico (ALY et al., 2019; DI MUNDO et al., 2020). A característica hidrofóbica da borracha tem maior

influência no compósito quando são inseridos grãos mais finos e maiores volumes de adição de borracha (DI MUNDO, PETRELLA e NOTARNICOLA, 2018). Provavelmente, isso ocorre, porque partículas menores apresentam maiores áreas superficiais, tendo maior contato superficial com a matriz geopolimérica, como possui comportamento hidrofóbico, não se fixa a misturas hidrofilicas, ocasionando a presença de bolhas de ar e, consequentemente, aumentando a presença de vazios no corpo de prova. Este comportamento de aumento de incorporação de ar na mistura por causa da adição de partículas de borracha também foi relatado por outros pesquisadores tais como Siddique e Naik, (2004); Khaloo, Dehestani e Rahmatabadi, (2008); Richardson et al., (2011).

Observou-se que o tempo de cura (x_3) teve influência nas variáveis de resposta A.A. e I.V., sendo uma variável significativa apenas para I.V. Com a porcentagem de borracha graúda (x_2) constante em 50% (Figura 31c e Figura 31d), foi observada superfície de resposta com ponto de sela, tanto para A.A. quanto para I.V. Além disso, destacou-se a importância da interação do tempo de cura (x_3) com a porcentagem de borracha (x_1), já que o resultado das variáveis de resposta A.A. e I.V. podem variar muito com tempo de cura constante e variação da porcentagem de borracha.

Já com a porcentagem de substituição de areia por borracha (x_1) constante de 10,50% (Figura 31e Figura 31f), também foi observado superfície de resposta com ponto de sela, tanto para A.A. quanto para I.V. Assim sendo, com a porcentagem de borracha graúda (x_2) de 0%, o aumento do tempo de cura (x_3) aumentou A.A. e de I.V e quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) foi 100%, o aumento do tempo de cura (x_3) diminuiu A.A. e de I.V. Esta variação, evidencia a importância da interação entre o tempo de cura (x_3) com a porcentagem de borracha graúda (x_2), como observado anteriormente.

O tempo de cura apresentou grande influência em A.A e I.V. quando analisado sua interação com porcentagem de borracha (x_1) e porcentagem de borracha graúda (x_2). Como explicado anteriormente, a borracha apresenta comportamento hidrofóbico (ALY et al., 2019; DI MUNDO et al., 2020), ocasionando incorporação de ar em sua superfície, aumentando a quantidade de poros no compósito. Esta característica de aumentar a incorporação de ar na mistura é potencializada com a diminuição das dimensões das partículas de borracha (maior área superficial) e o aumento do volume de borracha inserida no compósito (DI MUNDO, PETRELLA e NOTARNICOLA, 2018). Além disso, a presença de borracha, areia e ar incorporado na matriz, pode funcionar como uma barreira física para o contato entre as

partículas de metacaulim e a solução alcalina ativadora, dificultando as reações de geopolimerização.

Com o avanço da idade de cura, diversas partículas de metacaulim que, possivelmente não tinham reagido, foram ativadas pela solução alcalina (HEAH et al., 2012). Ou seja, o processo de geopolimerização continua ocorrendo para tempos mais avançados de cura (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999). Isso é especialmente importante nessa pesquisa pois, foi realizada a cura em temperatura ambiente. Segundo Rovnaník (2010), a cura em temperaturas mais altas (40, 60 e 80 °C) nas primeiras idades, aumenta o grau de geopolimerização e consequentemente aumenta a quantidade de produtos de reação. Porém, o geopolímero desenvolvido em baixa temperatura, em idades mais longas, apresenta melhor qualidade dos produtos de reação, resultando em menor porosidade e maior tenacidade (ROVNANÍK, 2010). A geopolimerização continua ocorrendo em tempos de cura maiores, principalmente quando o processo é realizado em temperatura ambiente, pois as temperaturas mais altas atuam como um catalizador acelerando as reações de geopolimerização, ocorrendo a maioria das reações nas primeiras idades. Além disso, ao logo do tempo de cura a água livre presente no geopolímero evapora deixando grandes quantidades de poros intergranulares na estrutura (LIZCANO et al., 2012). Em seu estudo com argamassas geopoliméricas, Raphaelle, Martin e Raphael (2019) afirmam que o volume total dos poros do geopolímero é proporcional ao volume de água inicialmente introduzido na mistura, permitindo fixar o volume final dos poros e também o diâmetro médio da mesoporosidade. Assim sendo, a borracha graúda resulta em menos poros na matriz e com o passar do tempo de cura, a reação de geopolimerização continua e esses poros são preenchidos pelo geopolímero.

4.3.3 Massa específica (M.E.)

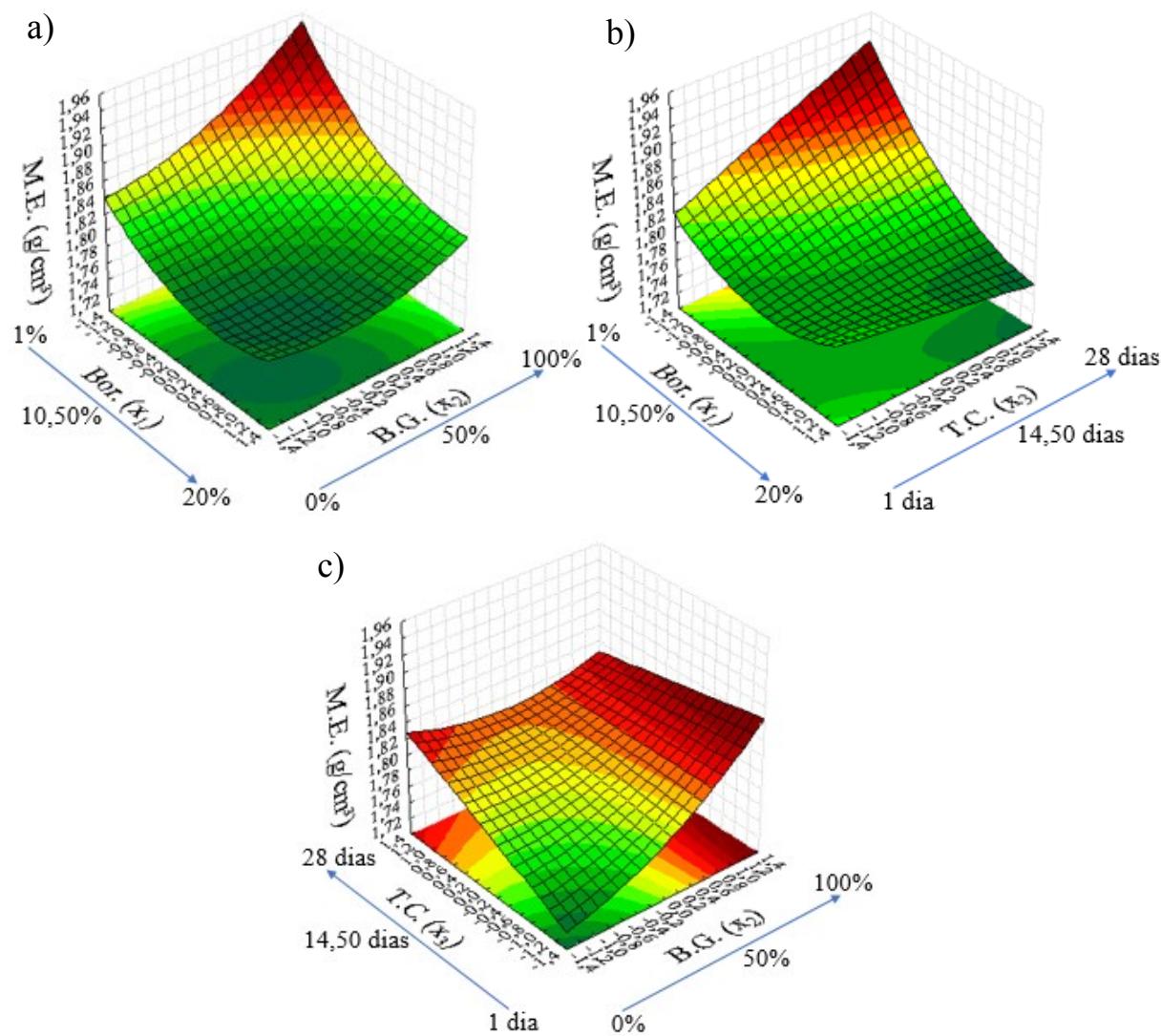
Com a regressão múltipla obteve-se a equação para a variável dependente M.E. que é apresentada na Equação 11. Os termos significativos da equação estão representados em negrito para $p < 0,10$.

$$\begin{aligned} M.E. = & \mathbf{1,7875 - 0,035666x_1 + 0,01625x_1^2 + 0,024857x_2 + 0,01125x_2^2} \\ & + 0,01319x_3 + 0,00125x_3^2 - 0,01125x_1x_2 - 0,01875x_1x_3 - 0,02125x_2x_3 \end{aligned} \quad (11)$$

Para a equação de regressão múltipla da variável massa específica, foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,69298. Como o R^2 obtido da equação foi muito próximo do recomendado (0,70) posteriormente, construiu-se as superfícies respostas.

As superfícies de resposta obtidas para a variável de resposta M.E. em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3) estão apresentadas na Figura 32.

Figura 32 – Superfície de resposta para M.E.



Fonte: O Autor.

Na Figura 32a é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para um tempo de cura (x_3) no ponto central no valor de 14,50 dias (0 codificado). O menor valor de massa específica foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 15,87% (+0,8 codificado) e a porcentagem de borracha graúda (x_2) de 21,72% (-0,8 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 1,77 g/cm³.

Na Figura 32b é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado). O menor valor da massa específica foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 20% (+1,41421 codificado) e o tempo de cura (x_3) de 28 dias (+1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 1,75 g/cm³. Ao analisar a superfície de resposta, observa-se que o tempo de cura (x_3) tem pouca influência em M.E. (não significativa), apresentando p de 0,3319, sendo $p > 0,10$.

Na Figura 32c é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado). O menor valor da massa específica foi observado quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) utilizada foi 0% (-1,41421 codificado) e o tempo de cura (x_3) de 1 dia (-1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 1,72 g/cm³. Ao comparar o menor valor de M.E. obtido na superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados de M.E. próximos de 1,72 g/cm³, sendo 1,71 g/cm³ para E1 e 1,74 g/cm³ para E15. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E15, pois apesar de aumentar a massa específica em 1,16% (1,72 para 1,74 g/cm³), aumentar o tempo de cura em 16,42% (24 para 28 dias), ele aumentou a porcentagem de borracha graúda (0 para 50%) e aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 177,78% (3,78 para 10,50%).

Ao analisar as superfícies de resposta, observou-se que o aumento da porcentagem de borracha (x_1) diminuiu os resultados de M.E. e o aumento da porcentagem de borracha graúda (x_2) aumentou os resultados de M.E., sendo x_1 e x_2 variáveis lineares significativas. Ao analisar a equação de regressão múltipla referente à M.E. (Equação 11), observa-se que o sinal do coeficiente para a variável porcentagem de borracha (x_1 linear) é negativo, ou seja, a contribuição da mesma ocorre para a redução do valor de M.E. Além disso, o valor do coeficiente de x_1 linear apresenta maior influência no valor de M.E. do que o coeficiente

x_2 linear, sendo seu valor 1,43 vezes maior. Já com relação ao coeficiente x_2 linear, seu sinal é positivo, o que lhe confere um comportamento inverso à x_1 linear, aumentando o valor de M.E. com o seu aumento.

Como explicado anteriormente, isso possivelmente se deve pelo maior aprisionamento de ar pela borracha quando ela apresenta grãos miúdos e maiores volumes de adição (DI MUNDO, PETRELLA e NOTARNICOLA, 2018). Além disso, a borracha apresenta massa específica muito menor em comparação com a areia que ela substitui (BOAVVENTURA, 2011; GRANZOTTO e SOUZA, 2013; QUEIROZ, 2018; WONGSA et al., 2018). Neste estudo, a borracha tem massa específica de 1,050 g/cm³ e a areia tem 2,657 g/cm³, ou seja, a borracha tem massa específica 2,5 vezes menor que a areia. Dessa forma, a substituição de areia por borracha influencia diretamente na redução de M.E. no compósito geopolimérico com borracha, independentemente da variação da porosidade.

Observou-se que o tempo de cura (x_3) tem menor influência em M.E., sendo uma variável não significativa com valor de $p = 0,3319 > 0,10$ para seu coeficiente linear. As interações do tempo de cura (x_3) com a porcentagem de borracha (x_1) ($p = 0,264934$) e com a porcentagem de borracha graúda (x_2) ($p = 0,211351$), também não são significativas. Porém, ao analisar as superfícies de resposta, observa-se na Figura 32b que com a porcentagem de borracha (x_1) no valor de 1% e com o aumento do tempo de cura (x_3), ocorre aumento de massa específica (M.E.) variando de 1,82 a 1,93 g/cm³. Já na Figura 32c, com a porcentagem de borracha graúda (x_2) no valor de 0% e com o aumento do tempo de cura (x_3), ocorre aumento de massa específica (M.E.) variando de 1,72 a 1,82 g/cm³. Além disso, com o aumento do tempo de cura (x_3), para a porcentagem de borracha (x_1) no valor de 20% e para porcentagem de borracha graúda (x_2) no valor de 100%, ocorre a diminuição do valor de M.E. Isso pode ser observado na equação de regressão, em que o coeficiente linear e quadrático para x_3 tem valor positivo e o seu coeficiente de interação tanto com x_1 quanto com x_2 tem valor negativo, sendo o coeficiente de x_3 linear 1,42 vezes menor que o coeficiente de x_1x_3 e 1,61 vezes menor que o coeficiente de x_2x_3 .

Como explicado anteriormente, a borracha apresenta comportamento hidrofóbico (ALY et al., 2019; DI MUNDO et al., 2020), ocasionando a incorporação de ar em sua superfície, aumentando a quantidade de poros no compósito. Esta característica de aumentar a incorporação de ar na mistura é potencializada com a diminuição das partículas de borracha

(maior área superficial) e o aumento do volume de borracha inserida no compósito (DI MUNDO, PETRELLA e NOTARNICOLA, 2018).

É possível que a influência da diferença da massa específica da areia e resíduo de borracha seja mais expressiva para a variável massa específica dos compósitos do que o tempo de cura (x_3), por isso, diferentemente do I.V. e A.A., a alteração na microestrutura da matriz com o tempo não foi significativa. Desta forma, justifica-se a maior influência da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) e a menor influência do tempo de cura (x_3) no valor de M. E.

4.3.4 Módulo de ruptura (M.O.R.)

Com a regressão múltipla obteve-se a equação para a variável dependente M.O.R. que é apresentada na Equação 12. Os termos significativos da equação estão representados em negrito para $p < 0,10$.

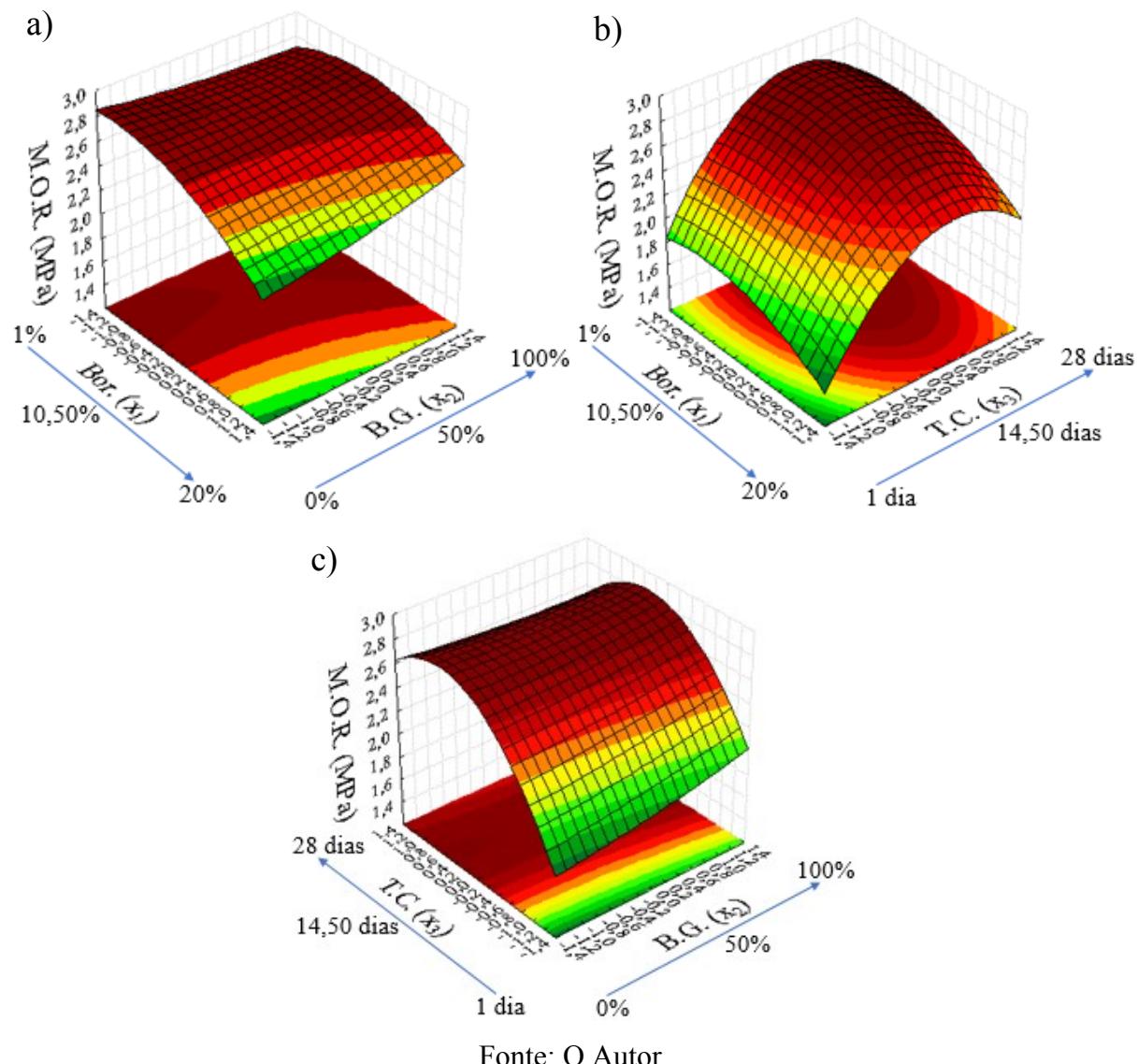
$$\begin{aligned} M.O.R. = & \mathbf{2,742778} - 0,140878x_1 - 0,096667x_1^2 + 0,032678x_2 + 0,015833x_2^2 \\ & + \mathbf{0,250696}x_3 - \mathbf{0,279167}x_3^2 + 0,06x_1x_2 - 0,01x_1x_3 - 0,0475x_2x_3 \end{aligned} \quad (12)$$

Para a equação de regressão múltipla da variável módulo de ruptura, foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,63024. Isso pode ser explicado por diferentes fatores externos que possivelmente variam a cada moldagem, tais como a posição das partículas de borracha graúdas e miúdas que apresentam aspecto fibroso. A orientação das fibras de borracha influencia diretamente no módulo de ruptura, já que se elas forem perpendiculares à fissuração, elas podem ajudar a resistir as tensões pela sua atuação como ponte entre as fissuras, aumentando o valor de MO.R. (LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR, 2019). Porém, se as fibras forem paralelas à superfície de fratura, elas não ajudam a resistir as tensões, podendo até diminuir o valor de M.O.R. Como a posição do resíduo de borracha é aleatório dentro da matriz, seu módulo de ruptura pode variar a cada moldagem.

Analisando o R^2 obtido (0,63024) e recomendado (0,70), percebeu-se que o valor obtido é próximo ao recomendado, sendo apenas 9,97% menor. Por isso, construíram-se as superfícies

de resposta para a variável resposta M.O.R., em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3), apresentadas na Figura 33.

Figura 33 – Superfície de resposta para M.O.R.



Fonte: O Autor.

Na Figura 33a é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para um tempo de cura (x_3) no ponto central no valor de 14,50 dias (0 codificado). O maior valor do módulo de ruptura foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 1% (-1,41421 codificado) e a porcentagem de borracha graúda (x_2) de 0% (-1,41421 codificado), obtendo um resultado de

aproximadamente 2,85 MPa. Ao comparar o maior valor de M.O.R. obtido na superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados de M.O.R. próximos de 2,85 MPa, sendo 3,08 MPa para E9 e 3,15 MPa para E12. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E12, pois o tempo de cura continua o mesmo (14,50 dias), aumentou a porcentagem de borracha graúda (0 para 100%), aumentou o valor de M.O.R. em 10,53% (2,85 para 3,15 MPa) e aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 950% (1 para 10,50%).

De acordo com a Figura 33a, foi possível observar uma maior contribuição negativa da variável x_1 , uma vez que os coeficientes lineares e quadráticos dela são maiores que os coeficientes positivos da variável x_2 (Equação 12). Ainda, os valores de p para a variável x_1 linear ($p=0,210561$) e quadrática ($p=0,469497$) estão mais próximos de 0,10 ($p < 0,10$) que os valores de p para a variável x_2 linear ($p=0,754282$) e quadrática ($p=0,906525$). Esse fato corrobora com o que pode ser observado analisando a superfície de resposta da Figura 33a.

Na Figura 33b é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado). O maior valor do módulo de ruptura, sendo um ponto de máximo, foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 5,13% (-0,8 codificado) e o tempo de cura (x_3) de 19,27 dias (+0,5 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 2,85 MPa. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E12, pois o diminui o tempo de cura (19,27 para 14,50 dias), aumentou o valor de M.O.R. em 10,53% (2,85 para 3,15 MPa) e aumentou substancialmente a porcentagem de borracha em 104,68% (5,13 para 10,50%).

Na Figura 38c é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado). Observou-se que a porcentagem de borracha graúda (x_2) apresenta pouca influência na resposta de M.O.R., suas linhas na superfície de resposta estão quase paralelas ao seu eixo. Além disso, existem duas regiões de máximo com o mesmo tempo de cura (x_3), ou seja pontos de sela, no valor de 18,32 dias (+0,4 codificado), com valores de porcentagem de borracha graúda (x_2) de 0% (-1,41421 codificado) e 100% (+1,41421 codificado), apresentando valor de M.O.R. de aproximadamente de 2,85 MPa. Analisando os experimentos e os pontos observados na superfície de resposta, seria melhor adotar o E12, pois diminui o tempo de cura 20,85% (18,32 para 14,50 dias), aumentou o valor

de M.O.R. em 10,53% (2,85 para 3,15 MPa) e continuou com a mesma porcentagem de borracha graúda (100%), e porcentagem de borracha (10,50%).

Ao analisar as superfícies de resposta, observou-se influência da porcentagem de borracha (x_1), mesmo sendo uma variável não significativa, com valor de p (0,210561) para sua variável linear, próximo, porém maior que 0,10. A sua influência no valor de M.O.R pode ser observada nas duas superfícies de resposta que essa variável está presente (Figura 33a e Figura 33b), em que a sua variação modifica o valor de M.O.R. Já a porcentagem de borracha graúda (x_2), como explicado anteriormente, é uma variável não significativa com valor de p (0,754282) para sua variável linear, muito maior que 0,10. Isso provavelmente ocorreu, pois o resíduo de borracha reduz a resistência à compressão pela incorporação de ar (SIDDIQUE; NAIK, 2004; KHALOO; DEHESTANI; RAHMATABADI, 2008; RICHARDSON et al., 2011) e pela introdução de um material de menor resistência (SKRIPKIŪNAS, GRINYS E ČERNIUS, 2007), por outro lado o aspecto fibroso do resíduo tende a reforçar a matriz frágil, melhorando a resistência à tração na flexão (MUCSI; SZENCZI; NAGY, 2018; LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR, 2019). Esses dois efeitos opostos ocorrem simultaneamente, sendo que a porcentagem de borracha graúda (x_2) pouco influenciou o módulo de ruptura e a porcentagem de borracha (x_1) influenciou negativamente os valores de M.O.R.

Para o tempo de cura (x_3), observou-se aumento de módulo de ruptura ao aumentar o tempo de cura, sendo uma variável significativa. Como salientado anteriormente, com o avanço da idade de cura, o processo de geopolimerização continua ocorrendo e, como resultado, a resistência média também aumenta (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

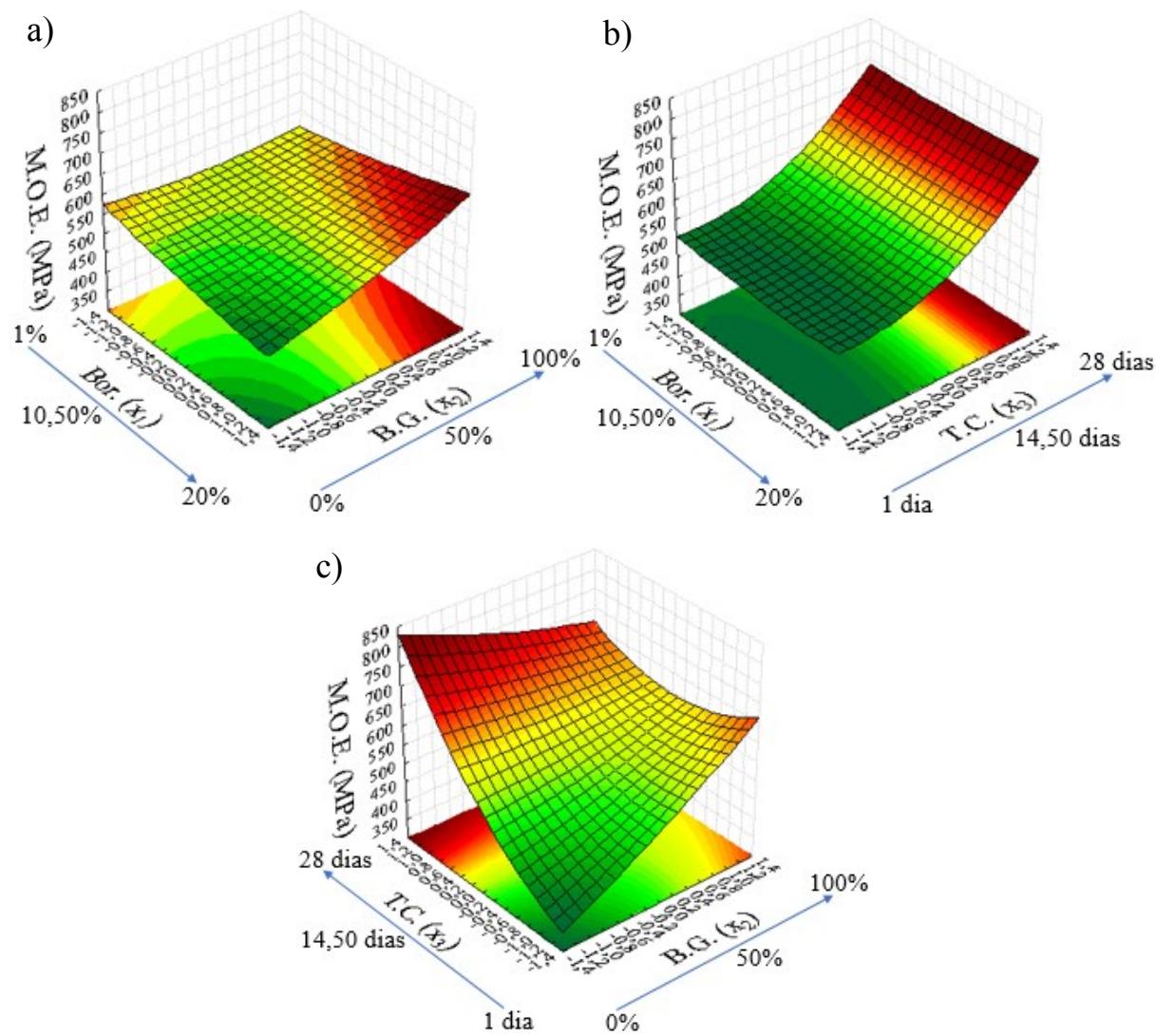
4.3.5 Módulo de elasticidade (M.O.E.)

Com a regressão múltipla obteve-se a equação para a variável dependente M.O.E. que é apresentada na Equação 13. Os termos significativos da equação estão representados em negrito para $p < 0,10$.

$$\begin{aligned} M.O.E. = & \mathbf{540,8972} - 0,7633x_1 + 4,3467x_1^2 + 26,2134x_2 + 7,6817x_2^2 \\ & + \mathbf{85,4707x_3} + 36,4617x_3^2 + 22,7775x_1x_2 + 1,9125x_1x_3 - \mathbf{61,17x_2x_3} \end{aligned} \quad (13)$$

Para a equação de regressão múltipla da variável módulo de elasticidade, foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,74607. Como o R^2 obtido da equação foi maior que o recomendado (0,70), construíram-se as superfícies resposta para a variável resposta M.O.E. em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3), apresentadas na Figura 34.

Figura 34 – Superfície de resposta para M.O.E.



Fonte: O Autor.

Na Figura 34a é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para um tempo de cura (x_3) no ponto central no valor de 14,50 dias (0 codificado). O maior valor do módulo de elasticidade foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 20% (+1,41421 codificado) e a porcentagem de borracha graúda (x_2) foi 100% (+1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 650 MPa. Analisando esta superfície de resposta, nota-se que ela é quase um plano e apresenta quatro regiões com diferentes comportamentos. Nela, pode-se observar que as variáveis x_1 e x_2 influenciaram na resposta de M.O.E. porém, de forma discreta. Os coeficientes da variável x_2 linear e quadrática apresentam sinais positivos, incrementando os valores de M.O.E., com o seu aumento. Já isso não ocorreu com x_1 , uma vez que os seus coeficientes apresentaram sinais contrários, para x_1 linear (negativo) e x_1 quadrático (positivo). Além disso, a variável x_2 linear e quadrática apresentaram coeficientes 34,34 e 1,77 vezes maiores que os coeficientes da variável x_1 linear e quadrática, respectivamente. Isso, significa que a variável x_2 é mais influente no resultado de M.O.E. do que a variável x_1 .

Na Figura 34b é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado). Analisando esta superfície de resposta, observou-se que a variável porcentagem de borracha (x_1) não influencia na resposta de M.O.E., sendo suas linhas que formam a superfície de resposta estão paralelas ao seu eixo, somente o tempo de cura (x_3) influencia M.O.E. Além disso, independentemente do valor da porcentagem de borracha (x_1), há uma região de mínimo total nos tempos de cura (x_3) que engloba os valores de 1 a 6,86 dias (-1,41421 a -0,8 codificados), sendo aproximadamente o valor de 500 MPa. Já o valor máximo para M.O.E., foi observado quando o valor do tempo de cura (x_3) foi 28 dias (+1,41421 codificado), independente do valor da porcentagem de borracha (x_1), obtendo um resultado aproximado de 750 MPa. Ao comparar os resultados da superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados de M.O.E. maior que 750 MPa, sendo 798,52 MPa para E14. Analisando o experimento e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o ponto da superfície de resposta, pois continuou o mesmo tempo de cura (28 dias), aumentou substancialmente a porcentagem de borracha (10,50 para 20%), continuou com a mesma porcentagem de borracha graúda (50%) e o valor de M.O.E. apresentou variação desprezível (798,52 para 750 MPa).

Na Figura 34c é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado). O maior valor do módulo de elasticidade foi observado quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) utilizada foi 0% (-1,41421 codificado) e o tempo de cura (x_3) de 28 dias (+1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 830 MPa. Além disso, observou-se que para porcentagem de borracha graúda (x_2) no valor de 100% e o tempo de cura (x_3) de 1 dia, o valor de M.O.E. foi de aproximadamente 668 MPa.

Analizando esta superfície de resposta, nota-se que ela apresenta quatro regiões com diferentes comportamentos, com as variáveis x_2 e x_3 apresentando grande influência na resposta de M.O.E. Os coeficientes da variável x_2 e x_3 linear e quadrática apresentam sinais positivos, incrementando os valores de M.O.E., com o seu aumento. Já isso não ocorreu com a interação x_2 e x_3 , uma vez que o seu coeficiente apresentou sinal negativo. Além disso, o coeficiente de interação entre x_2 e x_3 foi 2,33 vezes maior que o coeficiente da variável x_2 linear. Isso, significa que apenas a variável x_2 não foi influente no resultado de M.O.E., mas a sua interação com a variável x_3 influencia M.O.E. Assim sendo, com o aumento de x_2 aumenta os valores de M.O.E. quando x_3 for 1 dia (-1,41421 codificado), porém diminui M.O.E. quando x_3 for 28 dias (+1,41421 codificado).

Ao comparar os resultados da superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observaram-se resultados de M.O.E. menores que 830 MPa, sendo 441,23 MPa para E5. Analisando os experimentos e os pontos observados na superfície de resposta, seria melhor adotar o ponto da superfície de resposta com bom resultado a 1 dia de cura, pois seria muito rápido a sua cura e ele já teria o valor de 668 MPa para o módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young, tem relação com a rigidez de um material no seu regime elástico (WANG et al., 2014). Com a substituição da areia por pequenas partículas de borracha no compósito, ocorre a redução do módulo de elasticidade, podendo ser explicado pelo baixo módulo de elasticidade da borracha em comparação com a areia (SKRIPKIŪNAS, GRINYS E ČERNIUS, 2007). Segundo Gupta, Chaudhary e Sharma (2016), o módulo de elasticidade para fibra de borracha de pneu é 1,72 MPa, já segundo Pamukcu e Akbulut (2006) o módulo de elasticidade para areia é $7,2 \times 10^4$ MPa, ou seja, o módulo de elasticidade da borracha é 41.860 vezes menor que da areia.

O módulo de elasticidade dos geopolímeros é determinado em grande parte pela microestrutura, se sua estrutura é densa e homogênea ela contribui para o aumento de rigidez do geopolímero (DUXSON et al., 2005). Porém, Arunkumar et al. (2021) observaram o aumento de 10,62% no módulo de elasticidade com a adição de 1% de fibra de borracha, em volume, aos 90 dias de cura, sendo a fibra um resíduo da indústria de látex de borracha, com comprimento de 2 cm e diâmetro de 0,3 mm. Os autores observaram que ao aumentar ainda mais a adição de fibra de borracha no concreto geopolímero ocorreu uma diminuição do módulo de elasticidade.

Analizando as superfícies de respostas, observou-se pouca influência da porcentagem de borracha (x_1) na resposta do módulo de elasticidade, porém a porcentagem de borracha graúda (x_2) teve influência, sendo muito influente quando houve sua interação com o tempo de cura (x_3). Como observado anteriormente, isso provavelmente ocorreu, pois o resíduo de borracha aumenta o teor de ar aprisionado (SIDDIQUE; NAIK, 2004; KHALOO; DEHESTANI; RAHMATABADI, 2008; RICHARDSON et al., 2011), sendo a incorporação de ar potencializada com a diminuição das partículas de borracha e com o aumento do volume de borracha inserida no compósito (DI MUNDO, PETRELLA e NOTARNICOLA, 2018). Além disso, a substituição da areia por borracha resulta na redução do módulo de elasticidade do compósito, podendo ser explicado pelo baixo módulo de elasticidade da borracha em comparação com a areia (SKRIPKIŪNAS, GRINYS E ČERNIUS, 2007). Por outro lado, o aspecto fibroso do resíduo, principalmente o graúdo, tende a reforçar a matriz frágil, melhorando a resistência à tração na flexão (MUCSI; SZENCZI; NAGY, 2018; LUHAR; CHAUDHARY; LUHAR, 2019). Esses efeitos opostos ocorrem simultaneamente, sendo que o seu resultado influencia o módulo de elasticidade, como citado anteriormente.

Para o tempo de cura (x_3), observou-se aumento de módulo de elasticidade ao aumentar o tempo de cura, sendo uma variável significativa, pois com o avanço do processo de geopolimerização a matriz ganha rigidez e até melhor interação com os resíduos (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

4.3.6 Tenacidade (T)

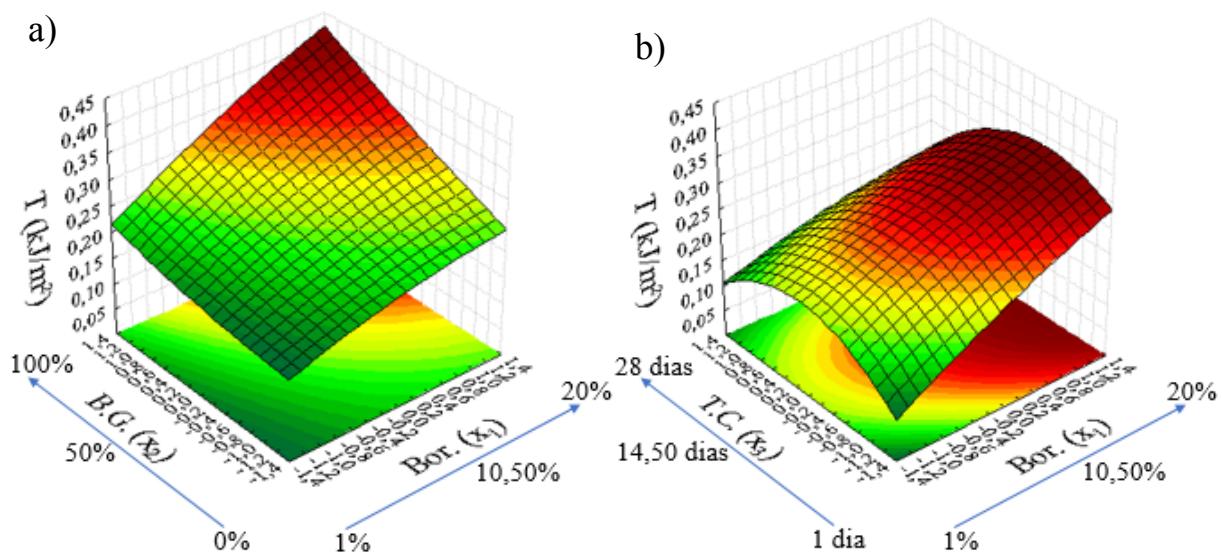
Com a regressão múltipla foi obtida a equação para a variável dependente T que é apresentada na Equação 14. Os termos significativos da equação estão representados em negrito para $p < 0,10$.

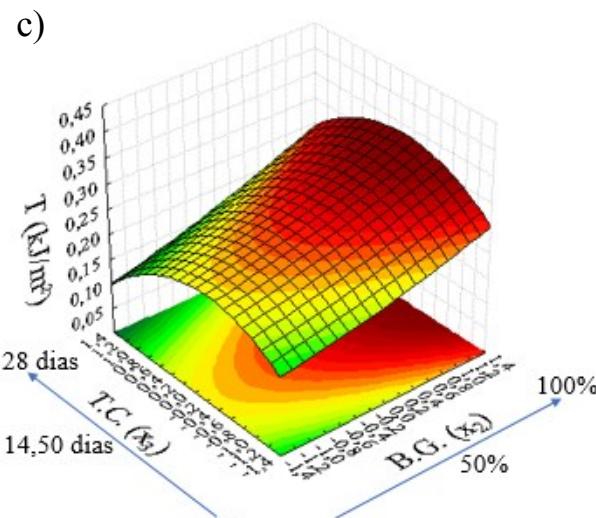
$$\begin{aligned} T = & \mathbf{0,263611} + \mathbf{0,053023}x_1 - 0,007917x_1^2 + \mathbf{0,042416}x_2 + 0,004583x_2^2 \\ & - 0,010547x_3 - \mathbf{0,042917}x_3^2 + 0,01625x_1x_2 - 0,01375x_1x_3 + 0,0625x_2x_3 \end{aligned} \quad (14)$$

Para a equação de regressão múltipla da variável tenacidade, foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) de 0,88622.

As superfícies de resposta obtidas para a variável resposta T em função das variáveis independentes: porcentagem de borracha (x_1), porcentagem de borracha graúda (x_2) e tempo de cura (x_3) são apresentadas na Figura 35.

Figura 35 – Superfície de resposta para tenacidade (T).





Fonte: O Autor.

Na Figura 35a é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e da porcentagem de borracha graúda (x_2) para um tempo de cura (x_3) no ponto central no valor de 14,50 dias (0 codificado). O maior valor da tenacidade foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 20% (+1,41421 codificado) e a porcentagem de borracha graúda (x_2) de 100% (+1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 0,43 kJ/m². O menor valor da tenacidade foi obtido no lado oposto do máximo, ou seja, nos extremos de menores valores para ambas variáveis de porcentagem de borracha (x_1) no valor de 1% (-1,41421 codificado) e de porcentagem de borracha graúda (x_2) no valor de 0% (-1,41421 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 0,15 kJ/m². Ao comparar os resultados da superfície de resposta com os resultados presentes na Tabela 22, observou-se resultados de T menores que 0,43 kJ/m², sendo 0,35 kJ/m² para E7 e 0,35 kJ/m² para E10. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E7, pois apesar da redução da tenacidade 18,12% (0,43 para 0,35), da redução da porcentagem de borracha em 13,90% (20 para 17,22%) e da redução da porcentagem de borracha graúda 14,64% (100 para 85,36%), ele diminuiu substancialmente o tempo de cura 65,86% (14,50 para 5 dias).

Na Figura 35b é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha (x_1) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha graúda (x_2) no ponto central no valor de 50% (0 codificado). O maior valor da tenacidade, sendo um ponto de máximo, foi observado quando a porcentagem de borracha (x_1) utilizada foi 20% (+1,41421

codificado) o tempo de cura (x_3) de 10,68 dias (-0,4 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 0,33 kJ/m². Ao analisar a superfície de resposta, observa-se que a linha da superfície de resposta em função do tempo de cura (x_3), faz uma parábola voltada para baixo. Além disso, nos pontos extremos do tempo de cura (x_3), quando a porcentagem de borracha (x_1) foi 1% (-1,41421 codificado) os valores de T foram aproximadamente de 0,09 e 0,10 kJ/m² para tempo de cura de 1 e 28 dias, respectivamente. Este comportamento se repete para porcentagem de borracha (x_1) de 20% (+1,41421 codificado), sendo o valor da tenacidade de aproximadamente 0,30 e 0,20, para tempo de cura de 1 e 28 dias, respectivamente. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E7, pois apesar da redução da porcentagem de borracha em 13,90% (20 para 17,22%), ele aumenta a porcentagem de borracha graúda 70,72% (50 para 85,36%), aumenta a tenacidade 6,69% (0,33 para 0,35), diminuiu substancialmente o tempo de cura 53,65% (10,68 para 5 dias).

Na Figura 35c é apresentada a superfície de resposta em função da porcentagem de borracha graúda (x_2) e do tempo de cura (x_3) para uma porcentagem de borracha (x_1) no ponto central no valor de 10,50% (0 codificado). O maior valor da tenacidade foi observado quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) utilizada foi 100% (+1,41421 codificado) e o tempo de cura (x_3) de 14,50 dias (+0 codificado), obtendo um resultado de aproximadamente 0,33 kJ/m². Ao analisar a superfície de resposta, observa-se novamente que a linha da superfície de resposta em função do tempo de cura (x_3), faz uma parábola voltada para baixo. Além disso, nos pontos extremos do tempo de cura (x_3), quando a porcentagem de borracha graúda (x_2) foi 0% (-1,41421 codificado) os valores de T foram aproximadamente de 0,15 e 0,10 kJ/m² para tempo de cura de 1 e 28 dias, respectivamente. Este comportamento se repete para porcentagem de borracha graúda (x_2) de 20% (+1,41421 codificado), sendo o valor da tenacidade de aproximadamente 0,25 kJ/m², tanto para o tempo de cura de 1 dia quanto para 28 dias. Analisando os experimentos e o ponto observado na superfície de resposta, seria melhor adotar o E7, pois aumenta substancialmente a porcentagem de borracha em 64% (10,50 para 17,22%), diminuiu a porcentagem de borracha graúda 14,64% (100 para 85,36%), aumenta a tenacidade 6,69% (0,33 para 0,35), diminuiu substancialmente o tempo de cura 65,86% (10,68 para 5 dias).

A tenacidade (T) mede a energia de deformação absorvida pelo material e foi calculada a partir da área abaixo da curva de carga-deflexão. O aumento da tenacidade com o aumento da porcentagem de borracha (x_1), pode ser explicado, possivelmente, devido à baixa rigidez das

partículas de borracha, que por sua vez aumentou a flexibilidade do compósito borracha-ligante e aumentou consideravelmente a absorção de energia da mistura (ALY et al., 2019).

O aumento da tenacidade com o aumento da porcentagem de borracha graúda (x_2), pode ser explicado, provavelmente, pelo aumento da quantidade de fibras de borracha presente no geopolímero. O reforço com fibras pode mudar o comportamento frágil do geopolímero para dúctil, sendo explicado pela ação das fibras no aumentando da resistência à fissuração de matrizes frágeis por meio principalmente do mecanismo de ponte, elevando a absorção de energia através da tenacidade pós-fissuração (RANJBAR e ZHANG, 2020).

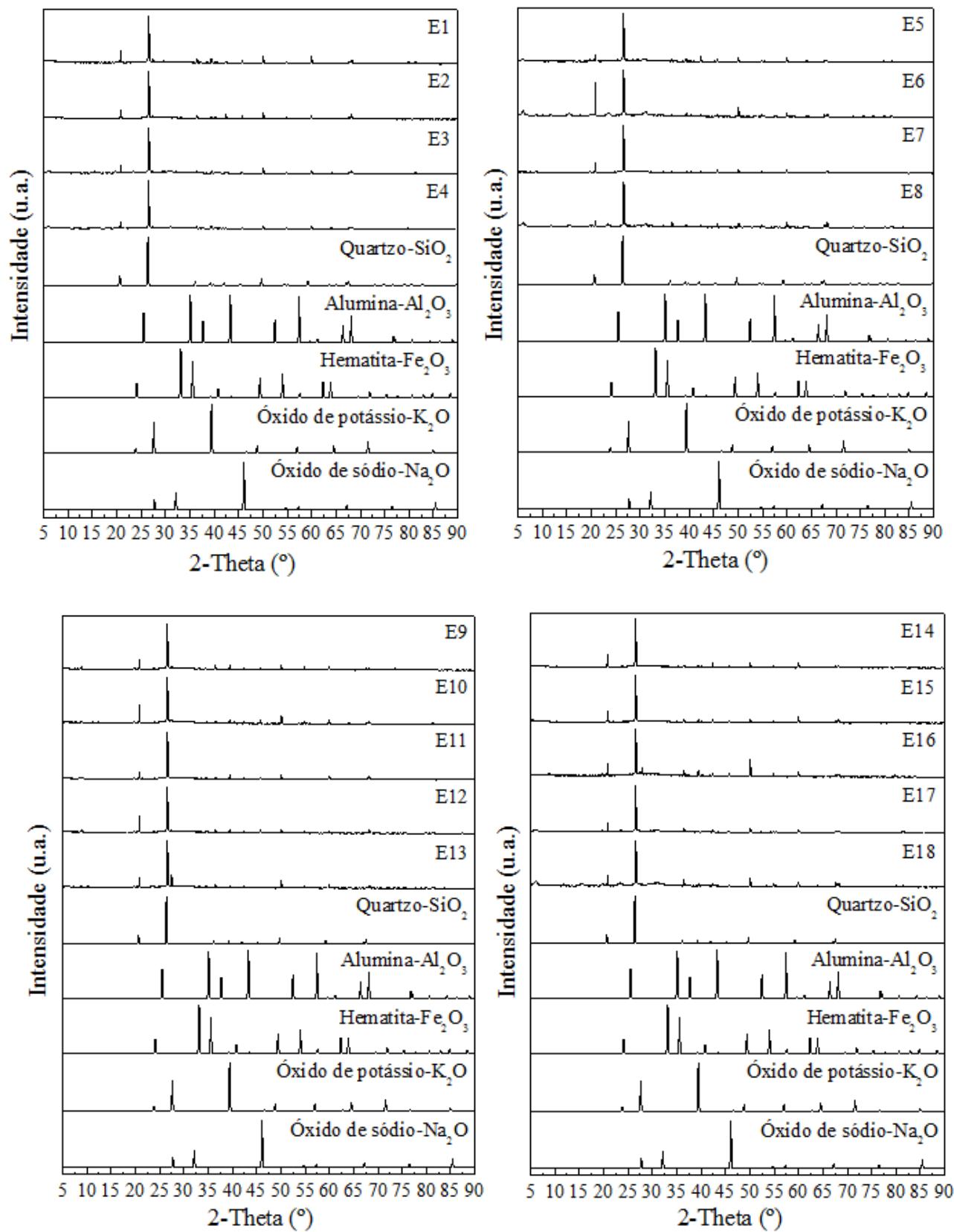
Com o aumento da variável tempo de cura (x_3), observou-se um aumento de tenacidade nas primeiras idades e uma queda nas idades finais, sendo uma variável significativa. Isso pode ser explicado, possivelmente, pelo aumento de resistência com a idade dos geopolímeros (DUXSON et al., 2007), aumentando a capacidade do compósito de absorver energia. No entanto, com o avanço da idade de cura, o processo de geopolimerização continua ocorrendo e, como resultado, a resistência, rigidez e, provavelmente, a interação entre resíduos e matriz também melhoram, diminuindo a capacidade de absorver energia de deformação dos compósitos e, portanto, sua tenacidade. (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; LIZCANO et al., 2012; ROVNANÍK, 2010).

4.4 Difração de Raios - X (DRX)

A Figura 36 apresenta os difratogramas dos 18 experimentos realizados com a argamassa geopolimérica com borracha. Eles foram comparados aos difratogramas dos componentes do metacaulim, pois a matéria-prima do geopolímero é o metacaulim e eles apresentam estruturas cristalinas semelhantes.

Assim sendo, percebeu-se que o quartzo (SiO_2) é a principal fase mineral do geopolímero e do metacaulim, apresentando difratogramas semelhantes, sendo seus picos de difração 2θ coincidentes em $20,87^\circ$, $26,64^\circ$, $36,36^\circ$, $41,84^\circ$, $50,27^\circ$, $54,94^\circ$, $59,97^\circ$ e $67,72^\circ$ (ICSD-27745). Para a alumina (Al_2O_3), os picos de difração 2θ coincidentes foram $25,44^\circ$, $35,23^\circ$, $37,67^\circ$ e $68,17^\circ$ (ICSD-68591) e para a hematita (Fe_2O_3) foram $24,16^\circ$, $49,36^\circ$, $64,02^\circ$ e $75,58^\circ$ (ICSD-56372). Já para o óxido de potássio (K_2O) foram $23,88^\circ$, $27,54^\circ$ e $39,44^\circ$ (ICSD-6048) e para o óxido de sódio (Na_2O) foi $45,99^\circ$ (ICSD-60435).

Figura 36 – DRX dos 18 experimentos geopoliméricos e dos padrões, de acordo com o banco de dados ISCD.



Fonte: O Autor.

Ao analisar os difratogramas dos compósitos geopoliméricos, observou-se que as fases cristalinas do metacaulim que não reagiram aparecem como componentes cristalinos dos geopolímeros, ocasionando em picos coincidentes (YANG, ZHU e ZHANG, 2017). Ou seja, esses minerais cristalinos não reagiram durante a dissolução do metacaulim e nem durante o processo de geopolimerização (RIYAP et al., 2019). Os picos de difração característicos do quartzo permaneceram após a geopolimerização, o que sugere que o quartzo não participou da reação de geopolimerização (CHEN et al., 2016). Isso ocorreu principalmente, por causa da baixa dissolução do quartzo cristalino em meio alcalino (CHOQUETTE, BERUBE e LOCAT, 1991). Estes cristais não reagidos, que não participam da reação de geopolimerização, permanecem como fileres (ZHANG et al., 2012; BOUGUERMOUH et al., 2017) e preenchem os vazios da microestrutura do geopolímero, aumentando a densidade da matriz e sua resistência.

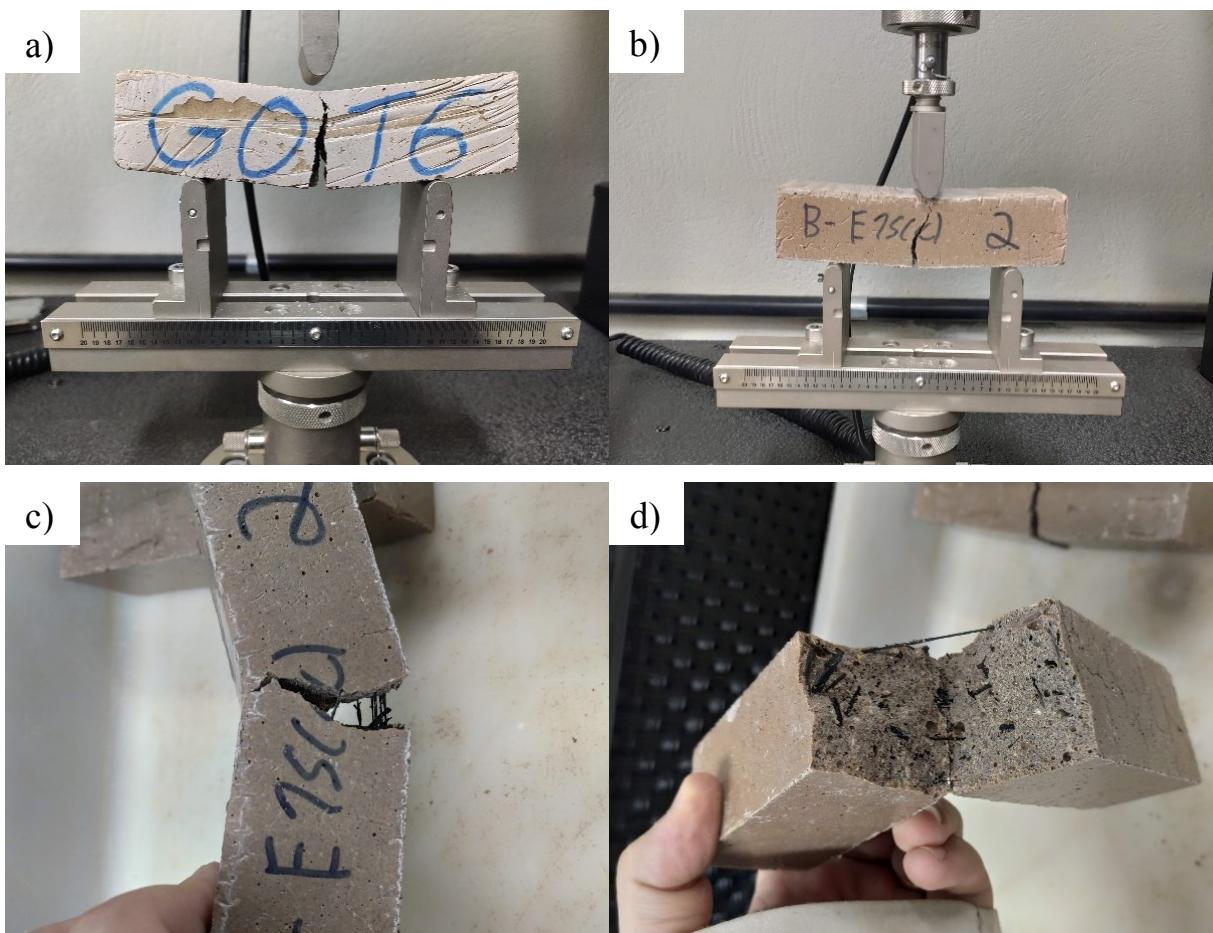
Avaliando os 18 difratogramas, percebeu-se que eles não apresentaram diferenças significativas, sendo muito parecidos, mesmo apresentando diferentes idades de cura, diferentes teores de borracha e diferentes quantidades de borracha graúdas e miúdas. Para a preparação da amostra da matriz para o ensaio de DRX, ela foi moída e peneirada, sendo que os resíduos de borracha graúda não passaram na peneira e a quantidade de borracha miúda não foi significativa para ser observada no DRX. Isso também foi observado por Chen et al. (2016) que, ao estudarem geopolímero à base de metacaulim ativado por solução alcalina (hidróxido de sódio e silicato de sódio), descreveram que as distinções entre os difratogramas de raios-X dos geopolímeros curados em diferentes tempos e temperaturas foram insignificantes. Os autores sugeriram que a fase de gel amorfó pode ser um fator importante nas propriedades mecânicas de geopolímeros baseados em metacaulim ativado por álcali.

Com relação as fases amorfas, representadas por halos, não foram observadas nos geopolímeros estudados. Isso provavelmente ocorreu, por causa da utilização do metacaulim que apresentou muitas fases cristalinas e que também, não foi observado halos que são característicos de fases amorfas. Essas fases cristalinas apresentam dificuldade de dissolução, participando de forma não significativa da reação de geopolimerização, dificultando a identificação de halos amorfos no geopolímero. Outra explicação para o não aparecimento dos halos amorfos foi dada por Zhang et al. (2014) em que eles explicam que a aparição do halo amorfó pode ser ofuscada devido ao alto pico do quartzo.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o incremento de borracha na argamassa geopolimérica observou-se mudança no comportamento de ruptura frágil para dúctil (WONGSA et al., 2018; ALY et al., 2019), não ocorrendo o rompimento total dos corpos de prova ensaiados à flexão (Figura 37a e Figura 37b). Para a preparação dos corpos de prova para a realização do MEV foi necessário a aplicação de força para o rompimento das fibras de borracha para a separação completa do corpo de prova (Figura 37c), já que a superfície analisada foi a de ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão (Figura 37d). Por causa da adesão da matriz-fibra, esse procedimento pode ter ocasionado em danos na matriz geopolimérica e na interação matriz-fibra (MUCSI; SZENCZI; NAGY, 2018).

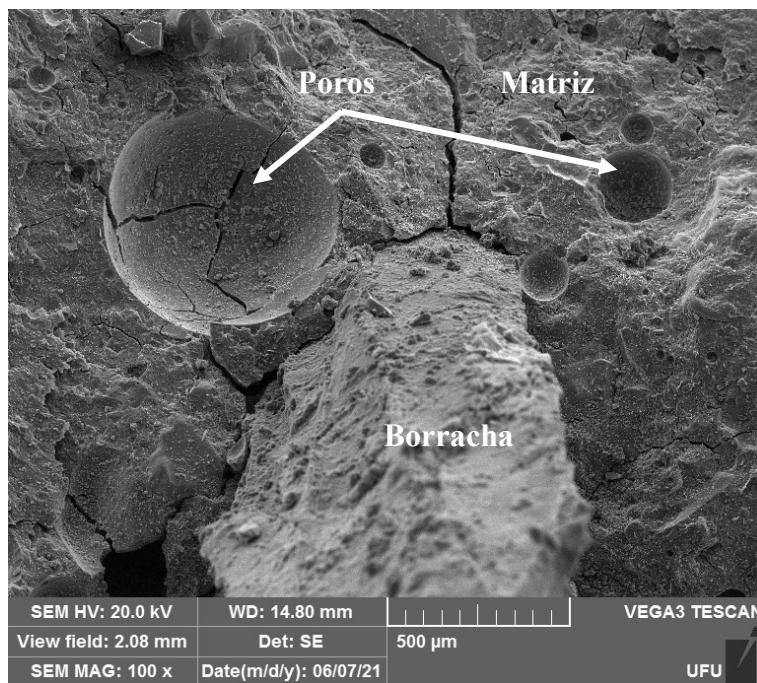
Figura 37 – Preparação dos corpos de prova para análise por MEV: a) Argamassa geopolimérica sem borracha, ruptura frágil; b) E15, ruptura dúctil; c) Dificuldade para separação completa do corpo de prova (E15) e d) Superfície de amostra para análise por MEV



Fonte: O Autor.

Na Figura 38, observou-se a aderência entre a matriz geopolimérica e a fibra de borracha. Esta aderência pode ser explicada pela matriz geopolimérica, que dentre outras qualidades, apresenta excelente aderência aos agregados e reforços (DUXSON et al., 2007). Além disso, Segre e Joekes (2000) estudaram o tratamento da borracha de pneu com solução de NaOH e concluíram que este tratamento melhora a adesão entre a matriz e a borracha. Mesmo não tendo sido realizado o tratamento da borracha, a solução alcalina ativadora utilizada é uma mistura de NaOH e Na₂SiO₃, o que pode ter ajudado na melhora da adesão matriz-borracha.

Figura 38 – MEV da seção rompida referente ao experimento E4, apresentando a fibra de borracha e a matriz geopolimérica.



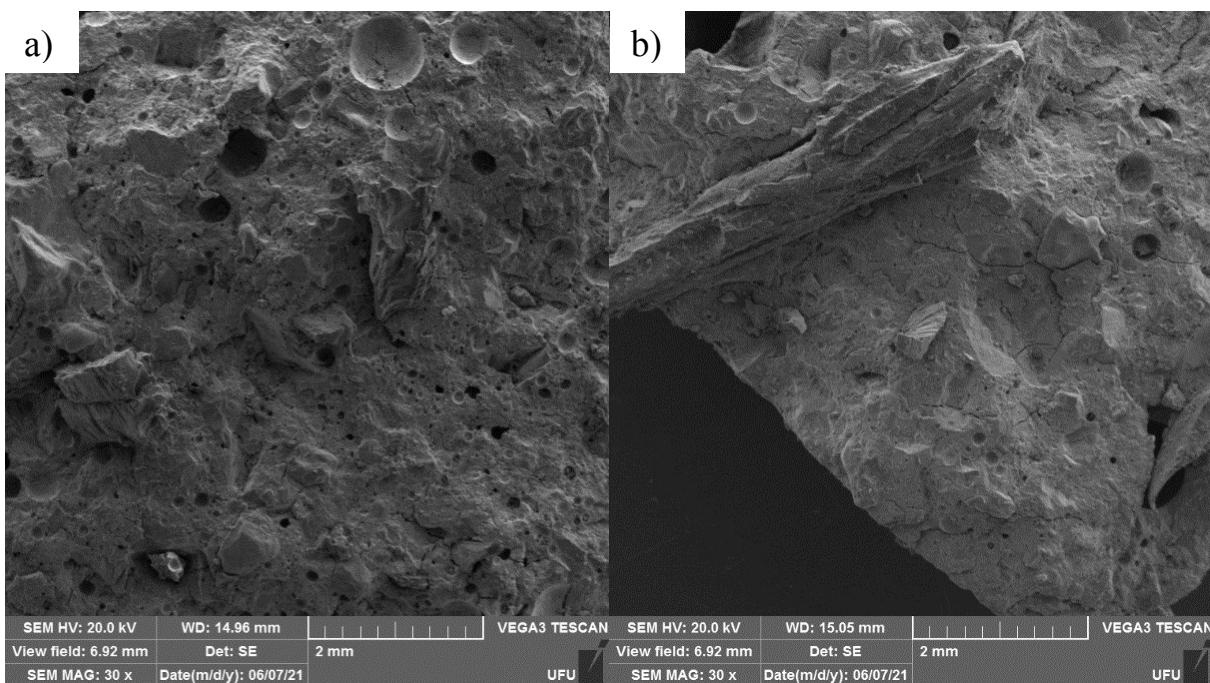
Fonte: O Autor.

Ao analisar as micrografias de amostras dos experimentos por MEV, observou-se que, quanto maior o teor de resíduo de borracha de pneu, maior foi a presença de poros na matriz geopolimérica. Esse efeito foi observado com maior evidência quando se utilizou resíduo miúdo de borracha de pneu (Figura 39). A possível explicação para esse evento se deve ao fato de que as partículas de borracha têm um caráter hidrofóbico, quando são misturadas à água

(ALY et al., 2019; DI MUNDO et al., 2020). A característica hidrofóbica da borracha tem maior influência no compósito quando são inseridos grãos mais finos (maior superfície específica) e maiores volumes de adição de borracha (DI MUNDO; PETRELLA; NOTARNICOLA, 2018). Provavelmente isso ocorre porque, partículas menores apresentam maiores áreas superficiais, tendo maior contato superficial com a matriz geopolimérica e, como possuem caráter hidrofóbico, aprisionam bolhas de ar e, consequentemente, aumentam a presença de vazios no compósito. Este comportamento de aumento de ar aprisionado na mistura por causa da adição de partículas de borracha também foi relatado por outros pesquisadores tais como Siddique e Naik, (2004); Khaloo, Dehestani e Rahmatabadi, (2008); Richardson et al., (2011).

Na Figura 39 estão apresentadas as micrografias das seções rompidas dos experimentos E5 e E7. O experimento E5 contém 17,22% de borracha, sendo 14,64% de borracha graúda e 85,36% de borracha miúda. O experimento E7 também contém 17,22% de borracha, no entanto, 85,36% de borracha graúda e 14,64% de borracha miúda. Ambos os experimentos tiveram 5 dias de cura. Observou-se que mesmo com a mesma quantidade de substituição por borracha, o experimento E5 que teve mais borracha miúdas (85,36%) em comparação com E7 (14,64%), apresentou mais poros na matriz. Esses resultados foram observados na análise de índice de vazios e foram ratificados pela microscopia.

Figura 39 – MEV das seções rompidas referentes aos experimentos E5 e E7: a) E5 (mais poros); b) E7 (menos poros).

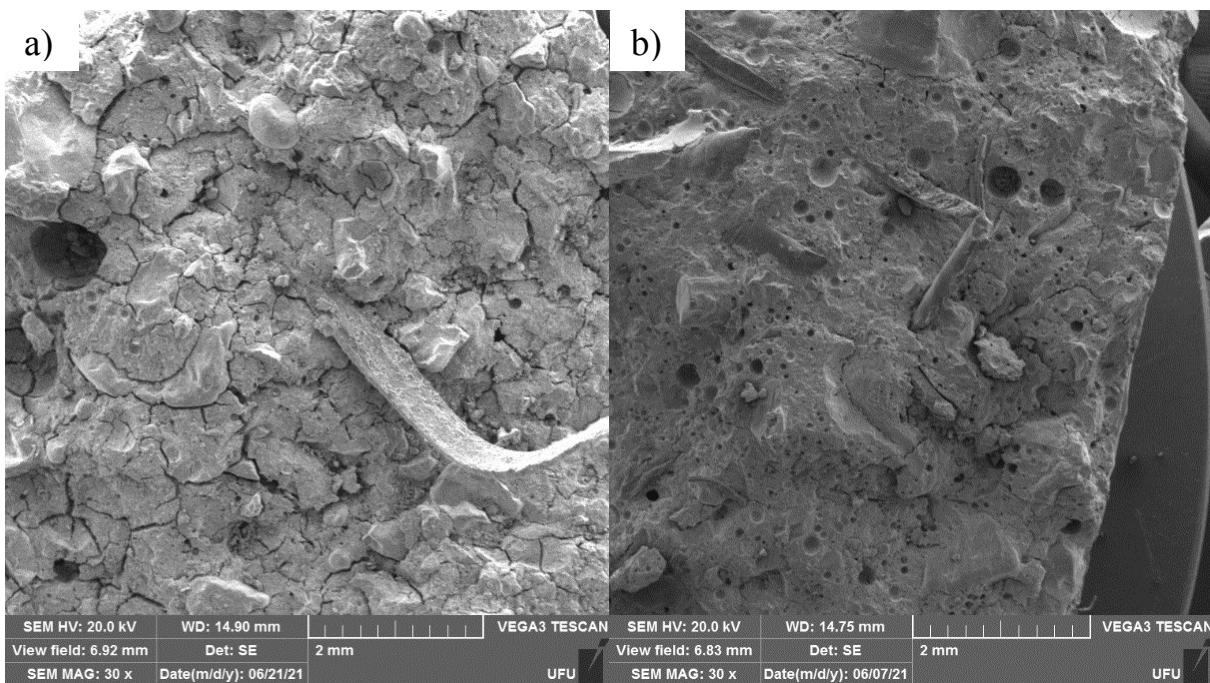


Obs.: E5: 14,64% de borracha graúda + 85,36% de borracha miúda (em massa); E7: 85,36% de borracha graúda + 14,64% de borracha miúda (em massa); E5 e E7: 17,22% de substituição de areia por borracha (em volume).

Fonte: O Autor.

Na Figura 40 são apresentadas as micrografias das seções rompidas dos experimentos E2 e E6. O experimento E2 contém 3,78% de borracha (em volume), sendo 14,64% de borracha graúda e 85,36% de borracha miúda (em massa). No experimento E6 utilizou-se 17,22% de borracha (em volume), sendo 14,64% de borracha graúda e 85,36% de borracha miúda (em massa). Ambos os experimentos tiveram 24 dias de cura. Observou-se que mesmo com a mesma proporção de borracha graúda e miúda, o experimento E6 que teve maior teor de borracha (17,22%) em comparação com E2 (3,78%), apresentou mais poros e poucas fissuras na matriz. Como analisado anteriormente, o aumento do teor de borracha no geopolímero, principalmente para a borracha graúda, aumenta a tenacidade do compósito, diminuindo a fissuração apesar do aumento da quantidade de poros.

Figura 40 – MEV das seções rompidas referentes aos experimentos E2 e E6: a) E2 (poucos poros e muitas fissuras); B) E6 (muitos poros e poucas fissuras).



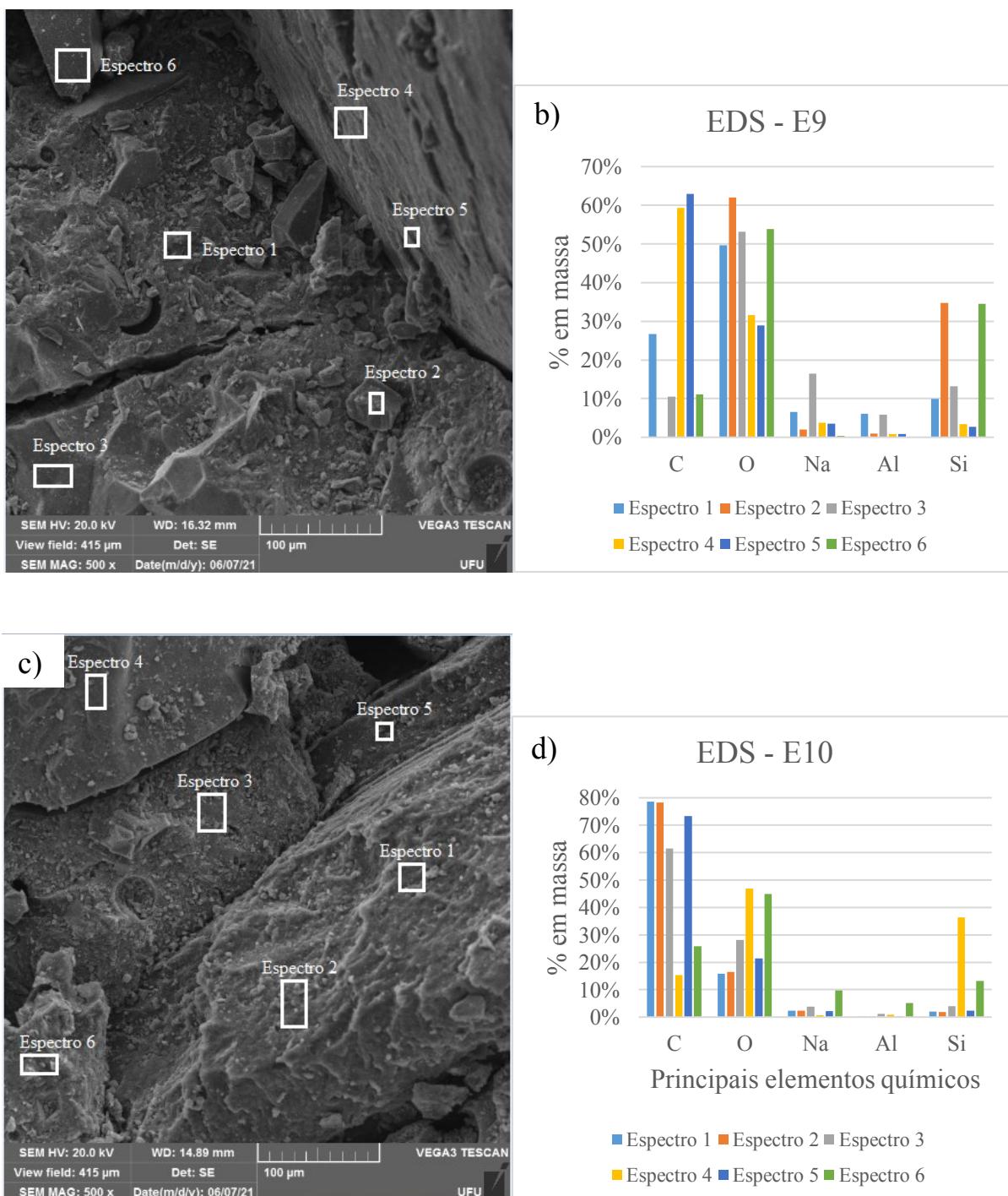
Obs.: E2: 3,78% de substituição de areia por borracha (em volume); E6: 17,22% de substituição de areia por borracha (em volume); E2 e E6: 14,64% de borracha graúda + 85,36% de borracha miúda (em massa).

Fonte: O Autor.

Assim como o DRX e MEV, a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizada em todos os 18 compósitos estudados. Os resultados dos EDS foram consistentes com os resultados dos DRX analisados da matriz geopolimérica anteriormente, confirmando os principais elementos químicos na matriz, sendo O (oxigênio), Si (silício), Na (sódio) e Al (alumínio), apresentados na ordem de maior concentração para menor concentração. No EDS observou-se também o elemento químico C (carbono) que possivelmente provém das partículas de borracha inseridas no compósito. Em sua maioria, a borracha de pneu de carro é composta por uma mistura complexa de elastômeros (poliisopreno, polibutadieno e estíreno-butadieno), negro de fumo, metais, tecidos, óleo de processamento, agentes de vulcanização, plastificante, alguns aditivos etc (YANG; KALIAGUNE; ROY, 1993; OSSOLA; WOJCIK, 2014), ou seja, o carbono é um dos elementos com maior concentração na estrutura da borracha de pneu. Isso pode ser observado com as análises dos espectros nas partículas de borracha (Figura 41), em que o principal elemento químico é o C (SAHAJWALLA et al., 2011; AMBROSIO e BENEDUCE, 2019).

A Figura 41 apresenta o MEV e o EDS das seções rompidas dos experimentos E9 e E10, sendo que em ambos, o resíduo de borracha inserida no compósito, foi composto por 50% de borracha graúda e 50% de borracha miúda (em massa). Porém, E9 contém 1% de substituição de areia por borracha e E10 apresenta 20% (ambos em volume). Ao comparar o EDS dos experimentos E9 e E10, observou-se que com o aumento de borracha no compósito houve aumento da porcentagem em massa do elemento químico C (carbono) e a diminuição de O (oxigênio) na matriz, isso se deve ao aumento da incorporação de agregado miúdo de borracha na matriz geopolimérica. Pode-se observar a presença de C na maioria dos espectros das matrizes como visto nos espectros 1, 3 e 6 de E9 (Figura 41b) e nos espectros 4 e 6 de E10 (Figura 41d). Portanto, pode-se inferir que nas seções e nos corpos de prova dos experimentos analisados, possivelmente ocorreu um melhor espalhamento da borracha miúda, o que foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 41 – MEV e EDS das seções rompidas referentes aos experimentos E9 e E10): a) MEV de E9; b) EDS de E9; c) MEV de E10; d) EDS de E10.



Fonte: O Autor.

Além dos elementos com maiores concentrações, ainda foram observadas a presença de pequenas concentrações de outros elementos químico (< 1% em massa), tais como K (potássio), Ti (titânio), Fe (ferro), S (enxofre), Zn (zinc) e Mo (molibdênio).

Por fim, ao analisar as micrografias obtidas por MEV nos 18 experimentos realizados, observou-se a influência da inserção dos resíduos graúdos e miúdos de borracha de pneu, corroborando com os resultados obtidos na Tabela 22. Constatou-se o aumento dos poros e do índice de vazios e também a diminuição de fissuras com o aumento do teor de borracha, evidenciado pelo aumento da tenacidade, analisado anteriormente, mudando o comportamento de ruptura frágil para dúctil.

Já para os elementos químicos das matrizes obtidas por EDS foi possível a comparação com os resultados obtidos no DRX, sendo apresentados os mesmos elementos das matrizes nos dois ensaios. Além disso, foi observado que mesmo os experimentos apresentando diferentes idades de cura, diferentes teores de borracha e diferentes quantidades de borracha graúda e miúda, a composição de sua matriz não apresentou diferenças significativas.

4.6 Otimização da argamassa geopolimérica com borracha

Analizando-se as superfícies de respostas e os experimentos do planejamento composto central (Tabela 22) e comparando com os resultados obtidos da argamassa geopolimérica de referência no mesmo dia de cura (Tabela 18 e Tabela 19), foi obtido a argamassa geopolimérica com borracha ótima.

Para esta escolha, procurou-se a maior substituição de areia por borracha (x_1) em menor tempo de cura (x_3) obter a maior resistência à compressão, módulo de ruptura, para resistir a maiores tensões de compressão e de tração. Maior módulo de elasticidade e tenacidade, para absorver maiores quantidades de energia tanto no comportamento elástico quanto no plástico. Menor absorção de água e índice de vazios, para diminuir a entrada de patógenos, aumentando a sua durabilidade. Menor massa específica, para diminuir o peso do material diminuindo sua carga na estrutura.

Assim sendo, foi escolhido o experimento E12, sendo utilizando 10,50% de substituição por borracha (x_1) com 100% de borracha graúda (x_2) em 14,50 dias de cura (x_3). Os dados referentes a E12, a argamassa de referência (aos 14 dias de cura) e a porcentagem da variação entre os resultados, estão apresentados na Tabela 23, sendo a variação negativa em vermelho e a positiva em verde.

Tabela 23 – Resultados da argamassa de referência, do experimento E12 e a porcentagem da variação dos resultados.

14 dias de cura	R.C. (MPa)	A.A. (%)	I.V. (%)	M.E. (g/cm³)	M.O.R. (MPa)	M.O.E. (MPa)	T (kJ/m²)
Arg. Ref.	18,47	11,89	22,27	1,873	2,74	604,19	0,17
E12	14,70	10,44	19,21	1,840	3,15	613,24	0,33
% Var.	-20,41%	-12,18%	-13,73%	-1,76%	15,08%	1,50%	95,76%

Obs.: R.C. (resistência à compressão); A.A. (absorção de água); I.V. (índice de vazios); M.E. (massa específica); M.O.R. (módulo de ruptura); M.O.E. (módulo de elasticidade); T (tenacidade); Arg. Ref. (argamassa de referência); % Var. (porcentagem de variação entre os resultados); % Var. negativa em vermelho; % Var. positiva em verde.

Fonte: O Autor.

O experimento E12 pode ser escolhido como a melhor argamassa, porque apresenta todas as variações desejadas, com exceção apenas da resistência à compressão que diminuiu. Ao comparar seus resultados com a argamassa de referência com o mesmo tempo de cura (14 dias), observou-se desprezível variação de massa específica (-1,76%) e módulo de elasticidade (+1,50%). Apresentou variação significativa para absorção de água (-12,18%), índice de vazios (-13,73%) e módulo de ruptura (+15,08%). Como observado nas análises anteriores, a maior porcentagem de resíduo de borracha graúda na composição total do resíduo de borracha aplicado, reduziu a porosidade e fissuração dos compósitos. Isto resultou em uma matriz mais densa e bem aderida ao resíduo, que atuou como reforço, o que explica os bons resultados obtidos para absorção de água, índice de vazios, módulo de ruptura e tenacidade do compósito do experimento E12.

Além disso, foi observado para resistência à compressão variação de -20,41%, aqui é importante lembrar que 10,50% de areia, em volume, foi substituído por borracha (x_1), sendo uma variação aceitável, analisando esta e todas as outras variações que foram desejáveis. Por fim, apresentou grande variação de tenacidade (+95,76%), sendo quase o dobro da tenacidade da argamassa de referência.

5 CONCLUSÕES

A determinação de parâmetros prévios definidos pelo estudo da literatura, aliada ao planejamento composto central (PCC) e a metodologia de superfície de resposta, mostrou-se apropriada para avaliação e análise das propriedades estudadas. Consequentemente, tornou-se possível a otimização dos resultados, mostrando a influência das variáveis independentes nas variáveis de resposta com menor número de experimentos, reduzindo custo, matéria-prima e tempo. Além disso, o planejamento composto central associado à análise de regressão possibilitou um alto nível de confiança estatística (90%).

A substituição de areia por resíduo de borracha de pneu (x_1) na argamassa geopolimérica produziu a redução da resistência à compressão e do módulo de ruptura, o aumento da absorção de água e o índice de vazios, a redução da massa específica e o aumento da tenacidade, podendo mudar o comportamento de ruptura de frágil para dúctil. Além disso, seu aumento apresentou pouca influência no módulo de elasticidade.

Com o aumento do teor de borracha graúda na composição do resíduo (x_2), ocorreu a redução da absorção de água e do índice de vazios, o aumento do módulo de elasticidade, da tenacidade e da massa específica. Contudo, seu aumento apresentou pouca influência na resistência à compressão e módulo de ruptura.

Já o aumento do tempo de cura (x_3), aumentou resistência à compressão, massa específica, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade até aos 14 dias. Além do mais, com o aumento do tempo de cura (x_3) foi observado o aumento da absorção de água, do índice de vazios, podendo diminuir em ambas variáveis de resposta se borracha graúda (x_2) for 100% ou próximo desse valor.

Ao otimizar o resultado das variáveis dependentes de acordo com as combinações das variáveis independentes, nas condições estudadas, obteve-se o experimento E12 como melhor argamassa geopolimérica com borracha. No experimento E12 substituiu-se 10,50% de areia por borracha de pneu (x_1) com 100% de borracha graúda (x_2) e 14,50 dias de cura (x_3). Ao comparar seus resultados com os da argamassa de referência (aos 14 dias de cura), não houve variação significativa no módulo de elasticidade e massa específica, mas observou-se redução de 20,41% na resistência à compressão, 12,18% na absorção de água, 13,73% no índice de vazios e aumento de 15,08% no módulo de ruptura e de 95,76% na tenacidade.

Analisando as micrografias obtidas por MEV nos 18 experimentos realizados, visualizou-se a influência da inserção dos resíduos graúdos e miúdos de borracha de pneu na argamassa

geopolimérica. Ao aumentar a porcentagem de borracha miúda, resultou em aumento da quantidade de poros e do índice de vazios. Ao aumentar o teor de substituição por borracha houve diminuição de fissuras e o aumento da tenacidade, sendo potencializada com a utilização de borracha graúda aos 14 dias de cura, podendo mudar o comportamento de ruptura de frágil para dúctil.

Ao analisar os difratogramas obtidos por DRX dos 18 experimentos, não foram observadas as fases amorfas, representadas por halos. Isso provavelmente ocorreu, por causa da utilização do metacaúlim que apresentou muitas fases cristalinas e que também, não foi observado halos que são característicos de fases amorfas. Essas fases cristalinas apresentam dificuldade de dissolução, participando de forma não significativa da reação de geopolimerização, dificultando a identificação de halos amorfos no geopolímero. Outra explicação para o não aparecimento dos halos amorfos foi que a aparição do halo amorfo pode ser ofuscada devido ao alto pico do quartzo, presente na matéria prima e na matriz geopolimérica.

Comparando os elementos químicos das matrizes obtidos por EDS com os resultados obtidos por DRX, confirmaram-se os principais elementos químicos na matriz sendo O (oxigênio), Si (silício), Na (sódio) e Al (alumínio), apresentados na ordem de maior para menor concentração. Além disso, foi observado que mesmo os experimentos apresentando diferentes idades de cura, diferentes teores de borracha e diferentes teores de resíduo de borracha graúda e miúda, a composição da matriz não apresentou diferenças significativas.

Por fim, foi possível a utilização de resíduos de borracha de pneu como constituintes das misturas geopoliméricas mantendo desempenho adequado para algumas utilizações. Quando o percentual de substituição de areia por borracha de pneu variou de 10,50 até 20%, obteve-se máxima redução de resistência à compressão de 41,94% no experimento E7 quando comparado com a argamassa de referência. Nestes casos com grande redução de propriedades mecânicas, a argamassa geopolimérica com borracha de pneu pode ser utilizada quando a resistência à compressão não for a principal propriedade exigida, como material de revestimento, por exemplo. Porém, quando a porcentagem de substituição de areia por borracha de pneu variou de 1 a 3,78%, de acordo com o planejamento composto central, obteve-se pequena redução da resistência à compressão (no máximo 10,40% em E9) e até pequeno aumento de resistência à compressão em E2 (8,15%) e em E4 (2,86%), quando comparados com a argamassa de referência. Nestes casos com pequena redução e até ganho de resistência mecânica, pode-se utilizar a argamassa geopolimérica com borracha de pneu em aplicações em

que a resistência à compressão é propriedade importante, como nos concretos ou para fabricação de elementos pré-moldados para a Construção Civil. Além disso, a inserção de borracha de pneu, de forma geral, pode contribuir com algumas características desejadas, como aumento de tenacidade dos compósitos, destacando ainda o uso de um resíduo com grande volume produzido e bastante impacto no meio ambiente, em substituição a um recurso natural não renovável.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2020**. São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://abrelp.org.br/panorama/>>. Acesso em: 20 outubro 2021.

ACCETTI, K. M.; PINHEIRO, I. M. **Tipos de Fibras e Propriedades do Concreto com Fibras**. In: 42º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, Fortaleza/CE, 2000.

AKASAKI, J. L.; SERNA ROS, P. REYES, B. TRIGO, A. P. M. Avaliação da resistência à flexão do concreto com borracha de pneu com relação ao concreto convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 45, 2003, Vitória. **Anais...** Vitória: Arte Interativa, 2003. CD-ROM.

ALANAZI, H.; YANG, M.; ZHANG, D.; GAO, Z. J. Bond strength of PCC pavement repairs using metakaolin-based geopolymers mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 75-82, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.009>

ALBUQUERQUE, A. C.; ANDRADE, M. A. S.; ANDRADE, W. P.; SILVA, O. C.; MARTINS, W. **Adição da borracha de pneu ao concreto compactado com rolo**. In: 46º Congresso Brasileiro do Concreto. Florianópolis, 2004, p. 87-100. IBRACON (em CD-ROM).

ALSHAAER, M.; MALLOUH, S.A.; KAFAWEIN, J.; FAHMY, T.; KALLEL, A.; ROCHA, F. Fabrication, microstructural and mechanical characterization of Luffa Cylindrical Fibre-Reinforced geopolymers composite. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 125-133, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.030>

ALVES, Camila dos Reis. **Avaliação do comportamento higrotérmico de concretos produzidos com resíduos de borracha de pneu e poliestireno expandido para aplicação em paredes de concreto**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2020.

ALVES, L. C. S.; FERREIRA, R. A. R.; MACHADO, L. B.; MOTTA, L. A. C. Optimization of metakaolin-based geopolymers reinforced with sisal fibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111551, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111551>

ALVES, Lorayne Cristina da Silva. **Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibras de sisal**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2018.

ALY, A. M.; EL-FEKY, M. S.; KOHAIL, M.; NASR, E. S. A. Performance of geopolymers concrete containing recycled rubber. **Construction and Building Materials**, v. 207, p. 136-144, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.121>

AMBROSIO, D. F.; BENEDUCE, F. Reciclagem de borracha de pneu em forno elétrico a arco. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 16, n. 3, p. 397-401, 2019. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191858>

ANDERSON, D. R.; SWEENEY, D. J.; WILLIAMS, T. A. Estatística aplicada à administração e economia. 2^a edição. Pág 498. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2011.

ANDRADE, Robson; ORNELAS, Jackson; BRANDÃO, Weliton. Situação atual do sisal na Bahia e suas novas possibilidades de utilização e aproveitamento. **Comunicação SEAGRI**, p. 14-19, 2012.

ÂNGULO, S. C.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V. M. **Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem de Resíduos na Construção Civil**. In: IV SEMINÁRIO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A CONSTRUÇÃO CIVIL – MATERIAIS RECICLÁVEIS E SUAS APLICAÇÕES, São Paulo/SP, 2001. Disponível em <www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf> acessado no dia 12/09/2019.

ARUNKUMAR, K.; MUTHUKANNAN, M.; GANESH, A. C. Mitigation of waste rubber tire and waste wood ash by the production of rubberized low calcium waste wood ash based geopolymmer concrete and influence of waste rubber fibre in setting properties and mechanical behavior. **Environmental Research**, v. 194, p. 110661, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110661>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15575-1**: Edificações habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 9778**: Argamassas e concretos endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS - ANIP. **Vendas totais de 2021**. Disponível em: <<http://www.anip.org.br>> Acessado em: 22 de outubro de 2021.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS – ANIP. São Paulo: Anip, 2019. Disponível em: <<http://www.anip.org.br/institucional/>>. Acesso em: 22 de agosto de 2019.

ASTM (American Society of Testing and Material): Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens, C39/C39 M-15a. ASTM International, West Conshohocken (2015).

ASTM (American Society of Testing and Material): Standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers, C1557. ASTM International, West Conshohocken (2013).

ASTM C-1275. Standard Test Method for Monotonic Tensile Behavior of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics with Solid Rectangular Cross-Section Test Specimens at Ambient Temperature. In: **American Society for Testing and Materials**. Pennsylvania: West Conshohocken, 2000.

ASTM C348 1998 “Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars ASTM C348” *Annu. B. ASTM Stand.* 4 2–7

ASTM C349 1998 “Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)” *Annu. B. ASTM Stand.* 4–6

ASTM-American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Monotonic Compressive Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM C1424-10, 2015.

ASTM-American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Flexural Properties of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramic Composites, ASTM C1341-13, 2013.

ATIŞ, C. D.; GÖRÜR, E. B.; KARAHAN, O. K. A. N.; BILIM, C.; İLKENTAPAR, S. E. R. H. A. N.; LUGA, E. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. **Construction and building materials**, v. 96, p. 673-678, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.089>

AZMI, A. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; GHAZALI, C. M. R.; SANDU, A. V.; HUSSIN, K. Effect Of Crumb Rubber On Compressive Strength Of Fly Ash Based Geopolymer Concrete. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, p. 01063, 2016.

<https://doi.org/10.1051/matecconf/20167801063>

AZMI, A. A.; ADULLAH, M. M. A. B.; GHAZALI, C. M. R.; AHMAD, R.; MUSA, L.; ROU, L. S. The Effect of Different Crumb Rubber Loading on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012079, 2019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/551/1/012079>

BAALBAKI, O., **Use of recycled waste paper in concrete hollow blocks**, In: Proceedings of the 9th Arab Structural Engineering Conference, November 29-December 1, Abu Dhabi, UAE, pp. 1173-1180. ISBN: 9948-02-099-5, 2003.

BARSOUM, M. W.; GANGULY, A.; HUG, G. Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3788-3796, 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01308.x>

BAUER, R. J. F.; TOKUDOME, S.; GADRET, A. D. **Estudo de concreto com pneu moído.** Anais de Congresso, 43º Congresso Brasileiro do Concreto. Foz do Iguaçu, 2001.

BIGNOZZI, M. C.; SANDROLINI, F. Tyre rubber waste recycling in self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 36, n. 4, p. 735-739, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.011>

BOAVENTURA, M. C. **Avaliação da resistência à compressão de concretos produzidos com resíduos de pneus.** Feira de Santana, 2011.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T. M. D. F.; FOUREAUX, A. F. S.; PACHECO, L. S. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014. <https://doi.org/10.1590/S1678-86212014000200011>

BOUCHONNEAU, N.; CARVALHO, A. R.; MACÊDO, A. R. L.; VIANA, L. U.; NASCIMENTO, A. P.; DUARTE, J. B. F.; MACÊDO, A. R. M. Análise da absorção de água em dois polímeros expandidos: desenvolvimento do módulo de flutuabilidade de um mini-robô submarino. **Polímeros**, v. 20, nº 3, p. 181-187, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000032>

BOUGUERMOUH, K.; BOUZIDI, N.; MAHTOUT, L.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 463, p. 128-137, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 258/99, de 26 de agosto de 1999** - In: Resoluções, 1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acessado em: 22 de agosto de 2019.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 416/09, de 30 de setembro de 2009** - In: Resoluções, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acessado em: 22 de agosto de 2019.

BRASIL. Lei 12.305, 2 de ago. 2010. **Dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/lei/l12305.htm Acesso em: 10 de julho de 2019;

BRAVO, R. S. **Análise de blocos de concreto com resíduo de borracha de pneu e metacaulim.** Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira, 2014.

BRUNAUER, S. and COPELAND, L. E., **The Chemistry of Concrete**, Scientific American, Vol. 210, Nº. 4, pp. 80-93, April 1964. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0464-80>

CAPRARO, D. F. A.; CAPRARO, A. P. B.; ARGENTA, M. A.; MEDEIROS, M. H. F. Experimental and numerical evaluation of mortar specimens shape and size influence on compression tests. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 12, n. 2, p. 429-444, 2019. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952019000200013>

CAVALCANTI, D. K. C. Políticas para a reciclagem de resíduos da construção civil. **Cadernos Técnicos do AUT**, n. 3, 2004. Disponível em: <http://www.usp.r/fau/public>. Acesso em: 10 julho de 2019.

CHEN, L.; WANG, Z.; WANG, Y.; FENG, J. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymers. **Materials**, v. 9, n. 9, p. 767, 2016. <https://doi.org/10.3390/ma9090767>

CHOQUETTE, M.; BERUBE, M. A.; LOCAT, J. Behavior of common rock-forming minerals in a strongly basic NaOH solution. **The Canadian Mineralogist**, v. 29, n. 1, p. 163-173, 1991.

CHOUDHARY, S.; CHAUDHARY, S.; JAIN, A.; GUPTA, R. Assessment of effect of rubber tyre fiber on functionally graded concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1496-1502, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.830>

COSTA, H. M. da; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. **Aspectos históricos da vulcanização**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Associação Brasileira de Polímeros, vol. 13, núm. 2, abril-junho, pp. 125-129, Brasil, São Paulo, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000200011>

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and 1 Potential Breakthroughs, **Geopolymer 2002 Conference**, Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer: Chemistry & Applications. 5^a Edição. **França: Institut Géopolymère**, 2020.

DAVIDOVITS, J. X-ray analysis and X-ray diffraction of casing stones from the pyramids of Egypt, and the limestone of the associated quarries. In: **Science in Egyptology Symposia**. p. 511-520. 1984.

DAVIDOVITS, J.; COMRIE, D. C.; PATERSON, J. H.; RITCEY, D. J. Geopolymeric concretes for environmental protection. **Concrete International**, v. 12, n. 7, p. 30-40, 1990.

DAVIDOVITS, Joseph. (1972) Procédé de fabrication de panneaux agglomérés et panneaux résultant de l'application de ce procédé, **French Patent Application FR 72.38746** (FR 2,204,999) and **FR 73.35979** (FR 2,246,382); **US Patent 3,950,470**, Process for the fabrication of sintered panels and panels resulting from the application of this process, 13 abr. 1976.

DAVIDOVITS, Joseph. (1979) Polymère Minéral, **French Patent Application FR 79.22041** (FR 2,464,227) and **FR 80.18970** (FR 2,489,290); **US Patent 4,349,386**, Mineral polymers and methods of making them. 14 set. 1982.

DAVIDOVITS, Joseph. Ancient and modern concretes: What is the real difference?. **Concrete International**, v. 9, n. 12, p. 23-28, 1987.

DAVIDOVITS, Joseph. Are modern cements better than ancient cements?. **Structural Survey**, 1988. <https://doi.org/10.1108/eb006279>

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: **Proceedings of the world congress Geopolymer**. Saint Quentin, France, 2005. p. 9-15.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis and calorimetry**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.
<https://doi.org/10.1007/BF01912193>

DAVIDOVITS, Joseph. Solid-phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of alumino-silicate polymers: Na-poly (sialate) or Na-PS and characteristics. In: **Proceedings of the IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Stockholm, Sweden**. 1976.

DAVIDOVITS, Joseph. Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. **Society of Plastics Engineers, Inc. Pactec**, v. 79, p. 151-154, 1979.

DAVIDOVITS, Joseph. **They built the Pyramids**. Geopolymer Institute, 2008.

DAVIDOVITS, Joseph; CORDI, S. A. Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. **Spe Pactec**, v. 79, p. 151-154, 1979.

DAVIDOVITS, Joseph; HUAMAN, Luis; DAVIDOVITS, Ralph. Ancient geopolymers in south-American monument. SEM and petrographic evidence. **Materials Letters**, v. 235, p. 120-124, 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.033>

DAVIDOVITS, Joseph; HUAMAN, Luis; DAVIDOVITS, Ralph. Ancient organo-mineral geopolymers in South-American Monuments: Organic matter in andesite stone. SEM and petrographic evidence. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7385-7389, 2019b.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.024>

DAVIDOVITS, Joseph; LEGRAND, Jean Jacques. (1974) **French Patent FR 2,324,427** filed Jan. 11, 1974; see also **United Kingdom Patent UK 1.481.479** (1977), filed Jan. 9, 1975; **German Patent DE 25 00 151** (1979), filed Jan. 3, 1975; **US Patent 4,028,454** Process for agglomerating compressible mineral substances under the form of powder, particles or fibres. (1977), filed Dec. 31, 1974;

DAVIDOVITS, Joseph; MORRIS, Margie. **The pyramids: An enigma solved**. 1988.

DAVIDOVITS, Joseph; MORRIS, Margie. **Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones**. Institut Géopolymère, 2009.

DEMORTIER, Guy. PIXE, PIGE and NMR study of the masonry of the pyramid of Cheops at Giza. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam**

Interactions with Materials and Atoms, v. 226, n. 1-2, p. 98-109, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.02.024>

DHIR, R., PAINE, K. and MORONEY, R. **Recycling of used tyres in concrete.** Concrete, London, v.37, No.9, p.47-48, 2003.

DI MUNDO, R.; PETRELLA, A.; NOTARNICOLA, M. Surface and bulk hydrophobic cement composites by tyre rubber addition. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 176-184, 2018.

DI MUNDO, R.; SEARA-PAZ, S.; GONZALEZ-FONTEBOA, B.; NOTARNICOLA, M. Masonry and render mortars with tyre rubber as aggregate: Fresh state rheology and hardened state performances. **Construction and Building Materials**, v. 245, p. 118359, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118359>

DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA. Especificações: hidróxido de sódio. Uberlândia, 2020.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. 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. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>

ECHIMENTO, L. **Pneus usados rendem lucros.** Jornal O Estado de São Paulo de 17 de abr. 2001.

EL-DIADAMONY, H.; AMER, A. A.; SOKKARY, T. M.; EL-HOSENY, S. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **HBRC journal**, v. 14, n. 2, p. 150-158, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>

ELDIN, N. N.; SENOUCE, A. B. Observations on rubberized concrete behavior. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 15, nº1, p. 74-84, 1993. <https://doi.org/10.1520/CCA10590J>

EN, B. S. 12390-3: 2009. **Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens.** British Standards Institution, London, 2009.

EN, B. S. 12390-5: 2009. **Testing hardened concrete. Flexural strength of test specimens.** British Standards Institution, London, 2009.

EN, T. S. 196-1. Methods of testing cement—Part 1: Determination of strength. **European Committee for standardization**, v. 26, 2005.

FATTUHI, N. L.; CLARK, L. A. Cement-based materials containing shredded scrap truck tire rubber. **Construction and Building Materials**, v. 10, p.229-236, 1996. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(96\)00004-9](https://doi.org/10.1016/0950-0618(96)00004-9)

FAZZAN, J. V. **Comportamento estrutural de lajes pré-moldadas treliçadas com adição de resíduos de borracha de pneu.** Dissertação (Mestrado) Faculade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2011.

FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; NIRSCHL, G. C. **Estudo da viabilidade de produção de blocos estruturais de concreto com adição de resíduos de borracha.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 44, 2002, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: Arte Interativa, 2002. CD-ROM

FIORITI, C. F.; INO, A.; AKASAKI, J. L. Análise experimental de blocos intertravados de concreto com adição de resíduos do processo de recauchutagem de pneus. **Acta Scientiarum – Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 237-244, 2010. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i3.6013>

FLINT, E. P.; CLARKE, W. F.; NEWMAN, E. S.; SHARTSIS, L.; BISHOP, D. L.; WELLS L. S. Extraction of alumina from clays and high-silica bauxites. **Journal of research of the National Bureau of Standards**, v. 36, p. 63-106, 1946. <https://doi.org/10.6028/jres.036.035>

FRANÇA, V. H.; BARBOSA, M. P.; AKASAKI, J. L.; SALLES, F. M. **Analysis of the Adherence Steel-concrete With Incorporation of Residues of Tires**, 2005. Disponível em: www.infohab.org.br acessado em 17/09/19.

GALVÃO, J. C. A. **Uso de materiais poliméricos reciclados em estruturas de concreto para superfícies hidráulicas.** Curitiba, 2010. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

GANDOMAN, Marjan; KOKABI, Mehrdad. Sound barrier properties of sustainable waste rubber/geopolymer concretes. **Iranian Polymer Journal**, v. 24, n. 2, p. 105-112, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0304-1>

GANESAN, N.; RAJ, J. B.; SHASHIKALA, A. P. Flexural fatigue behavior of self compacting rubberized concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 7-14, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.077>

GAO, K.; LIN, K. L.; WANG, D.; HWANG, C. L.; SHIU, H. S.; CHANG, Y. M.; CHENG, T. W. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. **Construction and building materials**, v. 53, p. 503-510, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>

GLASBY, T.; DAY, J.; GENRICH, R.; ALDRED, J. EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport Concrete 2015. **27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in Conjunction With the 69th RILEM Week.** Melbourne, Austrália, p. 1051-1059, 2015.

GRANATO, D.; ARES, G. **Mathematical and statistical methods in food science and technology.** John Wiley & Sons, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118434635>

GRANATO, D.; RIBEIRO, J. C. B.; CASTRO, I. A.; MASSON, M. L. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 121, n. 3, p. 899-906, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.014>

GRANZOTTO, L.; SOUZA, R. A. D. **Mechanical properties of structural concrete with partial replacement of fine aggregate by tire rubber**. Acta Scientiarum - Technology, Maringá, v. 35, p. 39-44, 2013. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.11283>

GREGORI, A.; CASTORO, C.; MARANO, G. C.; GRECO, R. Strength Reduction Factor of Concrete with Recycled Rubber Aggregates from Tires. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 8, p. 04019146, 2019. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002783](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002783)

GÜNEYİSİ, E.; GESOĞLU, M.; ÖZTURAN, T. **Properties of rubberized concretes containing silica fume**. Cement and Concrete Research, v.34, p. 2309–2317, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.005>

GUPTA, T.; CHAUDHARY, S.; SHARMA, R. K. Assessment of mechanical and durability properties of concrete containing waste rubber tire as fine aggregate. **Construction and building Materials**, v. 73, p. 562-574, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.102>

GUPTA, T.; CHAUDHARY, S.; SHARMA, R. K. Mechanical and durability properties of waste rubber fiber concrete with and without silica fume. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 702-711, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.081>

HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H.; AL BAKRI, A. M. M.; BNHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C. M.; LIEW, Y. M. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 912-922, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>

HELENE, P. R do L.; MEDEIROS, M. H. F. Estudo da influência do metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento portland. **Relatório Técnico. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, São Paulo. Dezembro de 2003.

HERNÁNDEZ-OLIVARES, F.; BARLUENGA, G. Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p.109–117, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00253-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00253-9)

HERNÁNDEZ-OLIVARES, F.; BARLUENGA, G.; BOLLATI, M.; WITOSZEK, B. Static and dynamic behavior of recycled tire rubber-filled concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.1587–1596, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00833-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00833-5)

HOWELL, Peter A. **Process for synthetic zeolite A**. U.S. Patent n. 3,114,603, 17 dez. 1963.

HUYNH, H.; RAGHAVAN, D. Durability of Simulated Shredded Rubber Tire in Highly Alkaline Environments. **Advn Cem Bas Mat**, v.6 p.138-143, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)90021-3](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)90021-3)

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Ministério do Meio Ambiente. **Relatório de Pneumáticos 2018 – Resolução Conama nº 416/09.** Disponível em:

<https://www.ibama.gov.br/phocadownload/pneus/relatoriopneumaticos/ibama-relatorio-pneumaticos-2018_atualizado_em_novembro_2018.pdf>. Acessado em: 22 de agosto de 2019.

IMBABI, M. S.; CARRIGAN, C.; MCKENNA, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 1, n. 2, p. 194-216, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2013.05.001>

ISMAIL, M.; YUSUF, T. O.; NORUZMAN, A. H.; HASSAN, I. O. Early strength characteristics of palm oil fuel ash and metakaolin blended geopolymers mortar. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, p. 1045-1048, 2013.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1045>

JATMA. The Japan Automobile Tyre Manufacturers Association. **Tire industry of Japan 2019**. Tóquio, 2019.

JOGLEKAR, A. M.; MAY, A. T. Product excellence through design of experiments. **Cereal foods world**, v. 32, n. 12, p. 857-&, 1987.

JOHN, V. M. **Reciclagem de Resíduos na Construção Civil: Contribuição à Metodologia de Pesquisa**. Tese de doutorado (livre docência). Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 102 p, 2000.

KHALOO, Ali R.; DEHESTANI, M.; RAHMATABADI, P. Mechanical properties of concrete containing a high volume of tire-rubber particles. **Waste management**, v. 28, n. 12, p. 2472-2482, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.015>

KHATIB, Z. K.; BAYOMY, F. M. Rubberized Portland Cement Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, p.206-213, 1999. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0891-1561\(1999\)11:3\(206\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0891-1561(1999)11:3(206))

KIM, Daeik; LAI, Hsuan-Tin; CHILINGAR, George V.; YEN, Teh Fu. Geopolymer formation and its unique properties. **Environmental geology**, v. 51, n. 1, p. 103-111, 2006.
<https://doi.org/10.1007/s00254-006-0308-z>

KIM, Daeik; PETRISOR, Ioana G.; YEN, Teh Fu. Geopolymerization of biopolymers: a preliminary inquiry. **Carbohydrate polymers**, v. 56, n. 2, p. 213-217, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.02.006>

KORNIEJENKO, K.; FRACZEK, E.; PYTLAC, E.; ADAMSKI, M. Mechanical properties of geopolymers composites reinforced with natural fibers. **Procedia Engineering**, v. 151, p. 388-393, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.395>

KOTWAL, A. R.; KIM, Y. J.; HU, J.; SRIRAMAN, V. Characterization and early age physical properties of ambient cured geopolymers based on class C fly ash. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 9, n. 1, p. 35-43, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s40069-014-0085-0>

KPMG International Cooperative, **O Estado Futuro 2030: As megatendências globais que moldam os governos**, Nº 130685, Suíça, Novembro de 2013.

KRAEMER, M. E. P. **Passivo Ambiental**. AMDA, 2003. Disponível em: <<http://www.amda.org.br>>. Acesso em: 22 de agosto de 2019.

KUMAR, M. L.; REVATHI, V. Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar—A feasibility study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 1-5, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.149>

LANGTON, Christine A.; ROY, Della M. Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement based building materials. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 26, 1984. <https://doi.org/10.1557/PROC-26-543>

LEE, Kin-Man. Lightly cemented scrap tire chips as LGM for construction of earth structures. **Proc., MaSTEC 2004, Materials Division of the Hong Kong Institute of Engineers**, p. 1-17, 2003.

LIMA, A. J. M., **Utilização de resíduo de Pinus spp e materiais cimentícios alternativos na produção de blocos para alvenaria estrutural**, Tese de Doutorado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

LIMA, I. S.; ROCHA, F. S.; FERREIRA, J. B. **Um Estudo da Argamassa de Cimento com Adição de Fibras de Borracha Vulcanizada Para a Construção Civil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 42, 2000, Fortaleza. Anais... Fortaleza: Arte Interativa, 2000. CD-ROM

LUHAR, Salmabanu; CHAUDHARY, Sandeep; DAVE, Urmil. Effect of different parameters on the compressive strength of rubberized geopolymer concrete. **Multi-disciplinary Sustainable Engineering: Current and Future Trends**, 2016.

<https://doi.org/10.1201/b20013-13>

LUHAR, Salmabanu; CHAUDHARY, Sandeep; LUHAR, Ismail. Development of rubberized geopolymer concrete: Strength and durability studies. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 740-753, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.185>

LUHAR, Salmabanu; CHAUDHARY, Sandeep; LUHAR, Ismail. Thermal resistance of fly ash based rubberized geopolymer concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 19, p. 420-428, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.05.025>

LUND, Peter. Impacts of EU carbon emission trade directive on energy-intensive industries—Indicative micro-economic analyses. **Ecological Economics**, v. 63, n. 4, p. 799-806, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2007.02.002>

MACHADO, P. J. C.; FERREIRA, R. A. R.; MOTTA, L. A. C. Study of the effect of silica fume and latex dosages in cementitious composites reinforced with cellulose fibers. **Journal of Building Engineering**, v. 31, p. 101442, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101442>

MALINOWSKI, Roman. **Durable ancient mortars and concretes**. Chalmers Tekniska Högskola, Avdelningen för Byggnadsmaterial, 1982.

MARTINS, I. R. F. **Concreto de Alto Desempenho com Adição de Resíduos de Borracha de Pneu**. Dissertação de mestrado (vinculada ao programa de pós-graduação em engenharia civil da Universidade Estadual Paulista), Ilha solteira/SP, 2005.

MARTINS, I. R. F.; AKASAKI, J. L. **Avaliação da Adição de Fibras de Borracha de Pneus no Comportamento do CAD**. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, Recife/PE, 2005.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, 674 p. Ed. IBRACON, 2008.

MEHTA, P.K. **Reducing the environmental impact of concrete**. Concrete can be durable and environmentally friendly. Concrete international, p.61-66, 2001.

MENEQUINI, E. C. A. **Comportamento de argamassas com o emprego de pó de borracha**. 114 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MOHAMMED, B. S.; LIEW, M. S.; ALALOUL, W. S.; AL-FAKIH, A.; IBRAHIM, W.; ADAMU, M. Development of rubberized geopolymmer interlocking bricks. **Case studies in construction materials**, v. 8, p. 401-408, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.03.007>

MOROSINI, F. **A guerra dos pneus**. In: Seminário de inauguração da casoteca latino-americana de direito e política pública. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 2006. Cap. 1. p. 66-90. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/257836347_A_Guerra_dos_Pneus_> Acesso em: 22 de agosto de 2019

MOTTA, F. G. **A cadeia de destinação dos pneus inservíveis - o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico**. Ambiente & Sociedade, vol. XI, núm. 1, janeiro-junho, 2008, pp. 167-184. Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade. Campinas, Brasil, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1414-753X2008000100012>

MOTTA, L. A. C.; AGOPYAN, V. **Caracterização de fibras curtas empregadas na construção civil**, Boletim técnico da escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.

MUCSI, Gábor; SZENCZI, Ágnes; NAGY, Sándor. Fiber reinforced geopolymers from synergistic utilization of fly ash and waste tire. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 429-440, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.018>

NETO, Wilson Pires Flauzino. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, 2012.

NOHARA, J. J.; ACEVEDO, C. R.; PIRES, B. C. C; CORSINO, R. M. **GS-40 - resíduos sólidos: passivo ambiental e reciclagem de pneus.** 2006. THESIS, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 21-57, 2005.

NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245-255, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.003>

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity. **Journal of cleaner production**, v. 119, p. 99-107, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.083>

ONU - Organização das Nações Unidas, **Perspectivas da População Mundial: Revisão de 2017**. Departamento dos Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas, DESA. 2017. <https://population.un.org/wpp/>

OSSOLA, G.; WOJCIK, A. UV modification of tire rubber for use in cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 34-41, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.04.004>

OZTURK, D.; DAGDAS, E.; FIL, B. A.; BASHIR, M. J. Central composite modeling for electrochemical degradation of paint manufacturing plant wastewater: One-step/two-response optimization. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101264, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101264>

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)

PAMUKCU, S.; AKBULUT, S. Thermoelastic enhancement of damping of sand using synthetic ground rubber. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 132, n. 4, p. 501-510, 2006. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2006\)132:4\(501\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:4(501))

PARK, Y.; ABOLMAALI, A.; KIM, Y. H.; GHAHREMANNEJAD, M. Compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete with crumb rubber partially replacing sand. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 43-51, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.001>

PELISSER, F.; BARCELOS, A.; SANTOS, D.; PETERSON, M.; BERNARDIN, A. M. Lightweight concrete production with low Portland cement consumption. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 23, p. 68-74, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.010>

PELISSER, F.; GUERRINO, E. L.; MENGER, M.; MICHEL, M. D.; LABRINCHA, J. A. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081>

PELISSER, F.; ZAVARISE, N.; LONGO, T. A.; BERNARDIN, A. M. Concrete made with recycled tire rubber: effect of alkaline activation and silica fume addition. **Journal of cleaner production**, v. 19, n. 6-7, p. 757-763, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.11.014>

PINTO, C. A.; JOSÉ, C. L. V.; VIANNA, M. M. G. R.; KOZIEVITCH, V. F. J.; HAMASSAKI, L. T.; WIEBECK, H. BÜCHLER, P. M.; VELENZUELA DIAZ, F. R. Study of the mechanical performance opf composites of rubber powder and cement. **Materials Science Forum**. v. 416-418, pp. 720-724, 2003. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.416-418.720>

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, p. 40-48, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**. v. 47, n. 1-2, p. 11-25, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>

QUEIROZ, Iago Camargos Cunha. **Análise das propriedades do concreto com substituição parcial do agregado miúdo por resíduo de borracha de pneus para aplicação em paredes de concreto**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) - Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Civil. Uberlândia, 2018.

RAGHAVAN, D.; HUYNH, H. Workability, mechanical properties and chemical stability of a recycled tyre rubber-filled cementitious composite. **Journal of Materials Science** 33. pp. 1745-1752, 1998. <https://doi.org/10.1023/A:1004372414475>

RANJBAR, Navid; ZHANG, Mingzhong. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103498, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103498>

RASHAD, A. M. A synopsis about the effect of basalt and natural fibers on geopolymer properties. **Natural Resources Conservation and Research**, Volume 1, 2018.

RASHAD, A. M. A brief on high-volume Class F fly ash as cement replacement—A guide for Civil Engineer. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 4, n. 2, p. 278-306, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2015.10.002>

RASHAD, A. M.; ZEEDAN, Sayeda R. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 7, p. 3098-3107, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044>

RIBEIRO, C. M. C. **Gerenciamento de pneus inservíveis:** coleta e destinação final. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário Senac, São Paulo, 2005.

RICHARDSON, A.; COVENTRY, K.; DAVE, U.; PIENAAR, J. Freeze/thaw performance of concrete using granulated rubber crumb. **Journal of green building**, v. 6, n. 1, p. 83-92, 2011. <https://doi.org/10.3992/jgb.6.1.83>

RIYAP, H. I.; BEWA, C. N.; BANENZOUÉ, C.; TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KAMSEU, E., BRIGNOZZI, M. C.; LEONELLI, C. Microstructure and mechanical, physical and structural properties of sustainable lightweight metakaolin-based geopolymer cements and mortars employing rice husk. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 7, n. 2, p. 199-212, 2019. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1606140>

ROCHA, T. S.; DIAS, D. P.; FRANÇA, F. C. C.; GUERRA, R. R. S.; OLIVEIRA, L. R. D. C. Metakaolin-based geopolymers with different alkaline activators (Na^+ and K^+). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453-461, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>

RODRIGUES, A. C.; FONTÃO, A. I.; COELHO, A.; LEAL, M.; DA SILVA, F. A. G.; WAN, Y.; DOURADO, F.; GAMA, M. Response surface statistical optimization of bacterial nanocellulose fermentation in static culture using a low-cost medium. **New biotechnology**, v. 49, p. 19-27, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2018.12.002>

RODRIGUES, J. P. C.; SANTOS, C. C. **Resistência à compressão a altas temperaturas do betão com agregados reciclados de borracha de pneu**. In: CONGRESSO IBERO LATINO AMERICANO SOBRE SEGURANÇA CONTRA INCÊNDIO, 2, 2013, Coimbra. Anais... Coimbra: CILASCI, p. 1-10, 2013.

ROSTAMI, H.; LEPORE, J.; SILVESTIM, T.; ZANDI, I. Use of recycled rubber tires in concrete. In: **Proceedings of the international conference on concrete**. London, United Kingdom: Thomas Telford Services Ltd, p. 391-399, 2000.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymers. **Construction and building materials**, v. 24, n. 7, p. 1176-1183, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>

SADHUKHAN, Bikash; MONDAL, Naba K.; CHATTORAJ, Soumya. Optimisation using central composite design (CCD) and the desirability function for sorption of methylene blue from aqueous solution onto Lemna major. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 2, n. 3, p. 145-155, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.03.005>

SAHAJWALLA, V.; ZAHARIA, M.; RAHMAN, M.; KHANNA, R.; SAHA-CHAUDHURY, N.; O'KANE, P.; DICKER, J.; SKIDMORE, C.; KNIGHTS, D. Recycling rubber tyres and waste plastics in EAF steelmaking. **Steel research international**, v. 82, n. 5, p. 566-572, 2011. <https://doi.org/10.1002/srin.201100047>

SANTANA, R. C.; FARNESE, A. C.; FORTES, M. C., ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 1, p. 8-15, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.004>

SANTANA, R. C.; SANTOS, M. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. Evaluation of the influence of process variables on flotation of phosphate. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 555-560, 2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.555>

SANTOS, Jorge Gonçalves dos. **O impacto do lixo urbano no desenvolvimento de produtos sustentáveis - caso do concreto DI: pneus inservíveis**. 2006. 205 f. Dissertação (Mestrado em Organização e gestão) - Universidade Católica de Santos, Santos, 2006.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymers mortar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 44-50, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.120>

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.006>

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**, v. 114, p. 2-26, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>

SEGRE, N.; JOEKES, I. Use of tire rubber particles as addition to cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1421-1425, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00373-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00373-2)

SELUNG, C. S.; MENEGOTTO, M. L.; MENEGOTTO, A. G. F.; PAVAN, R. C. Avaliação de blocos de concreto para alvenaria com adição de resíduos de borracha de pneus. **Holos Environment**, Rio Claro, v. 13, n. 2, p. 212-223, 2013. <https://doi.org/10.14295/holos.v13i2.6518>

SEVERO, C. G. S.; LIRA, B. S.; COSTA, D. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 106-109, 2013.

SIDDIQUE, R.; NAIK, T. R. Properties of concrete containing scrap-tire rubber—an overview. **Waste management**, v. 24, n. 6, p. 563-569, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.01.006>

SILVA, G.; KIM, S.; CASTANEDA, A.; DONAYRE, R.; NAKAMATSU, J.; AGUILAR, R.; KORNIEJENKO, K.; LACH, M.; MIKULA, J. A Comparative Study of Linen (Flax) Fibers as Reinforcement of Fly Ash and Clay Brick Powder Based Geopolymers. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012107, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/416/1/012107>

SINGH, B.; GUPTA, M.; CHAUHAN, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Lightweight Geopolymer Concrete with EPS Beads. In: **Proceedings of International council for Research and Innovation in Building and Construction–CIB World Building Congress**. 2013.

SKRIPKIŪNAS, G.; GRINYS, A.; ČERNIUS, B. Deformation properties of concrete with rubber waste additives. **Materials science [Medžiagotyra]**, v. 13, n. 3, p. 219-223, 2007.

SOUZA, F. C. T.; OLIVEIRA, P. C.; GUIMARÃES, A.; GUIMARÃES, R. C. O.; RODRIGUES JR, D.; SANTOS, A. M.; OLIVEIRA, M. J. E.; VOORWALD, H. J. C. **Microscopic analysis of mortar modified with látex and recycled tires rubber**. Proc. In XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis. V. 12, supplement C, p.147-148, setembro de 2003.

SUKONTASUKKUL, P.; CHAIKAEW, C. **Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber.** Construction and Building Materials, no prelo, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.040>

TAYLOR, M.; GIELEN, D. Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry. **Paris: International Energy Agency;** 4–5 September 2006.

TCHAKOUTÉ, Hervé Kouamo; RÜSCHER, Claus Henning. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymers cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: a comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 81-87, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.002>

TEODÓSIO, A. S. S., DIAS, S. F. L. G., SANTOS, M. C. L., **Procrastinação da política nacional de resíduos sólidos: catadores, governos e empresas na governança urbana,** Ciência e Cultura, vol.68, no.4, São Paulo, 2016. <https://doi.org/10.21800/2317-66602016000400011>

THAARRINI, J.; VENKATASUBRAMANI, R. Feasibility studies on compressive strength of ground coal ash geopolymers mortar. **Periodica Polytechnica. Civil Engineering**, v. 59, n. 3, p. 373, 2015. <https://doi.org/10.3311/PPci.7696>

THOMAS, Blessen Skariah; GUPTA, Ramesh Chandra. A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1323-1333, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.092>

TOPÇU, I. B. The properties of rubberized concretes. **Cement and Concrete Research**, vol 25, nº 2, pp. 304-310, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00014-3)

TOPÇU, I. B.; AVCULAR, N. Collision behaviours of rubberized concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 12, p. 1893-1898, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00204-4)

TORGAL, F.P.; GOMES, J.P. C., JALALI, S. Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland no contexto da economia do carbono. **Revista APEB**, mai. 2005.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Considerações sobre os produtos de hidratação em argamassas históricas. **Revista de Engenharia Civil, Universidade do Minho**, Portugal, Número 36, 2010.

TOUTANJI, H. A. The Use of Rubber Tire Particles in Concrete to Replace Mineral Aggregates. **Cement and Concrete Composites**, n.18, p.135-139, 1996. [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(95\)00010-0](https://doi.org/10.1016/0958-9465(95)00010-0)

TRINDADE, A. C. C.; BORGES, P. H. R.; SILVA, F. A. Mechanical behavior of strain-hardening geopolymers reinforced with natural and PVA fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 8, p. 753-759, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.017>

TURATSINZE, A.; BONNET, S.; GRANJU, J. L. Mechanical characterization of cement-based mortar incorporating rubber aggregates from recycled worn tyres. **Building and Environment**, 40, pp. 221-226, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.012>

TURATSINZE, A.; GARROS, M. On the modulus of elasticity and strain capacity of self compacting concrete incorporating rubber aggregates. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 52, p. 1209-1215, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.012>

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2021**; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 2021.

UNAPROSIL. **Certificado de análise: silicato de sódio em pó 2.00**. Cajamar, 2020.

VALIPOUR, Mahdi; SHEKARCHI, Mohammad; GHODS, Pouria. Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 48, p. 98-107, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.001>

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1-3, p. 63-73, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00025-6)

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

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.006>

VITAL, Marcos Henrique Figueiredo. **Aquecimento global: acordos internacionais, emissões de CO₂ e o surgimento dos mercados de carbono no mundo**. BNDES Set., Rio de Janeiro, v. 24, n. 48, p. 167-244, set. 2018.

WALLAH, S.E.; RANGAN, B.V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties**. Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, p. 107, 2006.

WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; GARCÍA, R. E.; ESTRELLA, R. M.; PATINO, C. L.; ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45-52, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>

WANG, H. W.; ZHOU, H. W.; GUI, L. L.; JI, H. W.; ZHANG, X. C. Analysis of effect of fiber orientation on Young's modulus for unidirectional fiber reinforced composites. **Composites part B: engineering**, v. 56, p. 733-739, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.020>

WANG, Y.; CHAN, C. L.; LEONG, S. H.; ZHANG, M. Engineering properties of strain hardening geopolymer composites with hybrid polyvinyl alcohol and recycled steel fibres.

Construction and Building Materials, v. 261, p. 120585, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120585>

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T.; SONG, S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 117, n. 2, p. 163-168, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.11.008>

WONGSA, A.; SATA, V.; NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; CHINDAPRASIRT, P. Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer mortar incorporating crumb rubber. **Journal of cleaner production**, v. 195, p. 1069-1080, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.003>

World Business Council for Sustainable Development (WBCSD). **The Cement Sustainability Initiative, Cement Industry Energy and CO₂ Performance: “Getting the Numbers Right”**; Volume 44, ISBN 978-3-940388-48-3; WBCSD: Geneva, Switzerland, 2009.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. WBCSD - **Cement Industry Energy and CO₂ Performance** - Getting the Numbers Right (GNR). Geneva, CSI, 2016.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. WBCSD - **Technology Roadmap** - Low-Carbon Transition in the Cement Industry. Geneva, CSI, 2017.

YAHYA, Z.; ABDULLAH, M. M. A. B.; RAMLI, S. N. H.; MINCIUNA, M. G.; RAZAK, R. A. Durability of Fly Ash Based Geopolymer Concrete Infilled with Rubber Crumb in Seawater Exposure. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2018. p. 012069. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012069>

YANG, J.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. **Rubber chemistry and technology**, v. 66, n. 2, p. 213-229, 1993. <https://doi.org/10.5254/1.3538307>

YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 284-293, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>

YILMAZ, A.; DEGIRMENCI, N. Possibility of using waste tire rubber and fly ash with Portland cement as construction materials. **Waste management**, v. 29, n. 5, p. 1541-1546, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.002>

YOUSSF, Osama; ELGAWADY, Mohamed A.; MILLS, Julie E. Static cyclic behaviour of FRP-confined crumb rubber concrete columns. **Engineering Structures**, v. 113, p. 371-387, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2016.01.033>

YUSUF, T. O.; ISMAIL, M.; USMAN, J.; NORUZMAN, A. H. Impact of blending on strength distribution of ambient cured metakaolin and palm oil fuel ash based geopolymer mortar. **Advances in Civil Engineering**, v. 2014, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/658067>

ZANOTTI, C.; BORGES, P. H.; BHUTTA, A.; BANTHIA, N. Bond strength between concrete substrate and metakaolin geopolymers repair mortar: Effect of curing regime and PVA fiber reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 307-316, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.12.014>

ZHANG, M.; EL-KORCHI, T.; ZHANG, G.; LIANG, J.; TAO, M. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**, v. 134, p. 315-325, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.058>

ZHANG, Y. J.; WANG, Y. C.; LI, S. Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 24-25, p. 6574-6580, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.06.069>

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J. L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica acta**, v. 539, p. 23-33, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>

ZHENG, Guangjian *et al.* Preparation of geopolymer precursors by sol–gel method and their characterization. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 15, p. 3991-3996, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3549-x>

ZULFIATI, R. e IDRIS, Y. Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer with Natural Fiber. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, p. 082021, 2019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1198/8/082021>