



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

CLAUDIO LUIZ POMPERMAIER

**ESTABILIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO A PARTIR DE
LIGANTE ÁLCALI-ATIVADO: COMPORTAMENTO MECÂNICO,
MICROESTRUTURA E LIXIVIAÇÃO**

ERECHIM

2024

CLAUDIO LUIZ POMPERMAIER

**ESTABILIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO A PARTIR DE
LIGANTE ÁLCALI-AATIVADO: COMPORTAMENTO MECÂNICO,
MICROESTRUTURA E LIXIVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientador(a): Dr. Eduardo Pavan Korf

Coorientador(a): Dr. Pedro D. M. Prietto

ERECHIM

2024

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Pompermaier, Claudio Luiz

Estabilização de Areia Descartada de Fundição a partir de Ligante Álcali-Ativado: Comportamento Mecânico, Microestrutura e Lixiviação / Claudio Luiz Pompermaier. -- 2024.

100 f.:il.

Orientador: Doutor Eduardo Pavan Korf

Co-orientador: Doutor Pedro Domingos Marques Prietto
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Erechim,RS, 2024.

1. Álcali-ativação. 2. Resíduos industriais e agrícolas. 3. Propriedades mecânicas. 4. Durabilidade. 5. Lixiviação. I. Korf, Eduardo Pavan, orient. II. Prietto, Pedro Domingos Marques, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

CLAUDIO LUIZ POMPERMAIER

**ESTABILIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO A PARTIR DE
LIGANTE ÁLCALI-ATIVADO: COMPORTAMENTO MECÂNICO,
MICROESTRUTURA E LIXIVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Este trabalho de conclusão foi defendido e aprovado pela banca em: 26/03/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf – UFFS
Orientador

Prof. Dr. Pedro D. M. Prietto – UPF
Coorientador

Dr^a. Suéllen Tonatto Ferrazzo – UFRGS
Avaliadora

Prof. Dr. Francisco Dalla Rosa – UPF
Avaliador

Dedico este trabalho à minha família, como forma de gratidão por todo amor e dedicação ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A jornada que culminou nesta dissertação foi trilhada com o apoio de diversas pessoas e entidades que merecem meu mais sincero reconhecimento. Primeiramente, agradeço a Deus, por me conceder a vida, a sabedoria e a saúde que me permitiram realizar este objetivo. À minha família, agradeço pelo amor incondicional e pela constante dedicação para que eu pudesse chegar onde cheguei.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Eduardo P. Korf e Prof. Dr. Pedro D. M. Prietto, agradeço pela dedicação em compartilhar seus conhecimentos, pela confiança depositada no meu trabalho e por me guiarem nesta jornada acadêmica. Agradeço também aos membros da banca, Dra. Suéllen T. Ferrazo e Prof. Dr. Francisco Dalla Rosa, pela disponibilidade e pelas contribuições, que com certeza, agregaram ao resultado final. Em especial, a Dr. Suéllen T. Ferrazo, pela dedicada contribuição em outros trabalhos desenvolvidos nesse período.

Ao colega, William K. Levandoski, agradeço pela colaboração, pelo companheirismo e pelas valiosas contribuições. Aos bolsistas do Laboratório de Geotecnia Ambiental: Jonas, Maria e Carol e aos voluntários Bruno e Pedro, pela ajuda na preparação dos materiais e na realização dos ensaios. Aos demais colaboradores do Laboratório que contribuíram de alguma forma, meu muito obrigado.

À minha amada companheira, Gil, agradeço pelo amor, pela compreensão, pelos conselhos e pelo apoio incondicional em todos os momentos. Sua presença constante foi fundamental para superar os desafios e celebrar essa conquista. Aos meus queridos cães, Panda, Rober e Bebel, agradeço pelo amor incondicional e por me proporcionarem momentos de alegria e descontração essenciais para manter o equilíbrio durante a jornada. Em especial, a Bebel, fiel companhia durante as longas jornadas de estudos.

Agradeço também à Universidade Federal da Fronteira Sul, instituição onde trabalho com muito orgulho e onde também tive a oportunidade de realizar este Mestrado. Agradeço a Reitoria por me proporcionar a oportunidade de desenvolver esta pesquisa através do PLEDUCA e ao campus Erechim, pelo acolhimento e suporte recebido durante toda a pesquisa. Agradeço também ao CETEC da Universidade de Passo Fundo pela disponibilidade de colaboradores, laboratórios e equipamentos.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado!

RESUMO

O cimento Portland é um material com grande impacto ambiental, sendo responsável por até 8% das emissões globais de CO₂. Ao mesmo tempo, a produção industrial e agrícola geram constantemente um grande volume de resíduos, como a areia descartada de fundição (ADF), a cinza de casca de arroz e as cascas de ovos. Para reduzir os impactos da produção do cimento Portland e da disposição de resíduos, pesquisas estão sendo conduzidas para o desenvolvimento de cimentos alternativos, como os ligantes álcali-ativados (LAA). Estes ligantes podem ser produzidos a partir da ativação alcalina de resíduos fontes de aluminossilicatos. Neste contexto, este estudo avaliou o desempenho mecânico da ADF estabilizada com um LAA obtido a partir de cinza de casca de arroz (CCA), cal de casca de ovo hidratada (CCOH) e solução de hidróxido de sódio (NaOH). Foram avaliadas propriedades mecânicas, lixiviação e microestrutura. A durabilidade do material foi verificada bem como o efeito dos ciclos de molhagem e secagem na resistência mecânica e na lixiviação de metais. Para a avaliação de desempenho mecânico, foram testados diversos teores de ligante, pesos específicos secos e teores de umidade. As misturas ADF-LAA com maior teor de ligante e peso específico atenderam aos critérios de resistência à compressão simples e de perda de massa acumulada (PMA) para utilização como camada de pavimento. Os ciclos de molhagem e secagem não comprometeram significativamente a resistência do material e as concentrações de metais lixiviados não ultrapassaram os limites de toxicidade. A análise de FTIR confirmou a formação de gel CSH. As imagens MEV-EDS demonstraram uma microestrutura mais compacta aos 28 dias com maior formação de produtos cimentantes. Os mapas químicos confirmaram traços dos elementos sílica (Si) e cálcio (Ca) em maior proporção, bem como sódio (Na), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg) em menor proporção. A ADF estabilizada com LAA a partir de CCA, CCOH e solução de NaOH apresenta potenciais aplicações na área da engenharia e geotecnia, representando uma alternativa para a valoração dos subprodutos e resíduos envolvidos.

Palavras-chave: Álcali-ativação. Resíduos industriais e agrícolas. Propriedades mecânicas. Durabilidade. Lixiviação.

ABSTRACT

Portland cement is a material with a large environmental impact, being responsible for up to 8% of global CO² emissions. In addition, industrial and agricultural activities results a large volume of waste, such as waste foundry sand (WFS), rice husk ash (RHA) and eggshells. To reduce the impacts of Portland cement production and waste disposal, research is being conducted on the development of alternative cements, such as alkali-activated binders (AABs). These binders can be produced from the alkaline activation of aluminosilicate-rich waste materials. In this context, this study evaluated the mechanical performance of WFS stabilized with an AAB obtained from RHA, hydrated eggshell lime (HEL) and sodium hydroxide solution. Mechanical properties, leaching, and microstructure were evaluated. The durability of the material was verified, as well as the effect of wetting and drying cycles on mechanical strength and metal leaching. For the mechanical performance evaluation, different binder contents, dry specific weights, and moisture contents were tested. The WFS-AAB mixtures with higher binder content and specific weight met the unconfined compressive strength (UCS) and acumulative mass loss (ALM) criteria for use as a pavement layer. The wetting and drying cycles did not significantly compromise the material's strength, and the concentrations of leached metals did not exceed the toxicity limits. FTIR analysis confirmed the formation of CSH gel. SEM-EDS images showed a more compact microstructure at 28 days with increased formation of cementitious products. Chemical maps confirmed traces of the elements silicon (Si) and calcium (Ca) in higher proportions, as well as sodium (Na), aluminum (Al), iron (Fe), and magnesium (Mg) in lower proportions. WFS stabilized with AAB from RHA, HEL, and NaOH solution has potential applications in engineering and geotechnics, representing an alternative for the valorization of the by-products and waste involved.

Keywords: Alkali activation. Industrial and agricultural waste. Mechanical properties. Durability. Leaching.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Exemplos de componentes de um sistema álcali-ativado. | 29 |
| Figura 2 - Exemplos de ativadores alcalinos. | 30 |
| Figura 3 - Amostra da ADF utilizada na pesquisa. | 32 |
| Figura 4 - Amostra da CCA utilizada na pesquisa: sem peneiramento (a) e após peneiramento (b). | 33 |
| Figura 5 - Cal de Casca de Ovo Hidratada. | 34 |
| Figura 6 - Curva de distribuição granulométrica da ADF. | 35 |
| Figura 7 - Curva de distribuição granulométrica da CCA. | 37 |
| Figura 8 - Curva de distribuição granulométrica da CCOH. | 39 |
| Figura 9 - Curvas de compactação das misturas ADF + Ligante e pontos de moldagem. | 41 |
| Figura 10 - Corpos de prova para RCS: após moldagem (a) e acondicionados em sacos plásticos (b). | 43 |
| Figura 11 - Fratura típica após ensaio de RCS. | 44 |
| Figura 12 - Corpos de prova do ensaio de durabilidade submersos separadamente. | 45 |
| Figura 13 - Resultados médios da RCS: aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) de cura. | 49 |
| Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para RCS: aos 7 dias (a) e 28 dias (b) de cura. | 50 |
| Figura 15 – Gráfico de efeitos principais para RCS: aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) de cura. | 51 |
| Figura 16 - Relação entre RCS e o índice η /Biv. | 53 |
| Figura 17 - RCS normalizada para ambos tempos de cura. | 54 |
| Figura 18 - Perda de massa individual (PMI) das amostras | 55 |
| Figura 19 - Perda de massa acumulada (PMA) das amostras | 56 |
| Figura 20 - Corpos de prova no início dos ciclos e ao final do 12º ciclo | 58 |
| Figura 21 - Resultados da RCS associada aos ciclos de molhagem e secagem | 60 |
| Figura 22 - Concentração de Cromo (Cr) | 62 |
| Figura 23 – Concentração de Molibdênio (Mo) | 63 |
| Figura 24 - Difratoograma da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura. | 68 |
| Figura 25 - Espectros de FTIR da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura. | 69 |
| Figura 26 - Espectros de FTIR da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura: 1200-800 cm^{-1} | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura 27 - Imagens obtidas por meio de MEV da amostra A-7 (a) e A-28 (b) | 71 |
| Figura 28 - Mapa composicional geral da amostra A-28 | 72 |
| Figura 29 - Mapa composicional pontual da amostra A-28 | 73 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades físicas da ADF. | 34 |
| Tabela 2 - Composição química da ADF (%). | 35 |
| Tabela 3 - Composição química dos extratos lixiviado e solubilizado da ADF (mg/L). | 36 |
| Tabela 4 - Propriedades físicas da CCA. | 37 |
| Tabela 5 - Composição química da CCA (%). | 38 |
| Tabela 6 - Composição química dos extratos lixiviado e solubilizado da CCA (mg/L). | 38 |
| Tabela 7 - Propriedades físicas da CCOH. | 39 |
| Tabela 8 - Composição química da CCOH (%). | 40 |
| Tabela 9 - Fatores controláveis e níveis do planejamento experimental. | 42 |
| Tabela 10 - Planejamento experimental do ensaio de durabilidade associado à compressão simples e a lixiviação. | 46 |
| Tabela 11 - Perda de massa individual (PMI) média e perda de massa acumulada (PMA). | 57 |
| Tabela 12 - Concentrações de metais dos extratos coletados no decorrer dos ciclos (mg/L). | 66 |
| Tabela 13 - Concentrações de metais dos extratos lixiviados: conforme NBR 10005 e valores máximos dos extratos no ensaio de durabilidade (mg/L). | 67 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------------|---|
| Ag | Prata |
| Al | Alumínio |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de alumínio |
| As | Arsênio |
| As | Arsênio |
| Ba | Bário |
| BaCO ₃ | Carbonato de bário |
| Biv | Teor volumétrico de ligante |
| Ca | Cálcio |
| CaCO ₃ | Carbonato de cálcio |
| Ca(OH) ₂ | Hidróxido de cálcio |
| CaO ₃ | Óxido de cálcio |
| C-A-S-H | Aluminossilicato de cálcio hidratado |
| Cd | Cádmio |
| C _d | Coefficiente de durabilidade |
| C(N)-A-S-H | Aluminossilicato de cálcio (sódio) hidratados |
| CO ₂ | Gás carbônico |
| Cr | Cromo |
| C-S-H | Silicato de cálcio hidratado |
| Cu | Cobre |
| C _u | Coefficiente de uniformidade |
| C _c | Coefficiente de curvatura |
| D ₁₀ | Diâmetro de partícula de 10% da distribuição cumulativa |
| D ₅₀ | Diâmetro médio das partículas |
| D ₆₀ | Diâmetro de partícula de 60% da distribuição cumulativa |
| Fe | Ferro |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido de ferro |
| Hg | Mercúrio |
| i | Indicador |
| KBr | Brometo de potássio |
| kN | QuiloNewton |

| | |
|----------------------------------|---|
| KOH | Hidróxido de potássio |
| K ₂ O | Óxido de potássio |
| MgO | Óxido de magnésio |
| Mn | Manganês |
| Mn(OH) ₂ | Hiróxido de manganês |
| Mo | Molibdênio |
| MPa | MegaPascal |
| N | Newton |
| Na | Sódio |
| Na ₂ O | Concentração ou teor de álcalis |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| Na ₂ SiO ₃ | Silicato de sódio |
| N-A-S-H | Aluminossilicato de sódio hidratado |
| N,C-A-S-H | Aluminossilicato de sódio e cálcio hidratados |
| OH ⁻ | Íon hidroxila |
| Pb | Chumbo |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| Se | Selênio |
| Si | Sílica |
| SiO ₂ | Óxido de Sílica |
| α | Distância dos pontos axiais ao ponto central do experimento |
| η | Porosidade |
| Biv | Teor volumétrico de ligante |
| $\eta/(Biv)$ | Relação porosidade e teor volumétrico de ligante |
| γ_d | Peso específico aparente seco |
| w | Teor de umidade |
| Zn | Zinco |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANOVA | Análise de Variância |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| ADF | Areia Descartada de Fundição |
| BET | Método Brunauer-Emmett-Teller |
| CCA | Cinza de Casca de Arroz |
| CCOH | Cal de Casca de Ovo Hidratada |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | Espectroscopia por energia dispersiva |
| FAOSTAT | <i>Food and Agriculture Organization Statistical Database</i> |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier |
| IARC | <i>International Agency for Research on Cancer (IARC)</i> |
| ICP-AES | <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> |
| IEA | <i>International Energy Agency</i> |
| LAA | Ligante álcali-ativado |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NBR | Norma Brasileira |
| PCA | <i>Portland Cement Association</i> |
| PMA | Perda de massa acumulada |
| PMI | Perda de massa individual |
| RCS | Resistência à Compressão Simples |
| USEPA | <i>U.S. Environmental Protection Agency</i> |
| USGS | <i>United States Geological Survey</i> |
| VROM | <i>Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer</i> |
| WFO | <i>World Foundry Organization</i> |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL..... | 18 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 19 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO..... | 20 |
| 2.1 AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO (ADF)..... | 20 |
| 2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)..... | 23 |
| 2.3 CAL DE CASCA DE OVO HIDRATADA (CCOH)..... | 24 |
| 2.4 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS (LAA)..... | 27 |
| 2.4.1 Sistemas de álcali-ativação..... | 28 |
| 2.4.2 Precursores e ativadores..... | 29 |
| 3. METODOLOGIA..... | 32 |
| 3.1 MATERIAIS..... | 32 |
| 3.1.1 Areia descartada de fundição (ADF)..... | 32 |
| 3.1.2 Cinza de casca de arroz (CCA)..... | 33 |
| 3.1.3 Cal de casca de ovo hidratada (CCOH)..... | 33 |
| 3.1.4 Hidróxido de sódio (NaOH)..... | 34 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 34 |
| 3.2.1 Areia descartada de fundição..... | 34 |
| 3.2.2 Cinza de casca de arroz..... | 36 |
| 3.2.3 Cal de casca de ovo hidratada..... | 39 |
| 3.3 MÉTODOS..... | 40 |
| 3.3.1 Procedimentos experimentais..... | 42 |
| 3.3.1.1 Resistência à Compressão Simples (RCS)..... | 42 |
| 3.3.1.2 Durabilidade..... | 44 |
| 3.3.1.3 Lixiviação a partir do ensaio de durabilidade..... | 45 |
| 3.3.1.4 RCS subsequente a ciclos de molhagem e secagem..... | 46 |
| 3.3.1.5 Relações com o índice η /Biv..... | 47 |
| 3.3.1.6 Análise mineralógica, microestrutural e química..... | 47 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 49 |
| 4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES..... | 49 |
| 4.2 DURABILIDADE..... | 55 |
| 4.3 RCS SUBSEQUENTE A CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM..... | 60 |
| 4.4 LIXIVIAÇÃO DE METAIS..... | 61 |
| 4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA, QUÍMICA E MICROESTRUTURAL..... | 68 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 75 |
| 5.1 CONCLUSÕES..... | 75 |
| 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 76 |
| REFERÊNCIAS..... | 78 |
| APÊNDICE A..... | 96 |

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção, visando atender as demandas decorrentes da urbanização e industrialização crescentes, vem aumentando o consumo energético e de matérias-primas naturais. Um exemplo deste crescimento pode ser visualizado na produção de cimento Portland: somente no Brasil entre 2001 e 2017 a produção aumentou de 39,4 milhões de toneladas para 88,5 milhões de toneladas, um aumento de 124% (CHAVES *et al.*, 2021). Estima-se que em 2020, a produção global de cimento Portland alcançou 4,3 bilhões de toneladas (IEA, 2021).

A produção de cimento Portland é responsável por até 8% do total das emissões globais de CO₂ (ANDREW, 2019). Essa emissão é resultado da reação química decorrente do processo de calcinação do calcário à 1400-1450 °C, para a obtenção do clínquer e também da queima de combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia (STRIPPLE *et al.*, 2018). No Brasil são gerados cerca de 564 kg de CO₂ para cada tonelada de cimento produzida (ABCP, 2019). Além do impacto ambiental gerado pela liberação de CO₂, a produção de cimento Portland necessita da ampla utilização de matérias-primas naturais como calcário, argila e gesso (STAFFORD *et al.*, 2016).

Visando reduzir o impacto ambiental causado pela produção do cimento Portland, vários ligantes alternativos vêm sendo pesquisados. Dentre estas alternativas, os ligantes álcali-ativados (LAA) vem ganhando destaque, uma vez que podem ser produzidos a partir de subprodutos e resíduos industriais e agrícolas, resultando em vantagens ambientais e econômicas (CRISTELO *et al.*, 2021; JAN *et al.*, 2021; NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020; SECCO *et al.*, 2021). Estes ligantes são obtidos pela reação de um aluminossilicato sólido (denominado precursor) em condições alcalinas (induzidas por um ativador alcalino) (PROVIS, 2018).

Do mesmo modo, o crescimento da população e o decorrente incremento no consumo, na produção industrial e agrícola levaram ao aumento da produção de resíduos. Assim, muitos pesquisadores e cientistas em todo o mundo estão buscando formas de reduzir a produção desses resíduos e também alternativas para utilizá-los, por exemplo, como material geotécnico ou na indústria da construção civil (BHARDWAJ; KUMAR, 2017). Exemplos de resíduos com esse potencial são a areia descartada de fundição, a cinza de casca de arroz e a casca de ovo.

A areia de fundição é uma areia de sílica de alta qualidade utilizada como material de moldagem para a fundição de metais ferrosos e não-ferrosos (BHARDWAJ; KUMAR, 2017).

Ela é reutilizada algumas vezes pela indústria metalúrgica no processo de fundição. Entretanto, quando ela perde sua qualidade e se torna imprópria para fins de moldagem, ela é removida do processo, gerando a areia descartada de fundição – ADF (SIDDIQUE; SINGH, 2011).

Segundo dados do *Census of World Casting Production* (WFO, 2021), os maiores produtores de metais fundidos no ano de 2019 foram: China com 48,75 milhões de toneladas; Índia com 11,49 milhões de toneladas e EUA com 11,30 milhões de toneladas. O Brasil ocupou a 10^a posição, com 2,28 milhões de toneladas. Para cada tonelada de metal produzido através da fundição, cerca de 0,6 tonelada de ADF é produzida, resultando em uma produção global anual de aproximadamente 62,64 milhões de toneladas (SANDHU; SIDDIQUE, 2019). No Brasil, a ADF constitui-se um dos maiores resíduos industriais produzidos, com geração anual de aproximadamente 3 milhões de toneladas (MATOS *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2019).

A disposição da ADF depende da classificação ambiental do resíduo, pois podem ocorrer concentrações expressivas de metais pesados que, em contato com as águas pluviais, tem potencial para serem lixiviados, afetando as condições das águas superficiais e subterrâneas, aumentando os riscos à saúde humana e ao meio ambiente (CIOLI *et al.*, 2022). Dentro desse contexto, os ensaios de lixiviação são fundamentais para determinar maneiras seguras de disposição desse resíduo, que no caso mencionado acima, necessita de aterros controlados ou o encapsulamento dos contaminantes.

Devido ao grande passivo ambiental gerado pelo descarte da ADF, diversos estudos vêm buscando reutilizar este resíduo como material de construção ou geotécnico por possuir propriedades semelhantes à areia natural (ARULRAJAH *et al.*, 2017; DYER *et al.*, 2018; SIDDIQUE; SINGH; SINGH, 2018; IQBAL; LIU; AZIM, 2019; MATOS *et al.*, 2019; YAGHOUBI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021; VINOOTH *et al.*, 2022). A utilização da ADF como substituto da areia natural diminui o impacto ambiental junto aos rios, deltas e ecossistemas decorrentes da retirada da areia natural (BHARDWAJ; KUMAR, 2017). Ademais, a mineração de agregados naturais para a produção de concreto, por exemplo, contribui com quase 1% do total de emissões de CO₂ (SIDDIQUE; SINGH; SINGH, 2018).

A cinza de casca de arroz (CCA) é o resíduo da combustão da casca de arroz utilizada como biomassa para geração de calor (NUERNBERG; NIERO; BERNARDIN, 2021). O Brasil é o nono maior produtor de arroz no mundo, tendo produzido no ano agrícola de 2021, cerca de 11,66 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2023). Para cada tonelada de arroz em casca beneficiado são gerados cerca de 200 kg de casca, o que, após a combustão, resulta em

aproximadamente 20 kg de cinzas (PODE, 2016). Com isso, pode ser estimado que cerca de 492 mil toneladas de CCA foram geradas somente no Brasil no ano agrícola de 2021. Como não há destinação consolidada a este subproduto, grande parte da CCA é depositada em lugares inapropriados ou em aterros (STRACKE et al., 2020). Esse descarte, se realizado de maneira inadequada, pode gerar vários problemas, como geração de terras de cinzas, contaminação da água e poluição do ar, o que afeta também a saúde humana (HOSSAIN; ROY; BAE, 2021).

A CCA é rica em sílica, cerca de 85-90% (LANE, 2017; PODE, 2016), que em condições controladas de combustão é predominantemente amorfa (BLISSETT et al., 2017). Devido à presença de sílica amorfa, a CCA pode ser utilizada para produzir ligantes álcali-ativados (HOSSAIN; ROY; BAE, 2021; RIVERA *et al.*, 2021).

Em 2021, a produção mundial de ovos foi de 1.633 bilhões de unidades, incluindo 58,19 bilhões de ovos produzidos no Brasil (FAOSTAT, 2023). Considerando um peso médio de 50 g por ovo (CONSOLI *et al.*, 2020) e 10,5% desse peso correspondente à casca do ovo (WAHEED *et al.*, 2019), pode-se estimar que mundialmente foram produzidas 8,57 milhões de toneladas de cascas de ovos em 2021, sendo 305,53 mil toneladas somente no Brasil. Esse tipo de resíduo, na maioria das vezes, é depositado em aterros sanitários a céu aberto, onde cascas de ovos em decomposição emitem um odor desagradável e podem se tornar um meio para diferentes microrganismos patogênicos (MIGNARDI *et al.*, 2020; QUINA; SOARES; QUINTA-FERREIRA, 2017).

Da mesma forma, a produção da cal comercial gera graves impactos ambientais decorrentes da mineração do calcário como: desmatamento, esgotamento da água, poluição do solo e do ar (KITTIPONGVISES, 2017; LAMARE; SINGH, 2016). Portanto, fontes sustentáveis de calcário podem reduzir esses impactos. As cascas de ovos são uma fonte alternativa de carbonato de cálcio (CaCO_3) que pode ser transformado em cal virgem (CaO) e posteriormente em cal hidratada [Ca(OH)_2] (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013). Ferraz *et al.* (2018) analisaram a reatividade da cal virgem produzida a partir de cascas de ovos e concluíram que a mesma tem reatividade semelhante à cal virgem comercial.

Embora existam estudos visando a estabilização química da ADF com cimento Portland (YAZOGHLI-MARZOUK *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2021; VINOTH *et al.*, 2022) ou com reações pozolânicas cinza-cal (PELISSER *et al.*, 2023), a utilização de LAAs nesse aspecto ainda é escassa. Ao mesmo tempo, diversos LAAs obtidos a partir de outros materiais já foram desenvolvidos e aplicados em estabilização de resíduos: cinza de bagaço de cana-de-açúcar e cal de carbureto (BRUSCHI *et al.*, 2021); CCA e cal de carbureto

(PIYAPHANUWAT E ASAVAPISIT, 2018); cinza de bagaço de cana-de-açúcar e CCOH (FERRAZZO *et al.*, 2023). Recentemente, Ferreira *et al.* (2023) desenvolveram um LAA a partir de CCA, CCOH e solução de hidróxido de sódio, entretanto não o aplicaram em estabilização de materiais. Poorveekan *et al.* (2021) produziram blocos de terra compactados com um LAA obtido a partir dos materiais citados (CCA, CCOH e NaOH) e concluíram que as combinações ótimas atingiram os limites de resistência recomendados para unidades de alvenaria sem suporte de carga e que o custo, as necessidades energéticas e a emissão de CO², foram menores comparativamente ao uso do cimento Portland. A estabilização de ADF com um LAA a partir de CCA, CCOH e solução de hidróxido de sódio ainda não foi explorada, o que representa um campo de investigação quanto ao seu comportamento mecânico, microestrutura, mineralogia, durabilidade e imobilização de contaminantes.

Nesse sentido, a presente pesquisa tem por objetivo investigar a estabilização da ADF a partir de um ligante alternativo, obtido a partir do processo de ativação alcalina da CCA, tendo CCOH como fonte de cálcio e solução de NaOH como ativador alcalino. Esse ligante foi aplicado em diferentes proporções na ADF de forma a promover a estabilização química deste resíduo.

As propriedades mecânicas do material foram avaliadas, bem como a lixiviação de possíveis contaminantes, buscando obter resposta para as perguntas: como é o desempenho mecânico e a microestrutura da ADF estabilizada com o LAA obtido a partir de CCA e CCOH? Este ligante é capaz de imobilizar possíveis contaminantes presentes nesses resíduos?

Espera-se que o compósito obtido possua características mecânicas e ambientais que permitam seu aproveitamento em aplicações na engenharia geotécnica ou como material de construção, promovendo dessa forma a valoração dos resíduos e a diminuição dos impactos ambientais causados pelo uso de matérias-primas não-renováveis.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho mecânico, a microestrutura e a lixiviação da areia descartada de fundição estabilizada com um ligante álcali-ativado obtido a partir de cinza de casca de arroz, cal de casca de ovo hidratada e hidróxido de sódio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabilizar quimicamente a areia descartada de fundição tendo como variáveis o teor de ligante álcali-ativado, teor de umidade e peso específico;
- Determinar a resistência à compressão simples e avaliar a influência das variáveis nos resultados;
- Avaliar a durabilidade e a influência dos ciclos de molhagem e secagem na resistência à compressão simples;
- Avaliar a mineralogia, a composição química e a microestrutura da areia descartada de fundição estabilizada;
- Averiguar a lixiviação de metais da areia descartada de fundição estabilizada.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO (ADF)

A areia de fundição é uma areia de sílica de alta qualidade com características físicas uniformes (SIDDIQUE; SCHUTTER; NOUMOWE, 2009). Possui alta condutividade térmica, o que a torna adequada como material de moldagem para a fundição de metais ferrosos e não-ferrosos e por isso, tem sido usada há séculos neste processo (BHARDWAJ; KUMAR, 2017). Além disso, é um material de fácil acesso e baixo custo (SABOUR *et al.*, 2021).

Para tornar o processo de moldagem viável, a areia de fundição contém vários aglutinantes e aditivos. Dependendo do tipo de aglutinante utilizado, as areias de fundição são classificadas em: sistemas argilosos (areia verde) e sistemas ligados quimicamente (SIDDIQUE; SCHUTTER; NOUMOWE, 2009).

A areia verde apresenta geralmente em sua composição 85-95% de areia de sílica, 4-10% de argila bentonítica como aglutinante, 2-10% de aditivo carbonáceo (carvão pulverizado) para melhorar o acabamento superficial da peça metálica e 2-5% de água. Também contém vestígios de óxidos como MgO, K₂O, TiO₂ (SIDDIQUE; SINGH; SINGH, 2018; SINGH *et al.*, 2018). A presença de aditivos carbonáceos confere cor preta ou acinzentada à areia verde (BHARDWAJ; KUMAR, 2017).

Já as areias ligadas quimicamente apresentam em sua composição 93-99% de areia de sílica e cerca de 1-3% de aglutinante químico. Os aglutinantes comumente utilizados são uretanos fenólicos, resinas epóxi, álcool furfurílico e silicatos de sódio. A areia de sílica é misturada com os produtos químicos e então, um catalisador inicia a reação que cura e endurece a massa. Apresenta cor castanho médio ou esbranquiçada (SIDDIQUE; SINGH, 2011).

A areia verde é mais utilizada (SRIVASTAVA; SINGH, 2020), sendo preferida para a fabricação de moldes, enquanto a areia de fundição química é usada tanto para fabricação de moldes quanto para a fabricação de núcleos, que exigem resistências mais altas para suportar o calor do metal fundido (BHARDWAJ; KUMAR, 2017).

A ADF geralmente apresenta partículas de forma subangular a arredondada e distribuição granulométrica uniforme, com 85–95% do material entre 0,6 mm e 0,15 mm (SIDDIQUE; SINGH, 2011). Seu módulo de finura é menor que o da areia convencional, situando-se na faixa de 0,9-1,6, enquanto a areia normal situa-se na faixa de 2,3-3,1.

Geralmente apresenta menor peso específico e maior absorção de água que a areia convencional, o que pode ser atribuído à presença dos ligantes e aditivos. A ADF se caracteriza por ser um material de natureza não-plástica (SIDDIQUE; SINGH, 2011).

Em relação a composição química do material, esta pode variar em função do tipo de metal, ligante e combustível utilizado. No entanto, as areias obtidas de uma única fundição, podem não apresentar variação significativa ao longo do tempo (BHARDWAJ; KUMAR, 2017). A ADF é rica em sílica e revestida com uma fina película de carvão queimado, poeira e aglutinante residual (SIDDIQUE; SINGH, 2011). Geralmente, o teor de sílica da ADF é menor do que o da areia normal devido à presença dos aditivos (BASAR; DEVECI, 2012).

Os principais fatores que afetam as propriedades da ADF são o tipo de metal vazado, o processo de fundição, a tecnologia utilizada e o processo de acabamento (SIDDIQUE; SINGH; SINGH, 2018).

Devido ao seu módulo de finura, distribuição granulométrica uniforme e a presença de aditivos e impurezas, a substituição da areia natural pela ADF no concreto apresenta efeitos negativos a partir de certa concentração (BHARDWAJ; KUMAR, 2017). Geralmente, resultados satisfatórios foram conseguidos com substituições de até 20-30% (MATOS *et al.*, 2020), o que torna limitado o reaproveitamento deste resíduo na produção de concreto frente ao grande volume de ADF produzido.

Maiores percentuais foram estudados por Matos *et al.* (2019) através da calcinação prévia da ADF, que removeu o carvão pulverizado e formou fases amorfas no material argiloso, melhorando o desempenho do resíduo, permitindo substituição de 100% da areia natural com desempenho semelhante. No entanto, a durabilidade e a lixiviação de elementos contaminantes não foram estudadas, bem como o custo econômico e ambiental do processo de calcinação do resíduo.

O mesmo autor estudou a substituição da areia natural em concreto seco destinado à produção de blocos de concreto. Nesta situação, a substituição total da areia natural por ADF para classe de resistência de até 20 MPa também foi satisfatória. O que justificaria tal resultado é que a compactação é um fator mais importante do que a relação água/cimento na obtenção da resistência à compressão para concretos misturados a seco (SINGH *et al.*, 2018), o que minimizaria os efeitos negativos do aumento no consumo de água causados pela adição da ADF. Segundo Matos *et al.* (2019), um uso potencial para este material é no concreto de mistura seca.

Outras aplicações da ADF também foram estudadas na pavimentação. Dyer *et al.* (2018) produziram misturas asfálticas misturadas à quente com substituição da areia fabricada

pela ADF e concluíram a viabilidade ambiental e técnica da substituição, pois os poluentes estavam encapsulados na mistura asfáltica.

Arulrajah *et al.* (2017), estudaram o uso da ADF como material de preenchimento não estrutural em aterros e em aplicações de assentamento de tubos. Os resultados da análise de lixiviados, foram comparados com os padrões reguladores locais e indicaram que não há riscos ambientais neste uso. Iqbal; Liu; Azim (2019) e Yaghoubi *et al.* (2020) também realizaram estudos concluindo a viabilidade técnica da aplicação de ADF em aterros e subleitos, no entanto sem a avaliação de lixiviados. Para aplicações estruturais, Zhang *et al.* (2021), concluíram que a ADF virgem não tem capacidade de carga adequada, necessitando de melhoramento. Uma alternativa nesse aspecto, é o processo de estabilização.

Yazoghli-Marzouk *et al.* (2014) realizaram um teste de campo em uma estrada secundária de baixo tráfego, com uso de ADF estabilizada com 5,5% de cimento Portland como camada de sub-base. Os resultados mostram que o material apresenta desempenhos mecânicos aceitáveis, podendo ser utilizado em camadas de sub-base de pavimentos rodoviários. Vinoth *et al.* (2022) analisou dez diferentes amostras de ADF, estabilizando duas delas com cimento Portland e obteve resultados aceitáveis para uso em sub-bases com a adição de 6% de cimento Portland.

Embora os bons resultados obtidos com a estabilização da ADF com cimento Portland, a utilização desse ligante não é sustentável, uma vez que sua produção ocasiona diversos impactos ambientais, conforme mencionado anteriormente. Nesse aspecto, a incorporação da ADF em ligantes álcali-ativados representa ser um campo de estudos promissor (FERRAZZO *et al.* 2023; SITHOLE; MAGAGE, 2022; SITHOLE; NKOSI, 2022).

Segundo Gedik; Lav; Lav (2018) apenas 10% da ADF gerada na Europa e nos EUA está sendo reciclada para diversas aplicações, sendo o restante destinado a aterros sanitários. Isso ocorre principalmente porque a ADF está sendo usada como aditivo e/ou porções relativamente pequenas para a produção de materiais de construção (YAGHOUBI *et al.*, 2020). Entre as razões mais prováveis para esta baixa taxa de utilização estão: (i) a ADF pode ser perigosa para o meio ambiente, (ii) desconhecimento de muitos engenheiros da qualidade e propriedades da ADF, e (iii) algumas associações oficiais estão relutantes em permitir seu uso como material substituto (GEDIK, LAV; LAV, 2018).

A aplicação da ADF estabilizada pode resultar em um aumento significativo da aplicação deste resíduo. No entanto, as propriedades deste material precisam ser investigadas de forma ampla, desde seu comportamento mecânico, microestrutura, durabilidade e viabilidade ambiental.

2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database* (FAOSTAT, 2023), aproximadamente 787 milhões de toneladas de arroz foram produzidas mundialmente em 2021. Para cada 1.000 quilos de arroz com casca moído, cerca de 200 quilos (20%) de casca são produzidos e quando esta casca é queimada nas caldeiras são gerados cerca de 40 quilos (20%) de cinza (PODE, 2016). Isso resulta em 31,5 milhões de toneladas de CCA produzidas mundialmente em 2021.

A disposição desse resíduo em sua maior parte geralmente é feita em campos abertos ou em aterros sanitários (KUMAR *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2017; SIDDIKA *et al.*, 2021 STRACKE *et al.*, 2020), o que pode ser problemática e causar sérios problemas ambientais e de saúde humana devido à baixa densidade aparente da CCA e de compostos que se formam se a queima ocorrer sob condições não-controladas (BLISSETT *et al.*, 2017; PODE, 2016).

A CCA é rica em sílica, cerca de 85-90%, (BIOFUELSDIGEST, 2017; PODE, 2016) que em condições controladas de combustão é predominantemente amorfa (BLISSETT *et al.*, 2017). Para se obter um alto teor de sílica amorfa, a temperatura ideal usada na combustão está na faixa de 500 a 800°C (PODE, 2016). A sílica amorfa tem aplicações em diversas indústrias como: cerâmica, fabricação de vidro, produção de aço, farmacêutica, borracha, plástico, materiais refratários e semicondutores, cimento, tintas, sabões, compósitos poliméricos, refino de óleos vegetais e outros (PODE, 2016). Já a sílica cristalina é um produto de baixo valor além de ser cancerígena para humanos, sendo categorizada como agente do Grupo 1 da IARC (*International Agency for Research on Cancer*) devido ao risco potencial de desenvolver silicose (PODE, 2016). Embora a casca de arroz seja fácil de queimar, a falta de capital e o desconhecimento das suas características de combustão acaba resultando na seleção de tecnologias de baixa qualidade, que não controlam a temperatura de maneira precisa, o que dificulta a obtenção de CCA altamente amorfa (BLISSETT *et al.*, 2017).

As pesquisas para utilização da CCA em materiais de construção vêm se expandindo. A CCA produzida sob condições adequadas de combustão e com alta área superficial específica é considerada uma pozolana, similar as cinzas volantes classe F, capaz de reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento e na presença de água, produzir materiais cimentantes. A substituição parcial do cimento Portland por CCA é durável, ecologicamente correta e economicamente viável (AMRAN *et al.*, 2021; FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017; THOMAS, 2018).

Aplicação da CCA como substituto parcial da argila também tem sido estudada na produção de blocos (MILAK *et al.*, 2017; SILVA; PERERA, 2018) e telhas (RAHEEM; OTUOZE; ABDULHAFIZ, 2013; SILVA; SURANGI, 2017); como substituto do quartzo em porcelanas (PRASAD; MAITI; VENUGOPAL, 2001) e também como fonte alternativa de sílica na produção de vidro (LEE; OTHMAN; YEOH, 2013).

Devido a sua granulometria, que promove o efeito de preenchimento (filler) e a sua reatividade pozolânica, a CCA também tem se mostrado promissora para uso como material geotécnico na estabilização de solos. Chen *et al.* (2021) apresenta uma revisão de estudos onde a CCA é combinada principalmente com cimento e/ou cal, e também com outros resíduos como cinza volante, escórias, cinza de forno de cimento, cinza de bagaço, fibras e outros materiais. De modo geral, a quantidade adequada de CCA apesar de reduzir a densidade seca máxima e aumentar o teor de umidade ideal, melhora a resistência à compressão simples, ao cisalhamento e o valor CBR do solo, exibindo uma melhora significativa no desempenho de solos problemáticos. No entanto, alerta para a necessidade de maiores pesquisas visando analisar características dinâmicas, durabilidade e impacto ambiental.

A CCA também tem sido utilizada em processos de ativação alcalina devido a sua potencial concentração de sílica reativa. (KALOARI *et al.*, 2016; MEJÍA; GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2013; NUERNBERG; NIERO; BERNARDINO, 2021; PIYAPHANUWAT; ASAVAPISIT, 2018; PULIDO *et al.*, 2019; WEN *et al.*, 2019). Hossain; Roy; Bae (2021) investigou os principais trabalhos e pesquisas nessa área e concluiu que a utilização da CCA para a síntese de ativadores alcalinos alternativos ou como fonte de sílica é uma opção sustentável.

Embora todo o potencial de utilização da CCA, pequenas quantidades em comparação com a produção total de casca de arroz são atualmente recicladas (BIOFUELSDIGEST, 2017; SIDDIKA *et al.*, 2021). Portanto, investigar novos usos para a CCA ainda é necessário.

2.3 CAL DE CASCA DE OVO HIDRATADA (CCOH)

A cal virgem ou cal viva (CaO) é um produto mineral obtido a partir da calcinação de rochas carbonatadas cálcicas e dolomíticas, que resulta num produto composto predominantemente por óxido de cálcio (CaO) ou por óxido de cálcio e óxido de magnésio (MgO). De acordo com o percentual de óxidos presentes pode ser classificada em: cal virgem cálcica – com óxido de cálcio entre 100% e 90% do óxido total presente; cal virgem

magnesiana – com teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% do óxido total presente; cal virgem dolomítica – com óxido de cálcio entre 65% e 58% do óxido total presente (J. MENDO CONSULTORIA, 2009). É utilizada em diversas aplicações como: produção de metais ferrosos e não ferrosos, cimento, celulose e papel, química, farmacêutica e higiene pessoal e alimentos, bem como agricultura, silvicultura e piscicultura, construção civil e aplicações de cunho ambiental (SCHORCHT *et al.*, 2013).

A cal hidratada [Ca(OH)₂] resulta da combinação química dos óxidos anidros da cal virgem com a água (J. MENDO CONSULTORIA, 2009) e seu uso está voltado principalmente para a construção civil (CETESB, 2018).

A produção mundial de cal em 2020 chegou a 427 milhões de toneladas. O Brasil é o quinto maior produtor de cal, tendo produzido 8 milhões de toneladas em 2020 (USGS, 2022). A produção da cal envolve sérios impactos ambientais decorrentes principalmente da mineração do calcário, que promove desmatamentos, esgotamento da água, poluição do solo e do ar, esgotamento da flora e fauna locais e conseqüente redução da biodiversidade, mudanças na paisagem e degradação de terras agrícolas (KITIPONGVISES, 2017; LAMARE; SINGH, 2016). Além disso, a produção da cal envolve a emissão de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) resultantes da queima de combustíveis e da conversão do CaCO₃ (calcário) em CaO (cal virgem) (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012). Para cada kg de CaO produzido, gera-se 1,28 kg de CO₂, utilizando um forno de queima de câmara (FORSTER *et al.*, 2020).

Estudos vêm sendo desenvolvidos para minimizar o impacto da calcinação do calcário como o uso de combustíveis alternativos e processos de recirculação e recuperação das emissões de CO₂, que permitem recuperar aproximadamente 780 kg de CO₂ por tonelada de cal calcinada (JIANG *et al.*, 2019). Entretanto, os impactos da extração do calcário e produção mineral ainda persistem, sendo necessária a busca por fontes alternativas de óxido e/ou hidróxido de cálcio.

Neste contexto, a casca de ovo representa uma fonte alternativa de carbonato de cálcio (CaCO₃) sendo constituída por uma estrutura em três camadas: cutícula, esponjosa e lamelar. A camada de cutícula é a superfície mais externa composta principalmente por proteínas. As camadas esponjosa e lamelar são constituídas por fibras proteicas ligadas a cristais de carbonato de cálcio. A casca do ovo é geralmente composta por 94% em peso de carbonato de cálcio, 1% em peso de fosfato de cálcio, 1% em peso de carbonato de magnésio e 4% em peso de matéria orgânica (RIVERA *et al.*, 1999). Em temperaturas em torno de 1000 °C o CaCO₃ contido na casca do ovo se decompõe e se transforma na cal virgem (CaO), que após hidratação adicional transforma-se na cal hidratada [Ca(OH)₂] (ARAÚJO *et al.*, 2021).

Ao sofrer o processo de calcinação a casca de ovo perde massa, cerca de 35-40% (BECK *et al.*, 2010; CONSOLI *et al.*, 2020; SALDANHA *et al.*, 2021). Porém o processo de hidratação da cal virgem adiciona em média 21,3% de água (CETESB, 2018), o que resulta que cada tonelada de casca de ovo pode gerar cerca de 758 Kg de cal hidratada. A cal hidratada, que é essencialmente utilizada na construção civil, representa cerca de 24% do consumo brasileiro de cal (CETESB, 2018). Levando em consideração o total de cal (virgem+hidratada) produzido em 2020 no Brasil (USGS, 2022), pode-se estimar que cerca de 1,92 milhão de toneladas de cal hidratada foram produzidas no Brasil nesse ano. Portanto, as 305 mil toneladas de casca de ovo produzidas no Brasil em 2021 resultariam em 232 mil toneladas de cal hidratada, o que representa algo em torno de 12% do total de cal hidratada produzida no Brasil em 2020.

Contudo, no Brasil entre 70-80% da cal hidratada produzida é dolomítica (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014), que apresenta teores de CaO na faixa de 45% (ARAÚJO *et al.*, 2021), contra 72-77%, em geral das cales de casca de ovo hidratadas (BECK *et al.*, 2010; CONSOLI *et al.*, 2020; FERRAZ *et al.*, 2018), o que representaria uma menor quantidade em massa para o teor de CaO pretendido, quando utilizada a cal de casca de ovo.

Diferentes pesquisas investigaram o uso da cal de casca de ovo. Ferraz *et al.* (2018) analisaram a reatividade da cal virgem produzida a partir de cascas de ovos e concluíram que a mesma tem reatividade semelhante à cal virgem comercial. Aplicações como material geotécnico na estabilização de solos (ARAÚJO *et al.*, 2021; JAMES *et al.*, 2020) e como substituto da cal em argamassas de restauração (BECK *et al.*, 2010) foram pesquisadas.

A cal de casca de ovo também tem sido estudada em reações pozolânicas. Consoli *et al.* (2020) estudaram e patentearam uma mistura de cal de casca de ovo hidratada com pó de vidro para estabilização do solo. Bensaifi *et al.* (2019) produziram um aglutinante a partir de escória de alto-forno ativada por casca de ovo calcinada e utilizaram como estabilizador de um solo argiloso na Argélia, obtendo melhoramento nas propriedades deste solo. Sílica ativa e casca de ovo calcinada foram utilizadas por Zaini *et al.*, (2021) para estabilizar solo argiloso. Blocos de terra estabilizados com ligante à base de cinza de casca de arroz e casca de ovo calcinada foram pesquisados por Poorveekan *et al.*, (2021). Reis *et al.*, (2022) estudaram a eficiência de mistura de cinza de casca de arroz e cal de casca de ovo na estabilização de um solo argiloso sob ataque de contaminantes ácidos e concluíram a eficiência da mistura na neutralização dos contaminantes. Em sistemas álcali-ativados, pode ser utilizada como fonte de cálcio diminuindo a concentração de ativador alcalino e a necessidade de temperaturas de

cura elevadas para iniciar as reações (FERREIRA *et al.*, 2023; FERRAZO *et al.*, 2023; POORVEEKAN *et al.*, 2021).

A utilização da cal de casca de ovo na estabilização da ADF permitiria a valorização do resíduo e a diminuição dos impactos ambientais decorrentes da produção da cal a partir de rochas calcárias.

2.4 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS (LAA)

Os cimentos ou ligantes álcali-ativados (LAA) vêm despertando amplo interesse em diversas áreas do conhecimento nos últimos anos, uma vez que foram reconhecidos como materiais capazes de substituir os ligantes tradicionais, como cimento Portland, cal e gesso. (RIVERA *et al.*, 2021).

Os ligantes álcali-ativados compreendem uma família de materiais geralmente consistindo em dois componentes essenciais: um precursor (fonte de aluminossilicatos) e um ativador alcalino (PALOMO *et al.*, 2021). São formados como resultado de um ataque alcalino sobre aluminossilicatos amorfos. Quando misturados com um ativador alcalino esses materiais endurecem, produzindo um material com boas propriedades de ligação (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a). Uma das características mais proeminentes da tecnologia de ativação alcalina é que tanto materiais naturais quanto subprodutos industriais e agrícolas podem ser usados como materiais primários (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a, GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2020; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; RIVERA *et al.*, 2021). No entanto, as propriedades finais dos ligantes álcali-ativados são influenciadas pelas características dos materiais primários e pelas condições de cura (OLIVEIRA *et al.*, 2022).

A tecnologia de álcali-ativação não é nova tendo sido reconhecida uma patente atribuída ao engenheiro alemão Khul em 1908, como o primeiro uso de ativação alcalina de aluminossilicatos (PROVIS, 2014). Mais tarde, na década de 1940, Purdon realizou extensos experimentos a partir da ativação alcalina de escórias de alto-forno. Glukhovsky, em 1967, produziu ligantes a partir da ativação alcalina de argilas os quais chamou de “cimentos de solo” ou “silicatos de solo” (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Já o termo 'geopolímero' foi concebido na década de 1970 pelo engenheiro francês Joseph Davidovits, tendo o mesmo patenteado várias formulações de ligantes obtidos a partir da ativação alcalina do metacaulim (PROVIS; BERNAL, 2014).

Embora, a profusão de diferentes nomenclaturas, o termo álcali-ativado é mais amplo e engloba materiais obtidos a partir de precursores ricos em aluminossilicatos com alto ou baixo teor de cálcio, enquanto os geopolímeros se referem mais frequentemente apenas aos materiais produzidos a partir de precursores ricos em aluminossilicatos, porém com baixos teores de cálcio (PROVIS; BERNAL, 2014).

2.4.1 Sistemas de álcali-ativação

Uma grande variedade de ligantes ativados por álcalis foi desenvolvida nas últimas décadas. Segundo Garcia-Lodeiro; Palomo; Fernández-Jiménez (2015a) os mesmos podem ser classificados de acordo com a natureza de seus componentes cimentícios em duas categorias principais: sistemas com alto teor de cálcio e sistemas com baixo teor de cálcio.

Nos sistemas com alto teor de cálcio, materiais ricos em silício e cálcio, como é o caso da escória de alto-forno, são ativados sob condições alcalinas relativamente moderadas. O principal produto desta reação é um gel C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado), semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, que absorve Al em sua estrutura. Segundo Provis e Bernal (2014) um sistema de alto teor de cálcio é definido como tendo uma razão $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ de aproximadamente 1.

Nos sistemas com baixo teor de cálcio, os materiais ativados contêm principalmente alumínio e silício, caso é o caso do metacaulim e das cinzas volantes do tipo F. Neste caso, para iniciar as reações são necessárias condições mais agressivas (meios altamente alcalinos e temperaturas de cura de 60°C - 200°C). O principal produto da reação é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N-A-S-H que pode ser considerado um precursor de zeólita (PALOMO *et al.*, 2014).

Existe ainda um terceiro tipo de ativação alcalina denominada ativação alcalina mista. Os ligantes gerados são conhecidos por cimentos híbridos ou cimentos alcalinos mistos. Estes materiais são formados pela ativação alcalina de materiais com teores de CaO , SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$ e costumam ser divididos em dois grupos: o grupo A inclui materiais com baixo teor de clínquer de cimento Portland e uma alta proporção (acima de 70%) de adições minerais. Exemplos são: cimento + escória, cimento + cinzas volantes, cimento + escória + cinzas volantes. O grupo B compreende as misturas que não contêm cimento Portland: escória de alto-forno+cinzas volantes, escórias de fósforo+escórias de alto-forno+cinzas volantes e similares (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

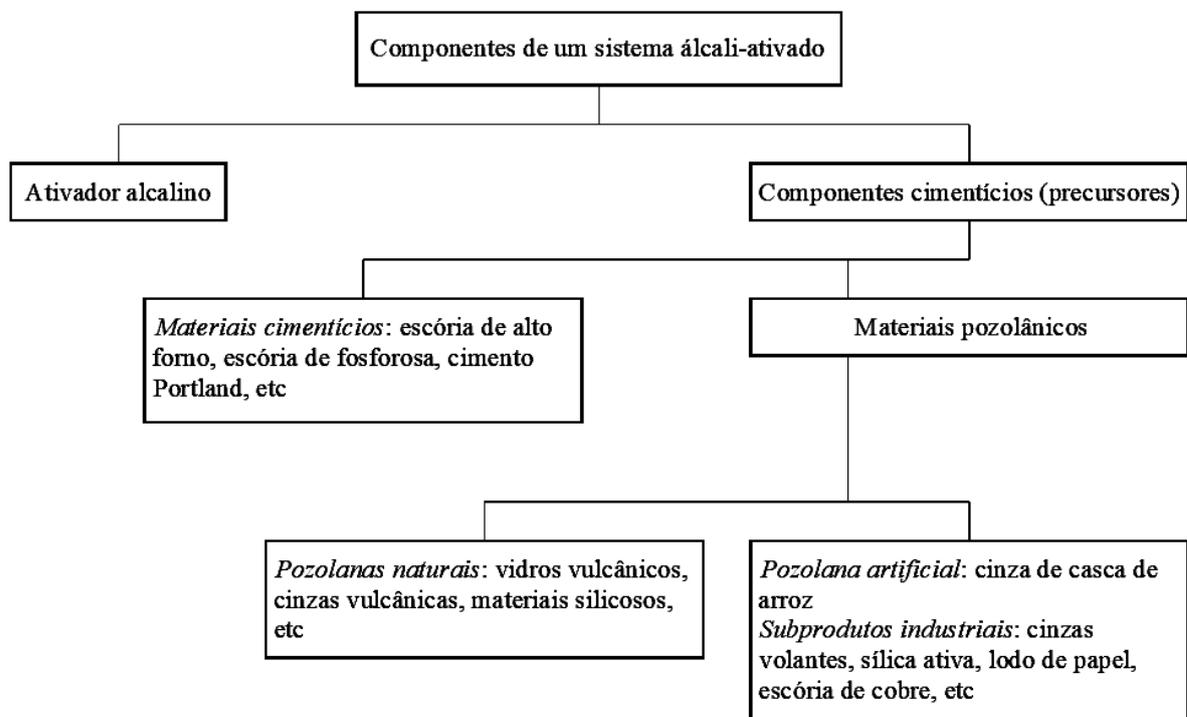
Os produtos de reação precipitados como resultado da hidratação do cimento híbrido são muito complexos, compreendendo uma mistura de géis cimentícios, incluindo C-A-S-H, N-A-S-H e C(N)-A-S-H (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

2.4.2 Precusores e ativadores

Segundo Palomo *et al.* (2021), em termos gerais, qualquer material que tenha uma certa quantidade de sílica reativa e alumina e com certo grau (de preferência alto) de desordem estrutural (materiais amorfos) pode ser usado como precursor.

Até agora os precusores mais estudados para a síntese desses novos ligantes foram escórias de alto-forno, cinzas volantes da combustão do carvão e metacaulim (RIVERA *et al.*, 2021). Entretanto, a gama de materiais, principalmente resíduos, que podem ser utilizados como precusores representa uma alternativa importante de pesquisas visando a diminuição de custos e impactos ambientais destes ligantes. Exemplos de diversos precusores podem ser visualizados na Figura 1.

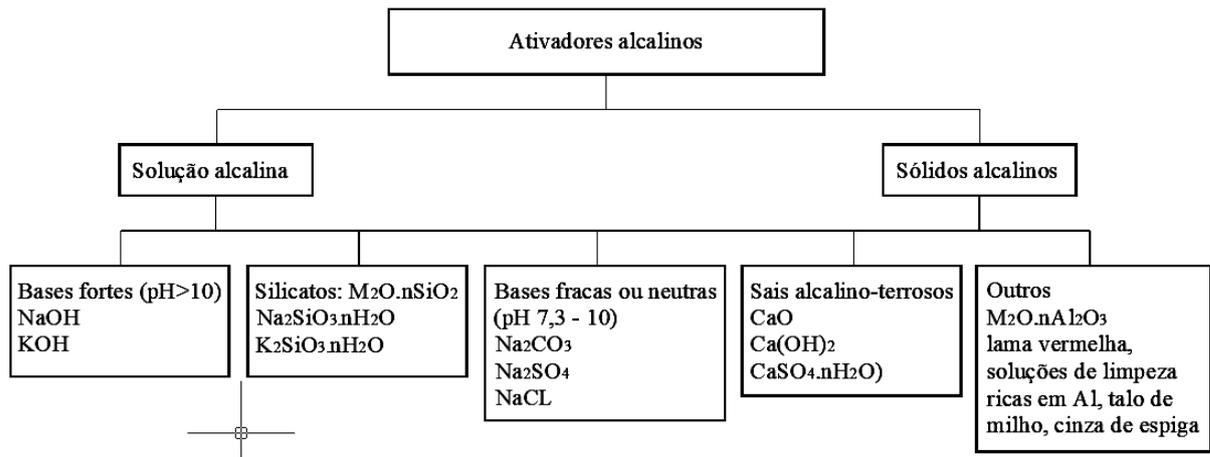
Fig. 1. Exemplos de componentes de um sistema álcali-ativado.



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro; Palomo; Fernández-Jiménes (2015b).

A escolha do ativador mais adequado deve ser feita em função da química do respectivo sistema adotado, do impacto ambiental, da tecnologia disponível para converter as matérias-primas em precursores, além das respectivas considerações logísticas e econômicas. (PALOMO et al., 2021). Exemplos de ativadores alcalinos podem ser visualizados na Figura 2.

Fig. 2. Exemplos de ativadores alcalinos.



Fonte: adaptado de Palomo *et al.* (2021).

Os ativadores alcalinos atualmente mais utilizados são hidróxidos de sódio (NaOH) ou potássio (KOH) e silicatos de sódio (Na₂SiO₃) ou potássio (K₂SiO₃) (RIVERA *et al.*, 2021). O uso de altas concentrações destes ativadores é bastante controverso, devido ao custo e aos impactos ambientais decorrentes da produção destes materiais (ZAHMAK *et al.*, 2021). A fabricação de NaOH envolve a emissão de CO₂: cerca de 1,12 kg de CO₂ por kg de NaOH e 1,2 kg CO₂ por kg de solução comercial de Na₂SiO₃ (MELLADO *et al.*, 2014). Além disso, estes materiais têm alto custo e podem apresentar problemas práticos de manuseio, pois são produtos viscosos, corrosivos e perigosos (PALOMO *et al.*, 2021; LUUKKONEN *et al.*, 2018). Portanto, adotar menores concentrações destes materiais pode acarretar benefícios econômicos e ambientais.

Nesse ponto, uma das vantagens de se trabalhar com sistemas com alto teor de cálcio é que o pH das soluções ativadoras é consideravelmente menor do que o necessário para ativar aluminossilicatos de baixo teor de cálcio. A razão é que enquanto o aumento do pH aumenta a solubilidade da sílica e da alumina, ao mesmo tempo diminui a solubilidade do cálcio (PALOMO *et al.*, 2021).

No entanto, nem todos os materiais apresentam proporções adequadas de Si, Al e Ca. Neste caso, uma alternativa é adotar sistemas binários ou ternários, associando diferentes

materiais, que além de aumentar a gama de materiais que podem ser utilizados em processos de álcali-ativação, podem melhorar as propriedades dos ligantes obtidos.

Consoli *et al.* (2021) e Lotero *et al.* (2021) têm investigado as propriedades de ligantes álcali-ativados compostos por vidro moído, cal de carbureto e hidróxido de sódio para estabilização de solos. Resíduos de cerâmica vermelha tendo como fontes de cálcio hidróxido de cálcio (REIG *et al.*, 2013) revelaram melhoras no tempo de pega e resistência mecânica.

Bruschi *et al.* (2021) desenvolveu um ligante álcali-ativado obtido a partir de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, cal de carbureto e hidróxido de sódio. O ligante utilizado possuía 70% de cinza e 30% de cal e concentração de álcalis (Na_2O) de 3,86%. O mesmo foi utilizado para estabilizar rejeitos de bauxita e demonstrou melhorar o comportamento mecânico dos rejeitos. O mesmo ligante foi utilizado por Santos *et al.* (2022) visando a estabilização de resíduos de mineração de ouro. Piyaphanuwat e Asavapisit (2018) utilizou cinza de casca de arroz e cal de carbureto ativados por silicato de sódio e carbonato de sódio para solidificar e estabilizar lodo de galvanoplastia. Os resultados demonstraram que a presença dos ativadores alcalinos acelerou as reações pozolânicas entre a cinza e a cal.

Neste projeto de pesquisa propõe-se a utilização de um ligante álcali-ativado obtido a partir de um cinza de casca de arroz (fonte de aluminossilicato), cal de casca de ovo hidratada (fonte de cálcio) e solução de hidróxido de sódio (ativador alcalino).

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na pesquisa foram: areia descartada de fundição (ADF) como resíduo a ser estabilizado; cinza de casca de arroz (CCA) como precursor, cal de casca de ovo hidratada (CCOH) como fonte de cálcio e hidróxido de sódio (NaOH) como ativador alcalino.

3.1.1 Areia descartada de fundição (ADF)

A ADF foi fornecida por uma indústria de fundição localizada no município de Erechim/RS. A amostra é do tipo areia verde (mistura de areia natural, bentonita, pó de carvão e água) e foi acondicionada em recipiente hermético no Laboratório. Como essa amostra havia sido descartada pela empresa no mesmo dia, não foi necessário submetê-la à secagem em estufa. Foi realizado o ensaio para determinação do teor de umidade conforme NBR 6457 (ABNT, 2016) e o resultado confirmou que a amostra estava seca. Para utilização, o material foi apenas peneirado (malha 2,0 mm). A Figura 3 apresenta a condição do material após peneiramento.

Fig. 3. Amostra da ADF utilizada na pesquisa.



Fonte: Autor (2023).

3.1.2 Cinza de casca de arroz (CCA)

A CCA é proveniente de uma usina termelétrica localizada ao sul do estado do Rio Grande do Sul. A queima é realizada sob uma temperatura que varia de 800-1.000°C por cerca de 8-12 segundos. Posteriormente o material resfria naturalmente até a temperatura ambiente. A CCA foi seca em estufa por no mínimo 48 h a 40 °C e em seguida, peneirada em peneira ASTM#200 (0,075 mm). A Figura 4 apresenta a CCA sem peneiramento (a) e após peneiramento (b).

Fig. 4. Amostra da CCA utilizada na pesquisa: sem peneiramento (a) e após peneiramento (b).



Fonte: Autor (2023).

3.1.3 Cal de casca de ovo hidratada (CCOH)

A cal de casca de ovo hidratada (CCOH) foi produzida no laboratório da UFFS – campus Erechim, a partir das cascas de ovos coletadas em padarias de Erechim - RS. O processo de produção da cal compreendeu: lavagem, secagem a 50°C, trituração das cascas de ovo em moinho de facas, calcinação em forno mufla (6 horas à 1050 °C), hidratação em água destilada (48 horas), secagem em estufa ventilada (48 horas) e passagem do material por peneira de 0,075 mm, conforme metodologia descrita em Araújo *et al.* (2021). A Figura 5 apresenta o aspecto final da cal obtida com esse processo.

Fig. 5. Cal de Casca de Ovo Hidratada.

Fonte: Autor (2023).

3.1.4 Hidróxido de sódio (NaOH)

Como ativador alcalino se utilizou NaOH comercial em forma de pérolas com pureza mínima de 97 %.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

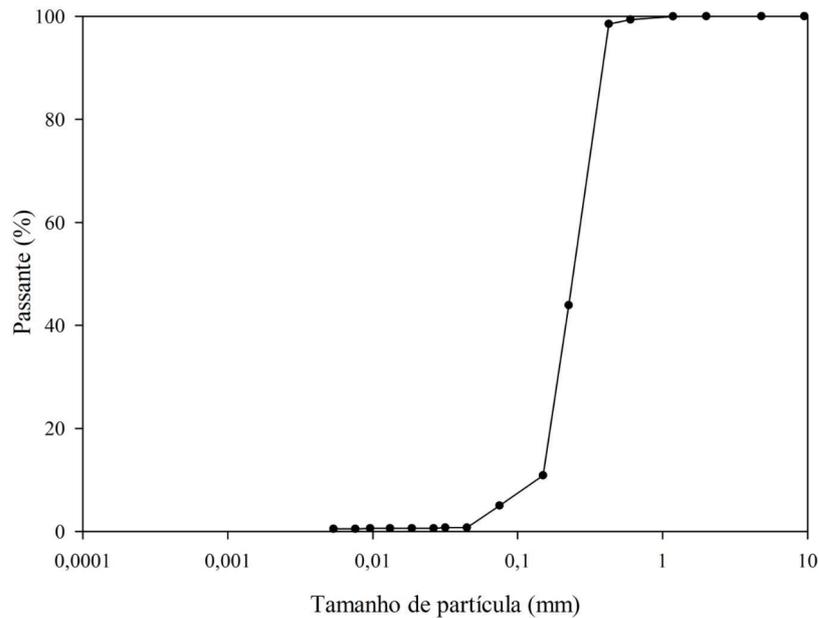
3.2.1 Areia descartada de fundição

A ADF foi caracterizada fisicamente por meio da determinação de massa específica das partículas [NBR 6458 (ABNT, 2017)] e distribuição granulométrica [NBR 7181 (ABNT, 2018)]. A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas da ADF e a Figura 6 a curva de distribuição granulométrica.

Tabela 1. Propriedades físicas da ADF.

| Propriedade | Resultado |
|---|-----------|
| Massa específica real dos grãos ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 2,52 |
| Diâmetro médio das partículas (D_{50}) (mm) | 0,26 |
| Diâmetro efetivo das partículas (D_{10}) (mm) | 0,14 |
| Coefficiente de uniformidade – C_u (D_{60}/D_{10}) | 2,14 |
| Coefficiente de curvatura – C_c ($D_{30}^2/(D_{10}\cdot D_{60})$) | 0,95 |

Fonte: Autor (2023).

Fig. 6. Curva de distribuição granulométrica da ADF.

Fonte: Autor (2023).

A ADF se caracteriza por ser um material de natureza não-plástica. A massa específica real dos grãos é de $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$ e está dentro da faixa dos resultados obtidos por outros autores (ARULRAJAH *et al.* 2017; PRIYADARSHINI; GIRI, 2022; FERRAZO *et al.* 2023). Apresenta distribuição granulométrica uniforme ($C_u < 6$) com diâmetro médio das partículas (D_{50}) igual a 0,26 mm e se caracteriza como uma areia mal graduada - SP [D2487 (ASTM, 2017)].

A Tabela 2 apresenta a caracterização química da ADF realizada por Bragagnolo *et al.* (2018).

Tabela 2. Composição química da ADF (%).

| Óxido | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | Outro | P. F. |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|-------|
| ADF | 90,4 | 2,94 | 2,07 | - | - | 0,18 | - | 0,09 | 0,45 | - | 0,99 | 2,85 |

Fonte: adaptado de Bragagnolo *et al.* (2018).

A ADF apresenta um alto teor de óxido de sílica (SiO₂) acompanhado de outros óxidos como o óxido de ferro (Fe₂O₃) e o óxido de alumínio (Al₂O₃) provenientes do processo de fundição e do aglutinante utilizado. Em relação à mineralogia, a ADF apresenta essencialmente fases cristalinas de quartzo (SiO₂) (BRAGAGNOLO *et al.*, 2018).

Em relação à classificação ambiental, foram realizados testes de lixiviação conforme a NBR 10005 (ABNT, 2004b) e solubilização conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004c) Os resultados, apresentados na Tabela 3, foram comparados com os limites estabelecidos pelos

anexos F e G da NBR 10004 (ABNT, 2004a). A ADF apresentou solubilização de Mn acima dos limites, caracterizando-a como resíduo não-perigoso e não-inerte (Classe II A).

Tabela 3. Composição química dos extratos lixiviado e solubilizado da ADF (mg/L).

| Extrato lixiviado | | | Extrato solubilizado | | |
|-------------------|--------------|----------------|----------------------|---------------|----------------|
| Elemento | Concentração | Limite Anexo F | Elemento | Concentração | Limite Anexo G |
| Ag | 0 | 5 | Ag | 0 | 0,05 |
| As | 0 | 1 | Al | 0,114 | 0,2 |
| Ba | 0,072 | 70 | As | 0 | 0,01 |
| Cd | 0 | 0,5 | Ba | 0,019 | 0,7 |
| Cr total | 0,002 | 5 | Cd | 0 | 0,005 |
| Hg | 0 | 0,1 | Cr | 0 | 0,05 |
| Pb | 0,010 | 1 | Cu | 0 | 2 |
| Se | 0 | 1 | Fe | 0,006 | 0,3 |
| | | | Hg | 0 | 0,001 |
| | | | Mn | 0,116 | 0,1 |
| | | | Na | 81,70 | 200 |
| | | | Pb | 0,004 | 0,01 |
| | | | Se | 0 | 0,01 |
| | | | Zn | 0 | 5 |
| | | | Surfactantes | Não detectado | 0,5 |

Fonte: Autor (2024).

3.2.2 Cinza de casca de arroz

A CCA foi previamente caracterizada por Pelisser *et al.* (2023) por meio da determinação da massa específica das partículas [NBR 16605 (ABNT, 2017)] e distribuição granulométrica obtida por difração de raios laser em um analisador de tamanho de partículas, marca Cilas, modelo 1064. Já a área superficial específica foi obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller – BET, usando o equipamento *Quanta Chrome*, modelo NOVA 2200e.

As propriedades físico-químicas do CCA são fortemente influenciadas pela sua origem e pelas condições de processamento. Os parâmetros físicos mais importantes para a reatividade da CCA são a área superficial específica e o tamanho da partícula: quanto menor o tamanho da partícula e maior a área superficial específica, maior o índice de atividade pozolânica (HOSSAIN; ROY; BAE, 2021; SIDDIKA *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2015). A elevada área superficial específica em relação ao tamanho de partícula é atribuída a sua estrutura celular microporosa (AMRAN *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2015).

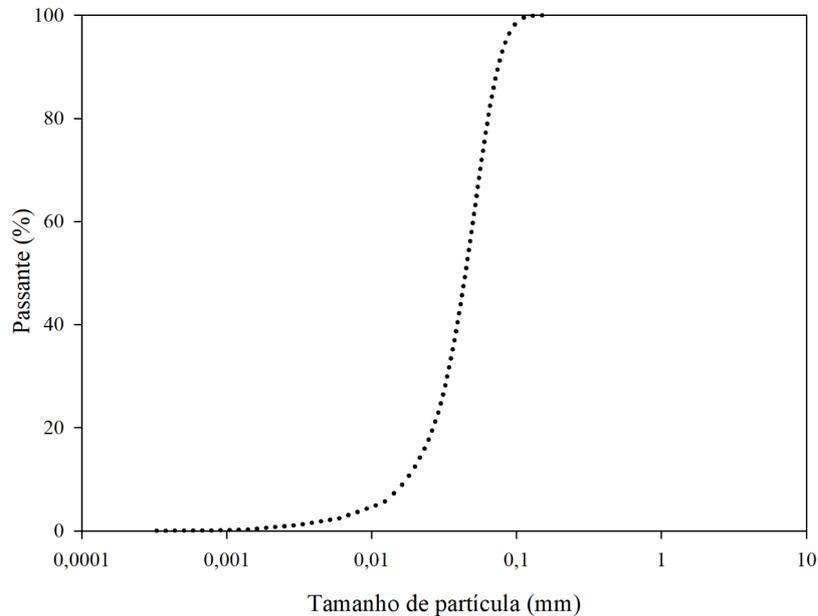
A Tabela 4 apresenta as propriedades físicas da CCA e a Figura 7 a curva de distribuição granulométrica. Embora os valores obtidos após peneiramento de tamanho médio de partícula (48,79 μm) e área superficial específica (10,74 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) serem maiores do que aqueles recomendados por alguns autores (XU *et al.*, 2015; VAN TUAN *et al.*, 2011; CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009), a CCA apresentou atividade pozolânica adequada. As propriedades físicas também são influenciadas pelas condições de queima, uma vez que o aquecimento a temperaturas elevadas por um longo período de tempo provoca um efeito de aglomeração, resultando em menor porosidade (AMRAN *et al.*, 2021).

Tabela 4. Propriedades físicas da CCA.

| Propriedade | CCA |
|---|-------|
| Massa específica real dos grãos ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$) | 2,29 |
| Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | 10,74 |
| Diâmetro médio das partículas (D_{50}) (μm) | 48,79 |
| Diâmetro efetivo das partículas (D_{10}) (μm) | 15,00 |
| Coefficiente de uniformidade – Cu (D_{60}/D_{10}) | 3,60 |
| Coefficiente de curvatura – Cc ($D_{30}^2/D_{60} \cdot D_{10}$) | 1,49 |

Fonte: adaptado de Pelisser *et al.* (2023).

Fig. 7. Curva de distribuição granulométrica da CCA.



Fonte: adaptado de Pelisser *et al.* (2023).

A atividade pozolânica da CCA foi analisada seguindo os procedimentos da norma brasileira NBR 15895 (ABNT 2010). O índice de atividade pozolânica (IAP) da CCA é 724,6 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de pozolana (PELISSER *et al.*, 2023), ligeiramente superior ao mínimo de

700 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de pozolana preconizado pela norma francesa NFP 18-513 (AFNOR, 2012).

A Tabela 5 apresenta a caracterização química da CCA realizada por Reis *et al.* (2022). Os resultados revelam um alto teor de óxido de sílica (SiO_2) como era previsto. A soma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ excede 70%, o que permite caracterizar a CCA como uma pozolana Classe F [C-618(ASTM, 2019)]. A composição mineralógica da CCA é essencialmente quartzo (Si_3O_6), cristobalita (Si_4O_2) e compostos amorfos (REIS *et al.*, 2022).

Tabela 5. Composição química da CCA (%).

| Óxido | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | SO_3 | K_2O | Na_2O | P_2O_5 | Outro | P. F. |
|-------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|------|------|---------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------|-------|
| CCA | 87,6 | 0,09 | 0,61 | 0,36 | 0,33 | 0,88 | 0,22 | 2,87 | 0,01 | 0,48 | 0,15 | 6,41 |

Fonte: adaptado de Reis *et al.* (2022).

Em relação à classificação ambiental da CCA, foi realizada a caracterização do material a partir da composição dos extratos lixiviados e solubilizados de acordo com as normas brasileiras NBR 10004, NBR 10005 e NBR 10006. Os extratos foram analisados comparando a sua composição química com os limites impostos no Anexo F para lixiviados e Anexo G para solubilizados (NBR 10004), conforme demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química dos extratos lixiviado e solubilizado da CCA (mg/L).

| Extrato lixiviado | | | Extrato solubilizado | | |
|-------------------|--------------|----------------|----------------------|---------------|----------------|
| Elemento | Concentração | Limite Anexo F | Elemento | Concentração | Limite Anexo G |
| Ag | 0 | 5 | Ag | 0 | 0,05 |
| As | 0,001 | 1 | Al | 0,001 | 0,2 |
| Ba | 0 | 70 | As | 0,003 | 0,01 |
| Cd | 0 | 0,5 | Ba | 0,003 | 0,7 |
| Cr total | 0,007 | 5 | Cd | 0,002 | 0,005 |
| Hg | 0 | 0,1 | Cr | 0 | 0,05 |
| Pb | 0,008 | 1 | Cu | 0 | 2 |
| Se | 0 | 1 | Fe | 0,019 | 0,3 |
| | | | Hg | 0 | 0,001 |
| | | | Mn | 0,374 | 0,1 |
| | | | Na | 0 | 200 |
| | | | Pb | 0 | 0,01 |
| | | | Se | 0 | 0,01 |
| | | | Zn | 0 | 5 |
| | | | Surfactantes | Não detectado | 0,5 |

Fonte: Autor (2024).

A análise do extrato lixiviado revelou que a CCA não apresentou toxicidade, pois nenhum elemento químico ultrapassou os limites estabelecidos no Anexo F. No entanto, o extrato solubilizado da CCA apresentou concentração de manganês (Mn) superior ao limite estabelecido no Anexo G (valores em negrito). Portanto, a CCA é classificada como resíduo Classe II A-Não Perigoso-Não inerte.

3.2.3 Cal de casca de ovo hidratada

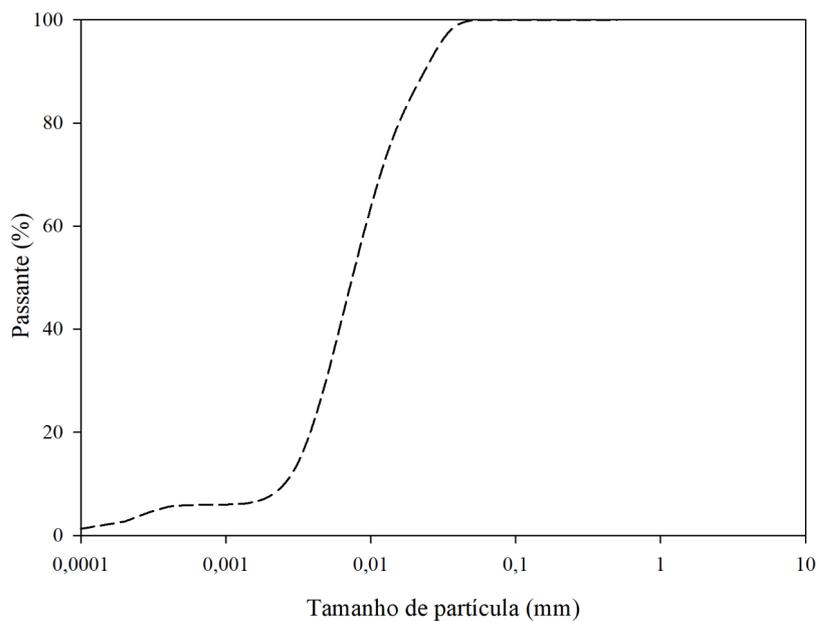
A CCOH foi previamente caracterizada por Ferrazzo *et al.* (2023) por meio da determinação da massa específica das partículas e distribuição granulométrica obtida por difração de raios laser. A Tabela 7 apresenta as propriedades físicas da ADF e a Figura 8 a curva de distribuição granulométrica.

Tabela 7. Propriedades físicas da CCOH.

| Propriedade | CCOH |
|---|-------|
| Massa específica real dos grãos ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 2,24 |
| Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 4,18 |
| Diâmetro médio das partículas (D_{50}) (μm) | 10,27 |
| Diâmetro efetivo das partículas (D_{10}) (μm) | 2,53 |

Fonte: adaptado de Ferrazzo *et al.* (2023).

Fig. 8. Curva de distribuição granulométrica da CCOH.



Fonte: adaptado de Ferrazzo *et al.* (2023).

A CCOH atende os requisitos físicos estabelecidos pela NBR 7175 (ABNT, 2003) — porcentagem retida acumulada inferior ou igual a 0,5% na peneira de 0,6 mm e inferior ou igual a 10% na peneira de 0,075 mm — para ser classificada como do tipo CH-I.

A Tabela 8 apresenta a caracterização química da CCOH realizada por Consoli *et al.* (2020).

Tabela 8. Composição química da CCOH (%).

| Óxido | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | Outro | P. F. |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|-------|
| CCOH | 0,31 | 0,36 | 0,13 | - | 1,17 | 72,9 | - | - | - | - | - | 25,14 |

Fonte: adaptado de Consoli *et al.* (2020).

A CCOH apresenta um elevado teor (73%) de óxido de cálcio (CaO), além de uma pequena quantidade de outros óxidos. O teor de óxidos totais na base de não-voláteis (CaO + MgO), calculado segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003), permite classificar a CCOH como cal hidratada do tipo CH-I.

A composição mineralógica da CCOH compreende portlandita (Ca(OH)₂) e calcita (CaCO₃) (CONSOLI *et al.*, 2020).

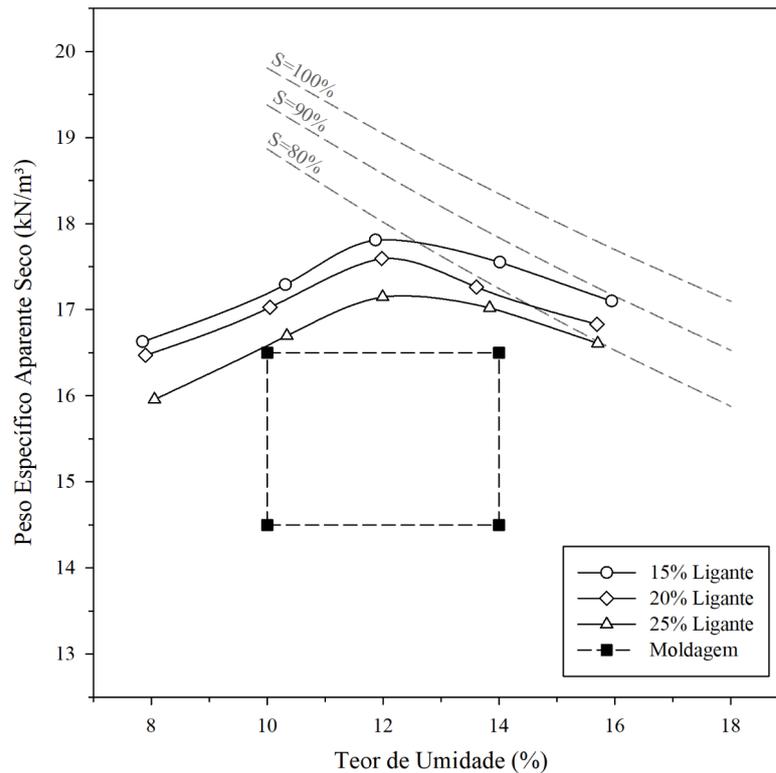
3.3 MÉTODOS

Um estudo das diferentes razões CCA/CCOH, conjuntamente com diferentes concentrações molares da solução ativadora de NaOH, visando a obtenção do LAA com melhores propriedades já foi realizado por estudos anteriores do grupo de pesquisa (PAIXÃO, 2022). A relação CCOH/CCA que apresentou melhores resultados foi de 0,25 com concentração molar de 1M e relação sólido/líquido de 1,00 o que resultou num teor de álcalis (Na₂O) de 3,2 % em massa. Ferreira *et al.* (2023), realizaram estudo de um ligante também com CCA e CCOH e obtiveram razão CCOH/CCA de 0,30 e teor de álcalis de 3% como melhores relações, o que demonstra que a dosagem do ligante utilizado é adequada.

As razões ADF/LAA adotadas para o programa experimental foram 85/15, 80/20 e 75/25 definidas a partir da pesquisa bibliográfica de estudos anteriores com estabilização de resíduos e solos arenosos finos a partir de LAA cinza/cal (BRUSCHI *et al.*, 2021; QUEIROZ *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2022; FERRAZZO *et al.*, 2023).

Além disso, também foram realizados ensaios de compactação (Figura 9) com energia modificada das misturas (ADF+CCA+CCOH), seguindo a normativa ASTM D1557 (ASTM, 2012).

Fig. 9. Curvas de compactação das misturas ADF + Ligante e pontos de moldagem.



Fonte: Autor (2023)

A partir das curvas de compactação obtidas foram definidos teores de umidade e de peso específico para serem estudados. Em relação ao teor de umidade, adotou-se como valor máximo 14% e como valor mínimo 10%, obtendo-se dessa forma um ponto no ramo seco e outro no ramo úmido das três curvas. Tomando como referência a curva de compactação da mistura ADF+25% de ligante e os teores de umidade selecionados, foi definido o peso específico aparente seco máximo para moldagem como 16,5 kN/m³ e como mínimo dois pontos abaixo desse valor (14,5 kN/m³).

Dessa forma, o planejamento experimental teve como variáveis ou fatores controláveis: (A) o teor de LAA em relação à ADF, (B) o peso específico seco e (C) o teor de umidade. Como variáveis fixadas tem-se (i) a temperatura de cura, que foi definida como temperatura ambiente (23°C), em virtude de permitir um maior potencial de aplicação do material nesta condição de cura e (ii) o tempo de cura definido como 7 e 28 dias, sendo que esta variável foi estudada por meio blocagem experimental.

O planejamento experimental proposto para a pesquisa, consistiu em um planejamento fatorial composto central com 3 fatores e pontos axiais face-centrados ($\alpha=1$). As combinações foram realizadas em duplicata nos pontos fatoriais (16), axiais (12) e quintuplica no ponto central (5), o que resultou em 33 experimentos para a variável resposta. O

planejamento experimental foi realizado em 2 blocos, um para cada tempo de cura (7 e 28 dias). Os fatores controláveis e os níveis estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9. Fatores controláveis e níveis do planejamento experimental.

| Fatores controláveis | Símbolo | Nível inferior | Ponto central | Nível superior |
|---------------------------------------|---------|----------------|---------------|----------------|
| | | -1 | 0 | 1 |
| Teor de ligante (%) | A | 15 | 20 | 25 |
| Peso específico (kN.m ⁻³) | B | 14,5 | 15 | 16,5 |
| Teor de umidade inicial (%) | C | 10 | 12 | 14 |

Fonte: Autor (2022).

Como variável resposta ou variável dependente, onde foram analisados os efeitos dos fatores controláveis, adotou-se a Resistência à Compressão Simples (RCS).

Posteriormente, a influência das variáveis de controle sobre a de resposta foi analisada usando uma análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança (valor-P < 0,05) em Software Minitab®.

3.3.1 Procedimentos experimentais

3.3.1.1 Resistência à Compressão Simples (RCS)

Para a moldagem dos corpos de prova os materiais (ADF, CCA, CCOH, água e NaOH) inicialmente foram pesados conforme a dosagem necessária para cada tratamento. Após mistura dos materiais sólidos (ADF, CCA e CCOH) foram adicionadas as frações líquidas (água e solução NaOH) e realizada nova mistura até a homogeneização.

Os procedimentos de moldagem seguiram o método de subcompactação, no qual cada mistura foi compactada em três camadas em um molde cilíndrico de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura para um peso específico seco, teor de umidade e teor de ligante definido. O topo de cada camada foi levemente escarificado. Após o processo de moldagem, os corpos de prova foram imediatamente extraídos do molde tripartido e seu peso, diâmetro e altura medidos com precisão de 0,01 g e 0,1 mm. Os corpos de prova foram considerados adequados se atendessem aos seguintes critérios: peso específico $\pm 1\%$ do valor alvo; umidade $\pm 0,5\%$ do valor alvo; diâmetro $\pm 0,5$ mm do valor alvo; e a altura ± 1 mm do valor alvo. Um corpo de prova após moldagem é apresentado na Figura 10a.

Os corpos de prova foram então colocados em sacos plásticos herméticos (Figura 10b) para evitar variações significativas do teor de umidade e mantidos em temperatura controlada

($23 \pm 2^\circ\text{C}$) durante o período de cura (7 e 28 dias). Um dia antes do período de cura pré-determinado, os corpos de prova foram submersos em água por 24 h para evitar influência da sucção nos resultados, conforme proposto por Consoli, Dalla Rosa e Saldanha (2011).

Fig. 10. Corpos de prova para RCS: após moldagem (a) e acondicionados em sacos plásticos (b).



(a)



(b)

Fonte: Autor (2023)

O ensaio de RCS seguiu a metodologia da ASTM C39 (ASTM, 2020) e foi realizado em uma prensa automática com célula de carga com capacidade de 50 kN e resolução de 5N. A velocidade de deformação dos ensaios foi de $1,14 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A Figura 11 apresenta uma fratura típica dos corpos de prova após o ensaio de RCS. Como critério de aceitação dos dados obtidos, estabeleceu-se que as resistências individuais das repetições poderiam apresentar um desvio de até 10% da resistência média.

Fig. 11. Fratura típica após ensaio de RCS.



Fonte: Autor (2023).

3.3.1.2 Durabilidade

O ensaio de durabilidade é baseado na determinação da perda de massa, variação de umidade e variação de volume produzida por ciclos de molhagem e secagem (ASTM D559, 2015).

Tendo em vista que para este ensaio, os corpos de prova têm dimensões de 100 mm de diâmetro e 127,3 mm de altura, o que resultaria num volume grande de material a ser utilizado, o mesmo foi aplicado apenas ao tratamento com o melhor desempenho mecânico e também ao tratamento com pior desempenho mecânico, com 7 e 28 dias de cura, conforme demonstrado na Tabela 10. O processo de moldagem foi o mesmo utilizado para os corpos de prova destinados ao ensaio de RCS.

O ensaio compõe-se de 12 ciclos com duração de 48 horas: 5 horas de imersão em água desmineralizada com pH neutro (7), a 23°C; 42 horas de secagem em estufa a 71 °C e 1 hora de intervalo para escovação e pesagem a fim de avaliar a perda de massa. A escovação deve ser feita na lateral do corpo de prova (18 a 20 vezes) no topo e na base (4 vezes cada) com uma força de 13 N. Para melhor resultado esse processo foi realizado sobre uma balança.

3.3.1.3 Lixiviação a partir do ensaio de durabilidade

Para a análise de uma possível lixiviação de contaminantes do material estabilizado, foi utilizado o teste proposto por Bruschi *et al.* (2022). Nesse método, durante a execução do ensaio de durabilidade, os corpos de prova são alocados separadamente em tanques plásticos cúbicos ($V=8\text{dm}^3$) seláveis, conforme demonstrado na Figura 12. Em cada tanque foram adicionados 3 litros de água desmineralizada que foi sendo reposta conforme necessidade para manter o volume inicial constante. A lixiviação foi analisada a partir da coleta de amostras de cada tanque a cada três ciclos de durabilidade (ciclos 3, 6, 9 e 12).

A escolha por este ensaio inovador se deu pela possibilidade de avaliar o comportamento de lixiviação do material sob condições de intemperismo, representadas pelos ciclos de molhagem, secagem e abrasão do ensaio de durabilidade. A fim de comparação para os resultados obtidos pelo método acima descrito, foram realizados ensaios de lixiviação conforme a NBR 10005 (ABNT 2004b).

Fig. 12. Corpos de prova do ensaio de durabilidade submersos separadamente.



Fonte: Autor (2023).

Para determinar as concentrações de metais presentes nos extratos lixiviados das amostras foi utilizada a Técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). As análises foram realizadas em espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPE – marca *Shimadzu*, modelo ICPE-9800), utilizando solução padrão multi elemento *ICP Certipur* (marca *Merck*).

As concentrações de metais foram comparadas com três legislações relativas à qualidade da água, sendo CONAMA 460 (CONAMA, 2013), lista holandesa (VROM, 2000) e EPA (USEPA 2009), além dos limites de toxicidade impostos no Anexo F para extratos lixiviados da NBR 10004 (ABNT 2004a) e da EPA (USEPA, 2004).

3.3.1.4 RCS subsequente a ciclos de molhagem e secagem

Com o objetivo de analisar o desempenho mecânico sob situações climáticas agressivas, foram realizados ensaios de RCS em meio a ciclos de molhagem e secagem conforme realizado em outros estudos (CONSOLI *et al.*, 2018; GOLDONI *et al.*, 2023; HOY *et al.*, 2017). Para tanto, foram moldados corpos de prova tal qual o procedimento adotado no ensaio de RCS e que posteriormente foram submetidos aos ciclos de molhagem e secagem na mesma sequência e duração dos ciclos do ensaio de durabilidade. A cada intervalo de três ciclos (ciclos 3, 6, 9, 12) uma duplicata dos corpos de prova foi retirada e submetida ao ensaio de RCS.

O planejamento experimental dos ensaios descritos em 3.3.1.2, 3.3.1.3 e 3.3.1.4 estão demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10. Planejamento experimental do ensaio de durabilidade associado à compressão simples e a lixiviação

| Ensaio | Fatores | | | | | Denominação |
|--|---------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------|----------------------|-------------|
| | Teor de ligante (%) | Peso específico (kN.m ⁻³) | Teor de umidade (%) | Temperatura (°C) | Tempo de cura (dias) | |
| Durabilidade (ASTM D559-15) associado à lixiviação (BRUSCHI <i>et al.</i> , 2022) e à compressão simples | 25 | 16,5 | 14 | 23 | 7 e 28 | A |
| | 15 | 14,5 | 10 | | | B |
| Lixiviação [NBR 10005 (ABNT 2004)]. | | | | | | |

Fonte: Autor (2023).

3.3.1.5 Relações com o índice η/B_{iv}

Consoli *et al.* (2019) desenvolveu um método de dosagem racional para solos artificialmente cimentados baseado no índice porosidade/teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}). A porosidade (η) é obtida em função do peso específico aparente seco (γ_d), do conteúdo de solo (S), pozolana (P) e cal (C), considerando a massa específica de cada um destes materiais (γ_{sS} , γ_{sP} e γ_{sC}), conforme Equação 1. O teor volumétrico de ligante (B_{iv}) é calculado a partir das relações volumétricas dos materiais precursores (pozolana e cal) com o volume total da amostra (Equação 2).

$$\eta = 100 - 100 \left\{ \left[\frac{\gamma_d}{\frac{S}{100} + \frac{P}{100} + \frac{C}{100}} \right] \left[\frac{S}{\gamma_{sS}} + \frac{P}{\gamma_{sP}} + \frac{C}{\gamma_{sC}} \right] \right\} \quad (1)$$

$$B_{iv} = \frac{V_P + V_C}{V} = \frac{\frac{mP}{\gamma_{sP}} + \frac{mC}{\gamma_{sC}}}{V} \quad (2)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de RCS foram relacionados com o índice porosidade/teor volumétrico de ligante (η/B_{iv}) visando discutir e validar a metodologia apresentada.

3.3.1.6 Análise mineralógica, microestrutural e química

Visando identificar a composição mineralógica e microestrutural da mistura com melhor desempenho mecânico, foram realizadas análises através da técnica de difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Foram coletadas amostras provenientes do ensaio de RCS aos 7 e 28 dias, com subsequente paralisação das reações químicas conforme metodologia de Caicedo (2020), com imersão em acetona P.A., secagem em estufa (40°C, 24h) e acondicionamento em recipiente hermético.

A difratometria de raios-X foi realizada em equipamento modelo Miniflex® 300 Rigaku, com um detector sensível, varredura com θ de 5 a 100°, passos de 0,03°, operado a 30 kV e 10 mA. A identificação das fases cristalinas foi realizada comparando o difratograma da

amostra com o banco de dados do *Crystallography Open Database* no software HighScore Plus®. A Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (marca Tescan, modelo Vega 3), nas seguintes condições: elétrons secundários com ampliação de 250 vezes, voltagem do feixe de elétrons de 20 kV.

Para complementar as avaliações feitas por DRX e MEV, foi realizada análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, permitindo a identificação, caracterização e quantificação de diversos compostos moleculares. A técnica é baseada no fato que ligações e grupamentos químicos vibram em frequências específicas do comprimento de onda da luz. Se a molécula receber luz na mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. A técnica de FTIR foi realizada em um espectrômetro FT-IR *Shimadzu IRPrestige-21*, dentro da faixa de 4000–400 cm^{-1} , em intervalos de 2 cm^{-1} . Pastilhas foram preparadas com 0,1 g de amostra seca e moída em 0,3g de KBr, pois o brometo de potássio não apresenta absorção nessa faixa de onda.

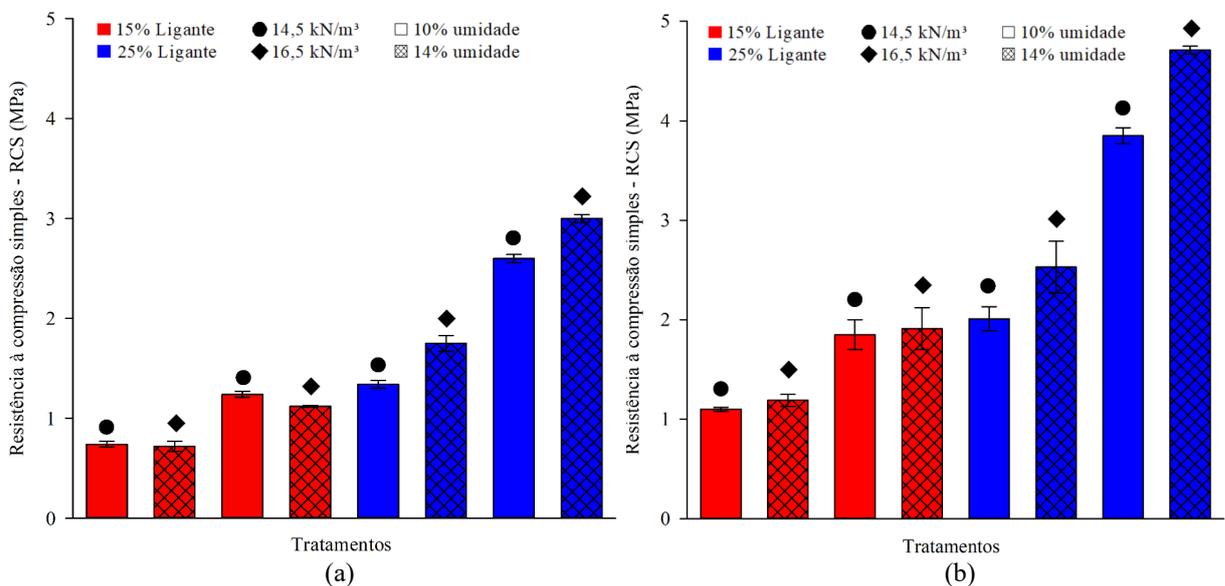
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES

A Figura 13 exibe os resultados médios de resistência à compressão simples (RCS) para os diferentes tratamentos. Os níveis superiores dos fatores controláveis (teor de ligante, peso específico e teor de umidade) apresentaram os maiores valores de RCS. O tratamento com melhor desempenho (25% LAA, 16,5 kN.m⁻³ e 14% w) atingiu uma RCS média de 4,71 MPa aos 28 dias de cura. Em contrapartida, o pior desempenho foi observado com os níveis inferiores dos fatores controláveis (15% LAA, 14,5 kN.m⁻³ e 10% w), resultando em uma RCS média de 1,10 MPa aos 28 dias de cura.

Os valores de RCS aos 28 dias de cura foram superiores àqueles obtidos aos 7 dias, na medida em que as reações de cimentação ocorrem ao longo do tempo. A RCS média dos tratamentos aos 7 dias de cura variou de 0,72 a 3,00 MPa, enquanto que aos 28 dias de cura a RCS média variou de 1,10 a 4,71 MPa.

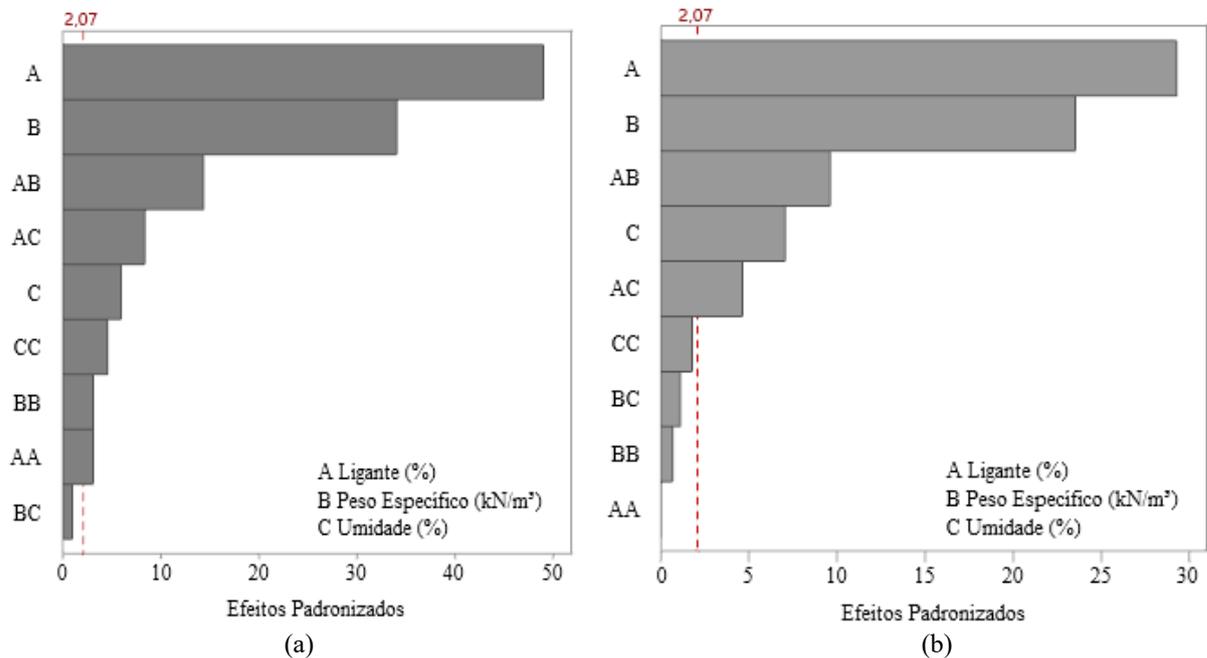
Fig. 13. Resultados médios da RCS: aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) de cura.



Fonte: Autor (2023).

Após a análise dos resultados, foi possível identificar os fatores controláveis e suas interações que influenciam significativamente os resultados de RCS aos 7 e 28 dias de cura, apresentados através de um gráfico de Pareto (Figura 14).

Fig. 14. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para RCS: aos 7 dias (a) e 28 dias (b) e cura.



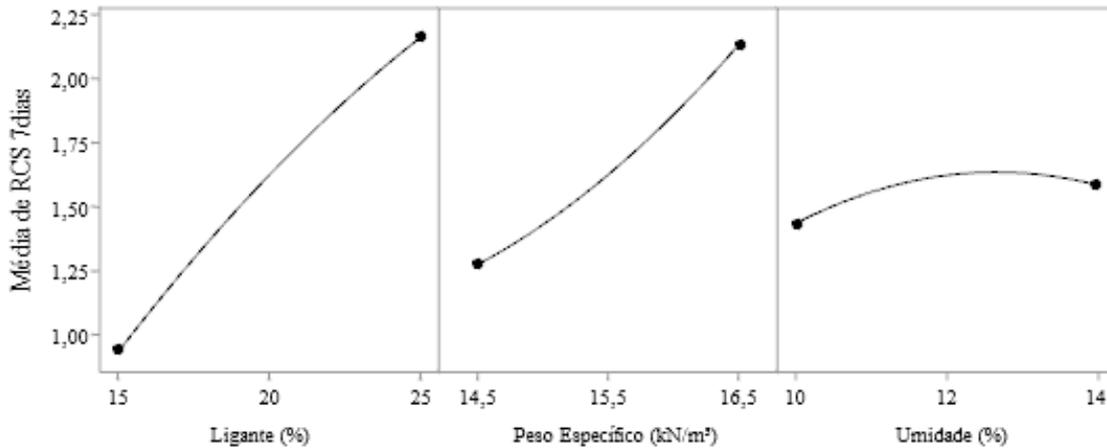
Fonte: Autor (2023).

O gráfico de Pareto mostra que todos os fatores controláveis: teor de ligante (A), peso específico (B) e umidade (C) são significativos ($\text{valor-P} < 0,05$) aos 7 e 28 dias de cura, bem como algumas interações de segunda ordem (AB e AC). O teor de ligante é o fator mais significativo, a frente do peso específico e da umidade. Além disso, através da análise da variância de segunda ordem verificou-se que a influência dos fatores é não-linear aos 7 dias de cura e linear aos 28 dias, como pode ser observado através do efeito quadrático dos fatores (AA, BB e CC) bem como na tabela da ANOVA no Apêndice A.

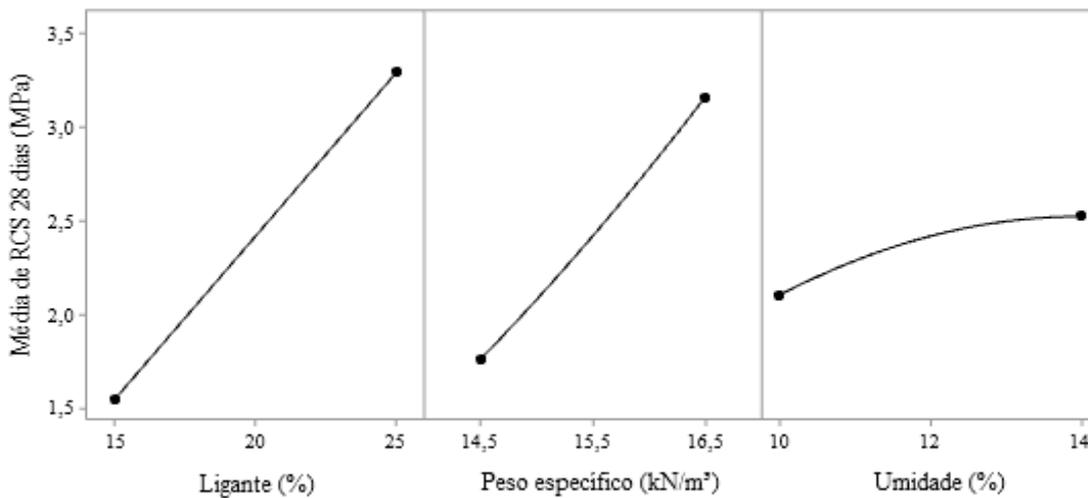
O gráfico dos efeitos principais (Figuras 15) mostra que o aumento do teor de ligante (A), do peso específico (B) e do teor de umidade (C) produzem um aumento nos resultados de RCS aos 7 e 28 dias de cura. Portanto, o efeito destes fatores nesse caso é positivo, dentro dos intervalos estudados.

A influência positiva do teor de ligante (A) no aumento da RCS se justifica pelo consequente acréscimo de materiais reativos na mistura, o que resulta na precipitação de maiores quantidades de géis cimentantes, promovendo ganhos de resistência devido a formação de uma matriz sólida que interliga as partículas da ADF. O teor de ligante exerce maior influência que o peso específico aparente seco na estabilização de materiais com ligantes álcali-ativados, devido a potencialização das reações pelos ativadores alcalinos (BRUSCHI et al., 2021; SANTOS et al., 2022; FERRAZZO et al, 2023).

Fig. 15. Gráfico de efeitos principais para RCS: aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) de cura.



(a)



(b)

Fonte: Autor (2023).

O peso específico aparente seco (B) tem uma influência positiva na variável resposta, que pode ser explicada pelo aumento dos pontos de contato entre as partículas devido ao menor índice de vazios. Isso possibilita um maior intertravamento resultando em um aumento da resistência do material. Além disso, um menor volume de vazios permite potencializar a interação entre os precursores e os ânions e cátions dissolvidos na solução ativadora, o que colabora para que as reações químicas ocorram (ACOSTA, 2021).

Embora sendo o fator com menor magnitude de influência em relação aos demais, o teor de umidade (C) tem uma função importante nos sistemas álcali-ativados, atuando como um meio para que ocorram as reações de polimerização por condensação. Nesse processo, a água é utilizada para a dissolução dos aluminossilicatos por hidrólise alcalina e,

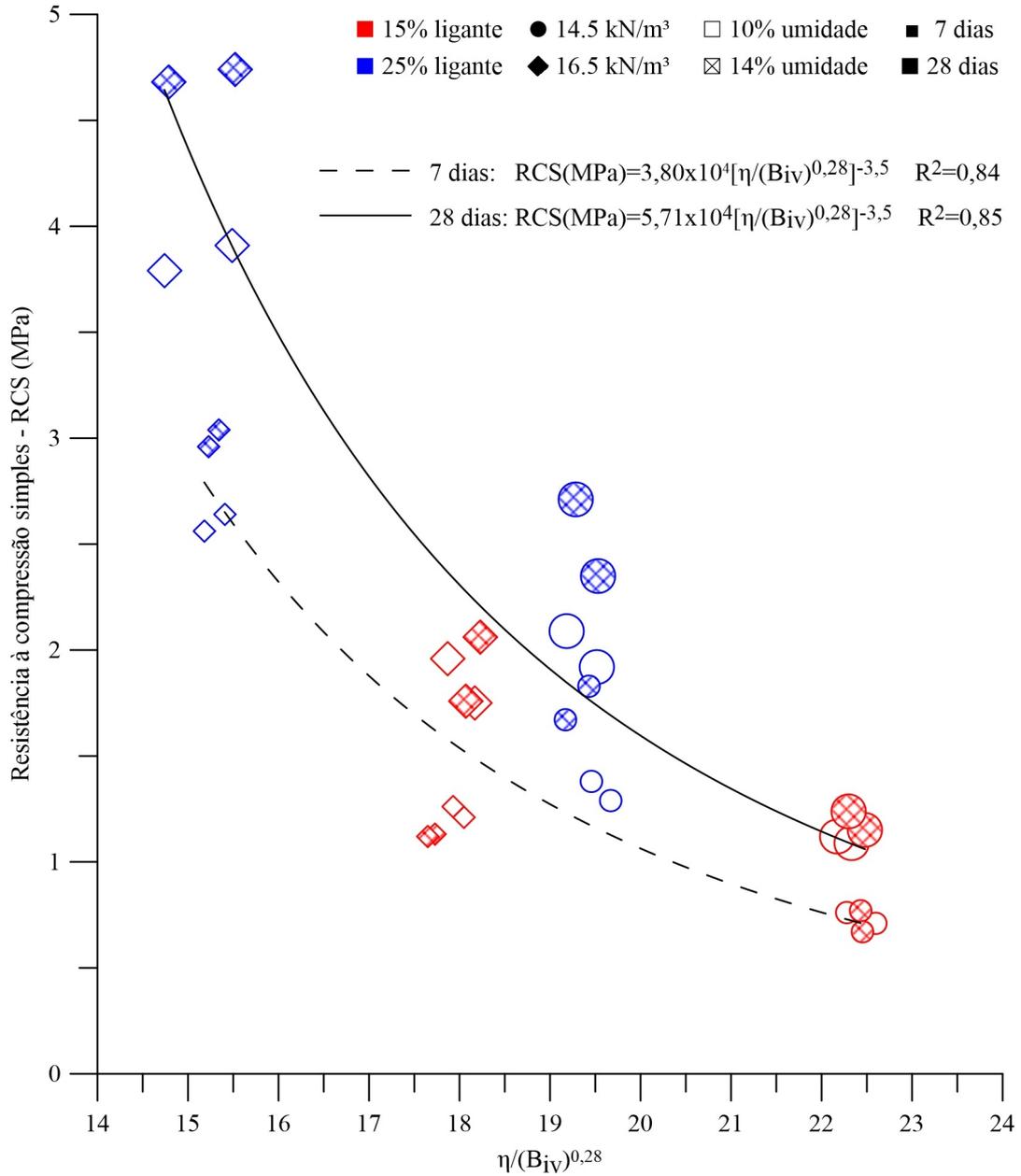
posteriormente, é liberada na etapa de condensação, permitindo que as espécies reativas se encontrem e reajam para formar a matriz sólida do material (DUXSON *et al.*, 2007; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Nesse contexto, o teor de umidade de 14%, embora maior daquele ideal demonstrado pelo ensaio de compactação das misturas (12%), permitiu em todos os casos uma maior formação de produtos cimentantes. Tal fato é corroborado por Acosta (2021) e Ferrazzo *et. al* (2023).

A Figura 16 apresenta a relação entre a RCS e o índice η/Biv dos diferentes tratamentos. Conforme Consoli *et al.* (2019), o índice η/Biv deve ser ajustado com um expoente k [$\eta/(\text{Biv})^k$] a fim de que haja a compatibilização entre os efeitos da porosidade e do teor de ligante sobre a variável resposta. No presente estudo foi adotado o valor de 0,28 para o expoente k , valor este que apresentou o melhor ajuste frente aos resultados obtidos e já utilizado por diferentes autores em pesquisas envolvendo estabilização de rejeitos e resíduos com ligantes álcali-ativados (BRUSCHI *et al.*, 2021; SANTOS *et al*, 2022; FERRAZZO *et al*, 2023).

Em geral, observa-se que quanto menor for o valor do índice η/Biv , ou seja, quanto menor for a relação entre os parâmetros (menor porosidade e/ou maior teor de ligante), maior será a resistência à compressão simples. Conforme já relatado, isso ocorre porque quanto menor a porosidade do material maior a área de contato entre as partículas da mistura, o que aumenta o intertravamento entre elas e conseqüentemente a resistência mecânica. Além disso, o aumento no teor de ligante leva a uma maior precipitação de compostos cimentícios, o que também contribui para o aumento da resistência. Ao comparar as curvas de 7 e 28 dias de cura, observa-se o expressivo ganho de resistência do material com o aumento do tempo de cura.

Relacionando os valores experimentais obtidos com os valores de η/Biv foi possível estabelecer um modelo matemático para 7 dias de cura (Equação 3) e para 28 dias de cura (Equação 4). O coeficiente de determinação (R^2) para os experimentos apresentaram valores de 0,84 – 0,85 demonstrando a viabilidade do método para a previsão da RCS a partir dos valores de η/Biv . Considerando a RCS mínima de 2,1 MPa que a NBR 12253 (ABNT, 2012) estabelece aos 7 dias de cura, nas misturas do tipo solo-cimento para utilização em camadas de pavimento, um $\eta/\text{Biv}^{0,28}$ de 16,46 é necessário para atender tal requisito.

Fig. 16. Relação entre RCS e o índice η/B_{iv}



Fonte: Autor (2024).

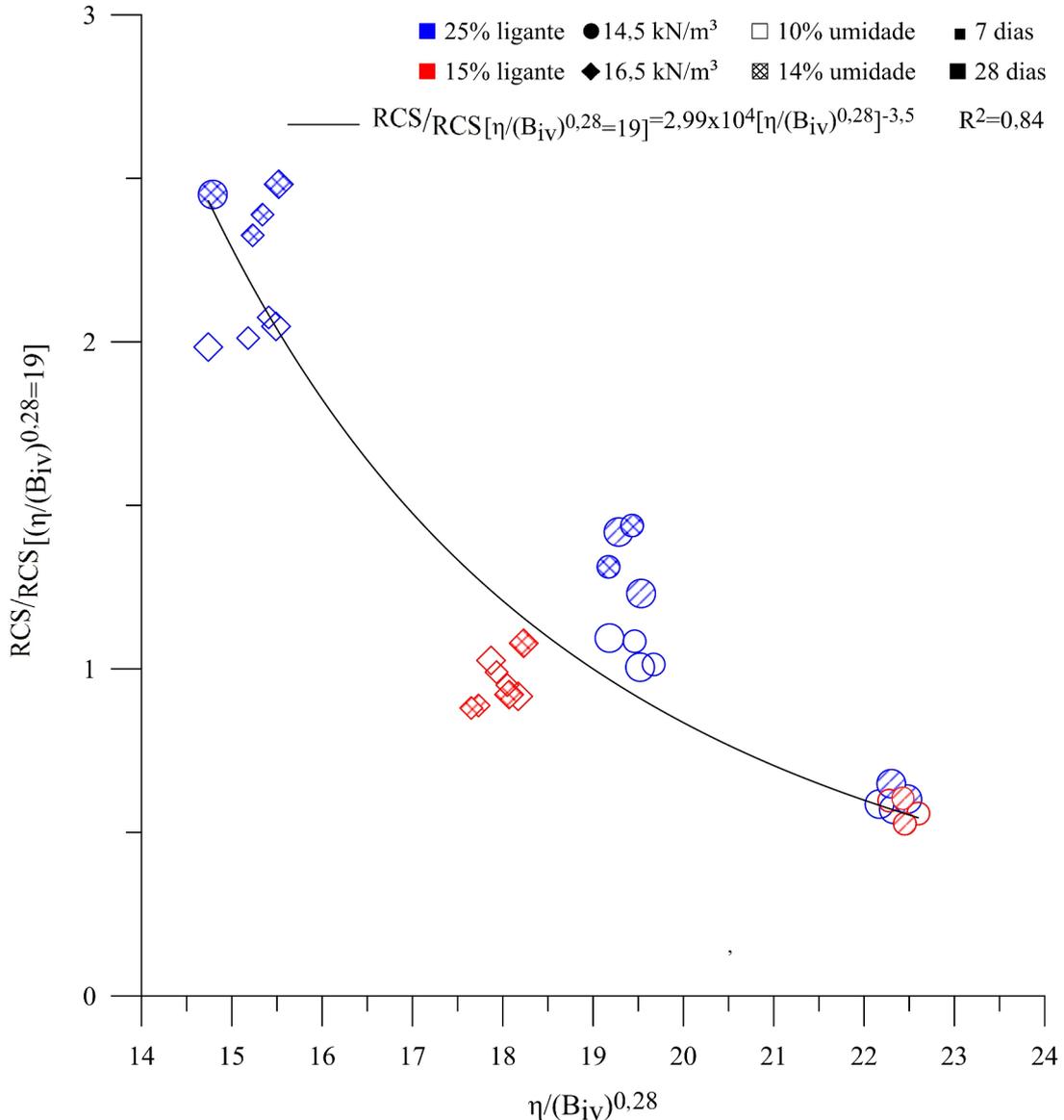
$$RCS (MPa)_{7 \text{ dias}} = 3,80 \times 10^4 \left[\left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0,28}} \right) \right]^{-3,5} \quad (3)$$

$$RCS (MPa)_{28 \text{ dias}} = 5,71 \times 10^4 \left[\left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0,28}} \right) \right]^{-3,5} \quad (4)$$

Tendo em vista que as equações apresentam o mesmo expoente externo e apenas as constantes iniciais diferentes é possível obter uma correlação matemática única para prever o comportamento mecânico do material, através da normalização dos valores de RCS frente a diversas variáveis pré estabelecidas (e.g. tempo de cura, temperatura), conforme proposto por Consoli *et al.* (2019). Dessa forma é possível a geração de uma única correlação matemática para a previsão do comportamento mecânico do material estabilizado.

A Figura 17 apresenta a normalização dos valores de resistência à compressão simples frente aos diferentes tempos de cura analisados. A normalização foi concebida por meio da divisão dos resultados por um valor fixo de resistência ($\eta/B_{iv}^{0,28} = 19$), que foi escolhido por ser um valor central comum a ambas as curvas.

Fig. 17. RCS normalizada para ambos tempos de cura.



Fonte: Autor (2024).

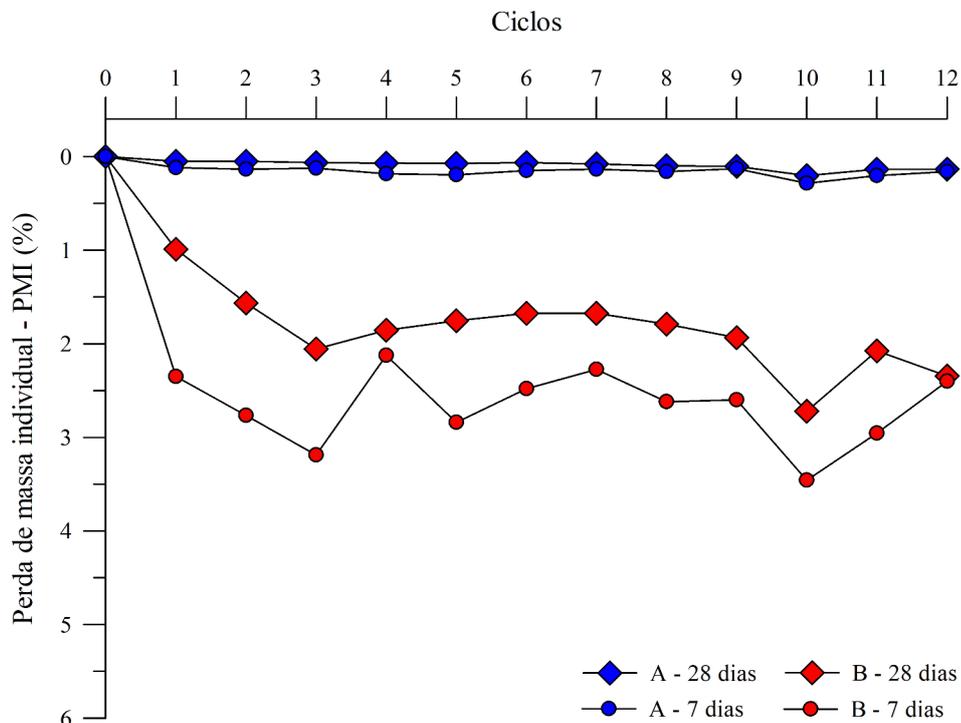
Com isso, obteve-se uma correlação matemática única entre a resistência normalizada e o $\eta/Biv^{0,28}$, independentemente do tempo de cura, representada pela Equação 5. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado nesse caso foi de 0,84, o que demonstra a possibilidade de normalização dos resultados frente a variável utilizada (tempo de cura), bem como a representatividade da equação para a previsão da resistência à compressão simples das misturas ADF-LAA analisadas.

$$RCS/RCS[\eta/(Biv^{0,28})=19] = 2,99 \times 10^4 \left[\left(\frac{\eta}{Biv^{0,28}} \right) \right]^{-3,5} \quad (5)$$

4.2 DURABILIDADE

Os resultados dos ensaios de durabilidade para os tratamentos definidos na Tabela 10 estão representados na Figura 18, em termos de perda de massa individual (PMI) por ciclo e na Figura 19, em termos de perda de massa acumulada (PMA) ao longo dos 12 ciclos.

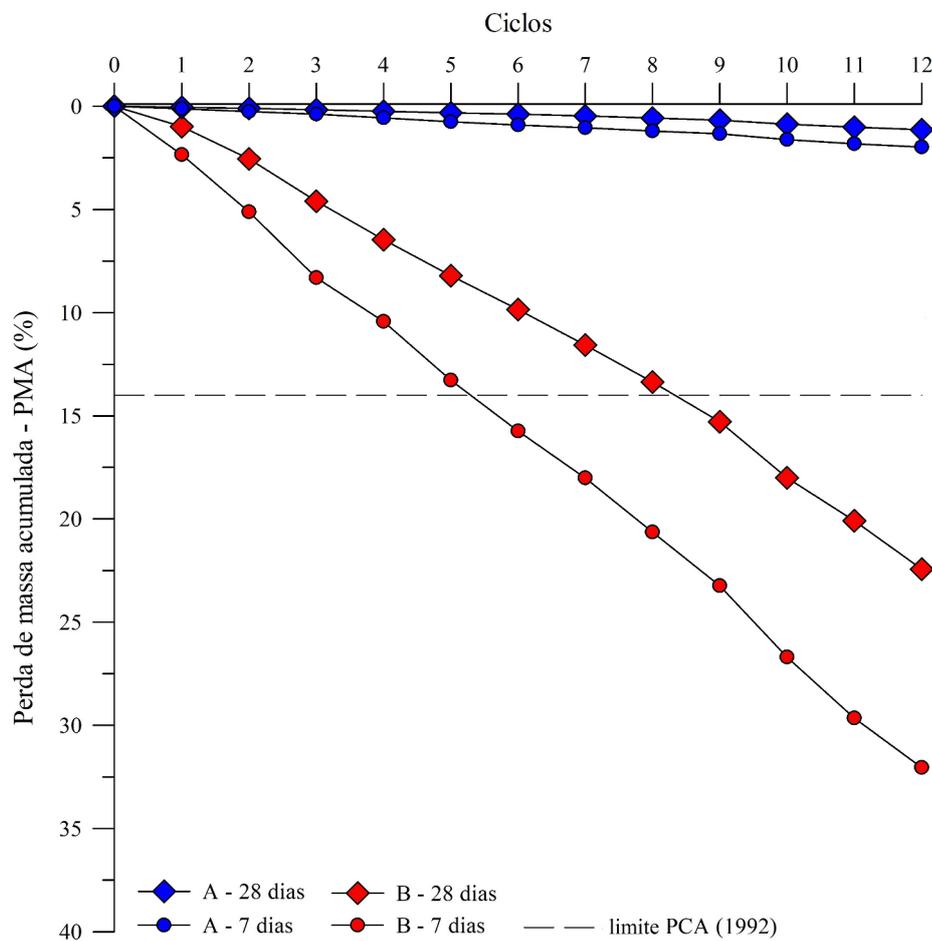
Fig. 18. Perda de massa individual (PMI) das amostras



Fonte: Autor (2023).

Pode-se observar que as amostras com maior teor de ligante e maior peso específico (A) apresentaram as menores perdas de massa, com resultados similares aos 7 dias e 28 dias de cura. Já as amostras com menor teor de ligante e menor peso específico (B), apresentaram as maiores perdas de massa com valores mais elevados aos 7 dias de cura em relação aos 28 dias de cura. Pode-se observar também que as perdas de massa individuais (PMI) das amostras (B) foram mais irregulares ao longo dos ciclos quando comparadas as perdas de massa individuais das amostras (A).

Fig. 19. Perda de massa acumulada (PMA) das amostras



Fonte: Autor (2023).

Em termos de perda de massa acumulada (PMA), as amostras (B) ultrapassam o limite máximo de 14% estabelecido pela Portland Cement Association – PCA – para solos arenosos mal graduados (PCA, 1992). Entretanto, as amostras (A) apresentaram PMA máxima de 1,14% (A-28) e 1,98% (A-7) atingindo o requisito de durabilidade mencionado. Para uma melhor visualização dos resultados, a Tabela 11 apresenta os valores de PMI média e da PMA acumulada ao longo dos ciclos.

Tabela 11. Perda de massa individual (PMI) média e perda de massa acumulada (PMA).

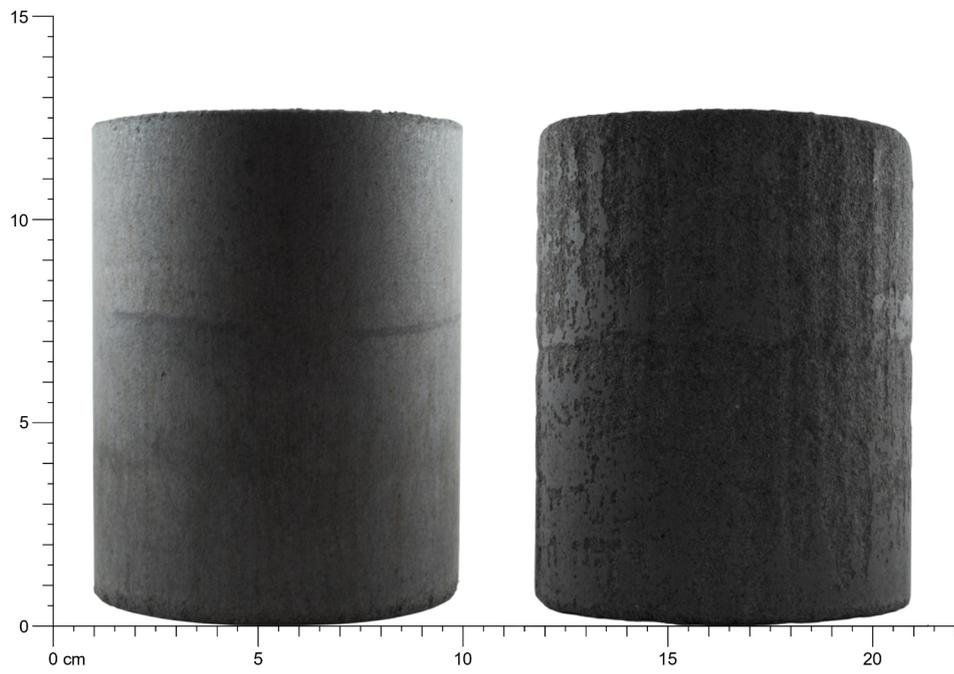
| Amostra | PMI média (%) | PMA (%) |
|---------|---------------|---------|
| A – 7 | 0,17 | 1,98 |
| A – 28 | 0,09 | 1,14 |
| B – 7 | 2,67 | 32,05 |
| B – 28 | 1,87 | 22,43 |

Fonte: Autor (2023).

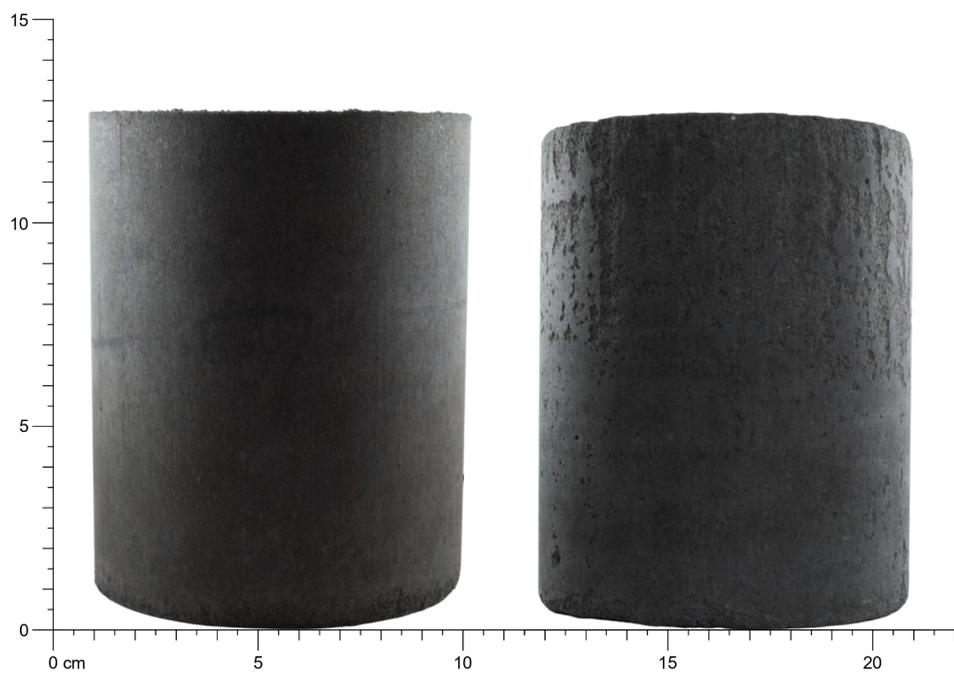
As razões que tornam as amostras com maior teor de ligante e maior peso específico mais duráveis são análogas àquelas que conferem maior RCS aos tratamentos. O maior teor de ligante permitiu a formação de maior quantidade de produtos cimentantes que, por sua vez, proporcionaram uma matriz mais resistente aos esforços decorrentes dos processos de molhagem, secagem e abrasão. Esse fator, somado a um maior peso específico, também propiciou uma redução da porosidade e aumento a área de contato entre as partículas, o que contribui para as reações de cimentação, resultando no aumento da resistência. Comportamento semelhante com diferentes materiais e ligantes foram obtidos por outros autores (BRUSCHI *et al.*, 2021, CONSOLI *et al.*, 2021, FERRAZZO *et al.*, 2023, SALDANHA *et al.*, 2017).

A Figura 20 apresenta o estado físico das amostras antes do início dos ciclos e ao final do 12º ciclo. É nítida a diferença entre as amostras (A) que se encontram notadamente mais íntegras que as amostras (B), as quais apresentaram uma maior PMA e conseqüentemente uma maior redução do seu volume inicial.

Fig. 20. Corpos de prova no início dos ciclos e ao final do 12º ciclo

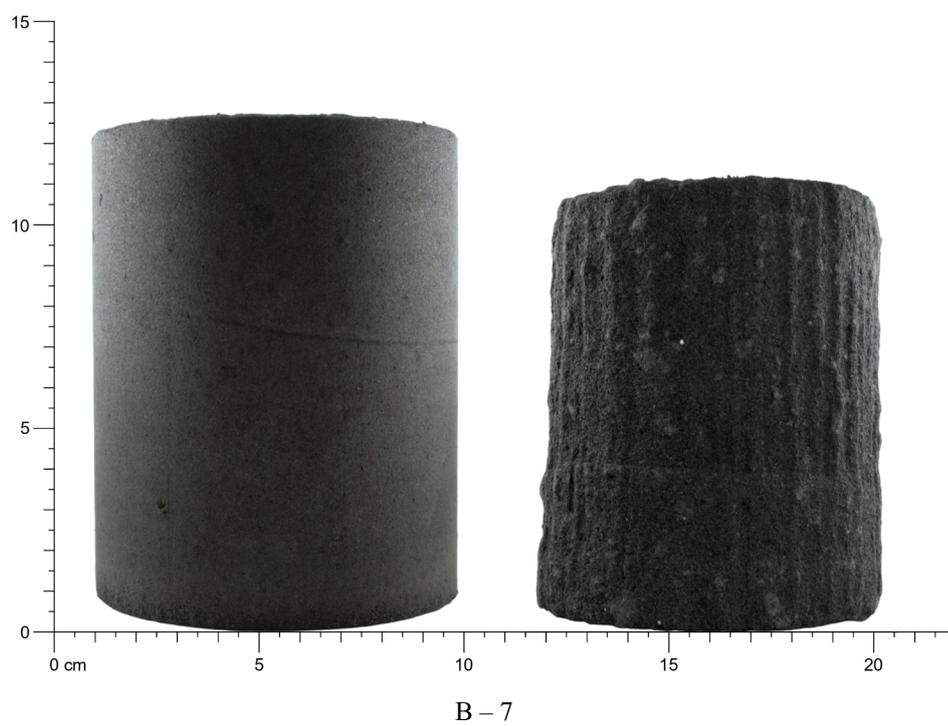


A - 7



A - 28

Fig. 20. Corpos de prova no início dos ciclos e ao final do 12º ciclo (cont.)

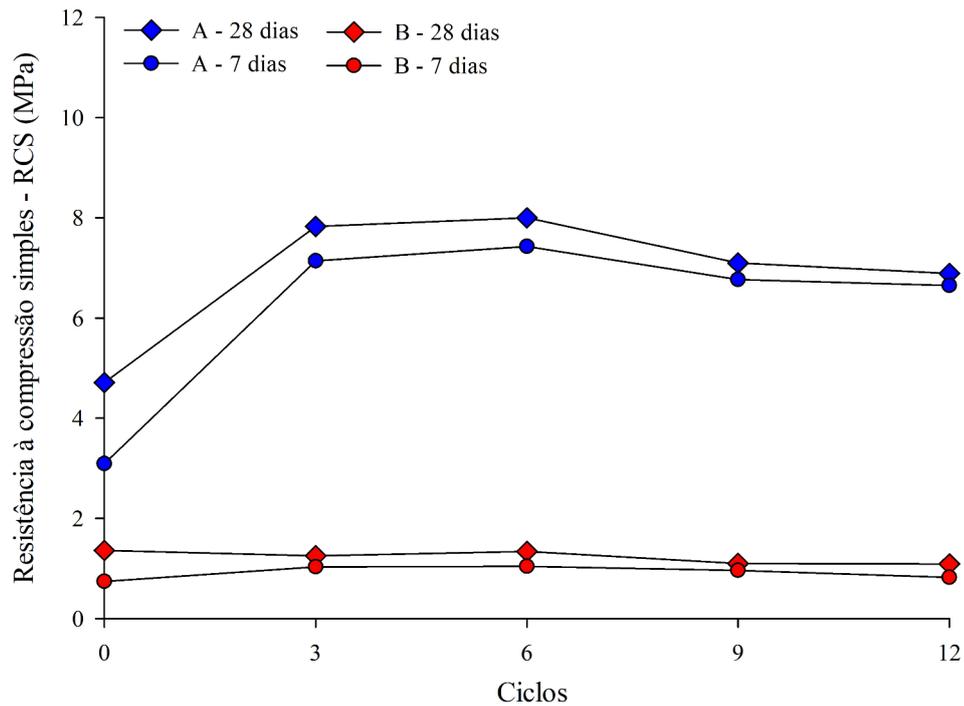


Fonte: Autor (2023).

4.3 RCS SUBSEQUENTE A CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM

Os resultados de RCS associados aos ciclos de molhagem e secagem do ensaio de durabilidade, realizados nos ciclos 3, 6, 9 e 12, estão representados na Figura 21.

Fig. 21. Resultados da RCS associada aos ciclos de molhagem e secagem



Fonte: Autor (2023).

Pode-se observar que as amostras com maior teor de ligante (A) apresentaram um incremento de resistência nos primeiros ciclos (3 e 6), possivelmente decorrente do efeito benéfico da temperatura a que foram expostos os corpos de prova durante as etapas de secagem (71°C). Vários trabalhos já demonstraram que o aumento da temperatura de cura promove a aceleração das reações de cimentação (FERRAZZO *et al.*, 2023; FERREIRA *et al.*, 2023; LEVANDOSKI *et al.*, 2023). Isso fica evidente ao observarmos que o maior ganho de resistência foi justamente nas amostras curadas por apenas 7 dias (A-7), cujo processo de cimentação ainda está num estágio inicial. As amostras curadas por 28 dias (A-28) também apresentaram um incremento de resistência. Pesquisas recentes demonstram que os ligantes álcali-ativados podem apresentar ganhos de resistência após 28 dias de cura (ARAÚJO *et al.*, 2020; DU *et al.*, 2016; SITHOLE *et al.*, 2022).

Do mesmo modo, as amostras com menor teor de ligante (B) não apresentaram ganhos de resistência devido a exposição a temperaturas mais elevadas (B-28) ou tiveram ganhos pouco expressivos (B-7), justamente por não disporem de materiais reativos suficientes que pudessem gerar melhores resultados sob essa condição.

A partir do ciclo 6 a resistência mecânica dos corpos de prova diminui ligeiramente devido a sobreposição dos efeitos adversos dos ciclos. Uma possível causa se deve a formação de fissuras decorrentes da retração. À medida que o teor de água (absorvido durante a imersão) diminui devido à secagem, as forças de sucção aumentam até que a tensão de tração seja igual às forças de coesão, resultando na formação das fissuras que vão se propagando com o decorrer dos ciclos, comprometendo a resistência mecânica (ALDAOOD; BOUASKER; AL-MUKHTAR, 2014; DU *et al.*, 2016). Esse comportamento é similar ao encontrado por outros autores ao analisar materiais cimentados (CONSOLI *et al.*, 2018; HOY *et al.*, 2017). A razão entre a RCS dos corpos de prova submetidos aos ciclos de molhagem e secagem e dos corpos-de prova curados normalmente, conhecido como coeficiente de durabilidade (C_d) foi maior que 0,80 conforme definido por Marcon (1977), o que significa que o material pode ser considerado durável.

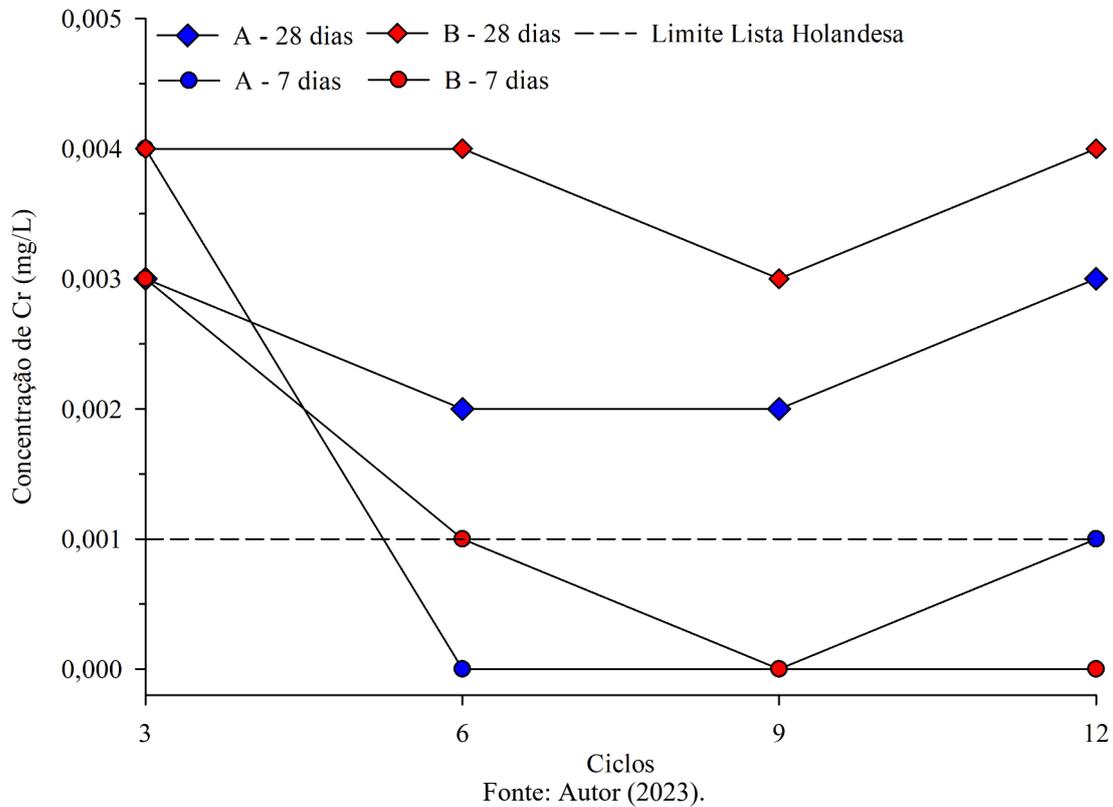
4.4 LIXIVIAÇÃO DE METAIS

A Tabela 12 apresenta as concentrações dos metais avaliados nos ciclos 3, 6, 9 e 12. Foram avaliadas as concentrações de prata (Ag), alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), chumbo (Pb), selênio (Se) e zinco (Zn). Os valores em negrito representam as concentrações que ultrapassaram o limite de, pelo menos, uma das normativas utilizadas como referência. Os limites de Cd, Cr, e Mo foram excedidos durante alguns dos ciclos nas misturas estudadas. Os demais metais não foram excedidos em nenhum dos ciclos.

A concentração de Cd variou em uma pequena faixa de valores (0-0,001) sendo que apenas o limite da Lista Holandesa (VROM, 2000) foi excedido, na maioria das vezes, pelas amostras com maior teor de ligante. O Cd estava presente na CCA conforme a composição química do extrato solubilizado demonstrado na Tabela 6 (p.36). O Cr também variou em uma pequena faixa de valores (0-0,004) e novamente apenas o limite da Lista Holandesa foi excedido nas misturas ADF-LAA no decorrer dos ciclos (Figura 22). O Cr estava presente na composição química dos extratos lixiviados da ADF e da CCA [Tabela 3 (p.33) e Tabela 6 (p.36)]. A diminuição das concentrações de Cd e Cr em relação aos materiais de partida pode

estar associada a sua possível incorporação aos géis formados pelos materiais álcali-ativados (FENG *et al.*, 2020; GIELS *et al.*, 2019).

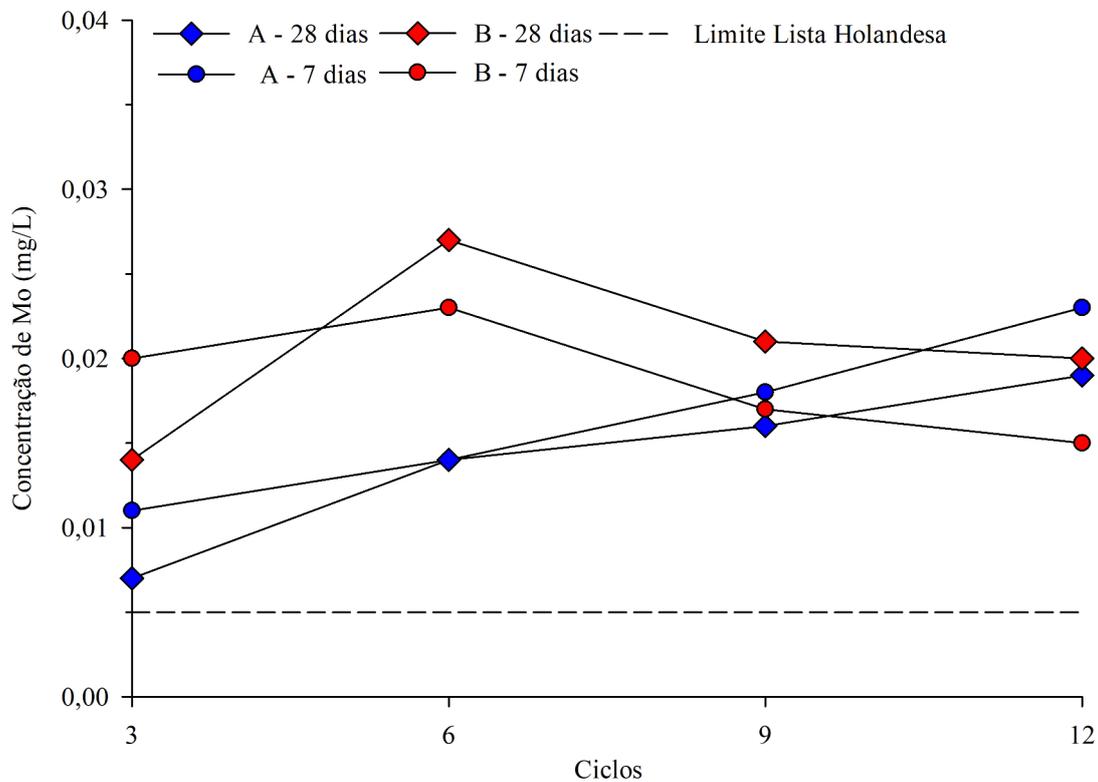
Fig. 22. Concentração de Cromo (Cr)



Em relação a concentração de Molibdênio, a mesma ultrapassou o limite imposto pela Lista Holandesa em todas as amostras e ciclos (Figura 23). Este elemento estava presente no extrato solubilizado da ADF e da CCA. O Mo é utilizado para a fabricação de ligas metálicas conferindo melhor desempenho térmico ao material (GUESSER *et al.*, 2003). O Mo também é um micronutriente essencial para as plantas, que é absorvido na forma de íons orgânicos da solução do solo pelas raízes e está diretamente ligado ao metabolismo do nitrogênio. (FAGERIA; BARBOSA FILHO, 2006). Alguns autores que estudaram ligantes álcali-ativados incorporando resíduos que apresentavam concentrações de Mo relataram um aumento do teor de lixiviação com a ativação alcalina, o que pode ser atribuído a sua maior solubilidade em ambientes alcalinos (PONOMAR; OHENOJA; ILLIKAINEN, 2023; WEIKSNAR; TOWNSEND, 2024; YLINIEMI *et al.*, 2015). Em condições altamente alcalinas e na presença de oxigênio dissolvido, o Mo é oxidado (+6) e se transforma em molibdatos altamente solúveis (SERJUN *et al.*, 2015).

Os limites de qualidade da água CONAMA 460 e EPA foram atendidos integralmente segundos os resultados obtidos por este método de ensaio apresentados na Tabela 12.

Fig. 23. Concentração de Molibdênio (Mo)



Fonte: Autor (2023).

Alguns metais não excederam os limites nas misturas durante os ciclos e apresentaram diminuição das concentrações em relação aquelas presentes nos extratos lixiviados e solubilizados da ADF e da CCA [Tabela 3 (p.33) e Tabela 6 (p.36)], como é o caso do Al, Ba, Fe, Mn, Pb e Zn. O Al apresentou concentrações decrescentes no decorrer dos ciclos, o que condiz com os resultados de Bruschi *et al.* (2022). Isso está associado a diminuição do pH das soluções, pois o Al apresenta alta solubilidade em faixas de $\text{pH} > 10$ em materiais a base de cinzas, bem como a sua incorporação a estrutura dos géis cimentantes. O Ba não apresentou concentrações detectáveis durante os ciclos, o que sugere que houve o encapsulamento deste metal segundo este método de ensaio. O Ba^{2+} pode substituir Ca^{2+} no gel C-A-S-H (MOBASHER *et al.*, 2014). O Fe^{3+} pode ser incorporado por diferentes fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (SIRAMANONT *et al.*, 2021). O Mn, que está presente nos extratos solubilizados da ADF e da CCA em concentrações acima do limite do Anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004a) apresentou notável redução na concentração lixiviada. Em pH baixo, o Mn se encontra principalmente na forma de cátions livres (Mn^{2+}) que com o aumento do pH,

interagem com hidróxidos (OH^-) precipitando na forma de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (MAHEDI; CETIN; DAYIOGLU, 2020; ZHANG *et al.*, 2016), diminuindo a concentração de Mn lixiviado. No caso do Pb, o mesmo interage quimicamente com os silicatos para formar um composto insolúvel (Pb_3SiO_5) (PALOMO, PALACIOS 2003; ZHANG *et al.* 2008). O Zn pode ser incorporado em fases de silicato metálico como resultado da reação com a sílica dissolvida (PONOMAR; OHENOJA; ILLIKAINEN, 2023).

Entretanto, as diferenças da metodologia dos ensaios de lixiviação e solubilização em relação ao método aplicado também podem influenciar nos resultados das concentrações dos metais. O pH básico, decorrente da ativação alcalina e da solução de extração utilizada nesse método (água desmineralizada) influenciam a mobilidade dos metais com padrão de lixiviação catiônico (KOMONWEERAKET *et al* 2015a; ZHANG *et al.* 2016).

Como comparação foram realizados ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10005 e os resultados são apresentados na Tabela 13. Verifica-se que as misturas ADF-LAA apresentaram concentrações lixiviadas diferentes em relação aquelas obtidas durante os ciclos do ensaio de durabilidade.

A maior quantidade de Al lixiviada pelo método da NBR 10005 está associado ao seu comportamento de lixiviação anfotérico, onde as concentrações são mínimas em pH neutro e mais altas em condições de pH ácido e básico. Segundo Komonweeraket *et al.*(2015a) as concentrações de Al são maiores em pHs ácidos do que básicos, devido a dissolução de fases minerais como Al_2O_3 , o que pode explicar a diferença entre as concentrações dos dois métodos.

Percebe-se que houve uma maior quantidade de Ba lixiviada nas misturas ADF-LAA em relação a concentração apresentada pelos resíduos, o que também foi verificado por Ferrazzo *et al.* (2023). O Ba pode apresentar padrões diferentes de lixiviação (i.e.anfotérico ou catiônico) (KOMONWEERAKET *et al.* 2015b). Mahedi; Cetin; Dayioglu (2020) relatam padrão de lixiviação catiônico para materiais com maior teor de Ca. A maior concentração deste metal na solução de extração com pH ácido ($\text{pH}<7$) em contraposição a concentração detectada na solução de extração com pH alcalino ($\text{pH}>7$) indica que neste caso, ela aparentou comportamento catiônico, aumentando a concentração lixiviada com a diminuição do pH. O óxido de bário também pode reagir com o dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na água, formando carbonato de bário (BaCO_3), que é insolúvel em água, porém se dissolve completamente em soluções de ácido acético, que foi usada como solução extratora nesse ensaio (ATSDR, 2007).

Em relação ao Cd e a Mn, as concentrações obtidas pelo método da NBR 10005 foram superiores aquelas obtidas pelos extratos do ensaio de durabilidade, o que pode ser atribuído ao padrão catiônico de dissolução desses metais (KOMONWEERAKET *et al.*, 2015a; ZHANG *et al.*, 2016). No caso do Zn, verificou-se um padrão catiônico de lixiviação, tal qual Zhang *et al.* (2016). Embora Komonweeraket *et al.*(2015a) tenham verificado um padrão anfotérico de lixiviação para Zn, as concentrações obtidas pelos autores foram maiores para pHs ácidos do que básicos.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos de lixiviação, com exceção do Mo, onde a concentração lixiviada diminuiu para o método da NBR 10005, devido ao seu comportamento oxianiónico (diminuição da concentração com a diminuição do pH) e do Cr, que apresentou concentrações semelhantes, em geral, os demais metais apresentaram maiores concentrações segundo o método da NBR 10005. Essa diferença pode ser atribuída a solução extratora utilizada (solução ácida), resultando numa maior dissolução de metais com comportamento catiônico. Também, a metodologia de ensaio, onde no caso do método da NBR 10005, a fragmentação das amostras em pedaços menores do que 9,5mm, aumenta a área de contato com a solução extratora, o que pode potencializar a dissolução de alguns metais (DRINČIĆ *et al.*, 2017; SERJUN *et al.*, 2015). Palacios e Palomo (2004) também encontraram resultados diferentes ao comparar testes de lixiviação: TCLP, ANSI/ANS 16.1 e MCC1-P.

As concentrações obtidas em ambos os ensaios para todos os metais são inferiores aos limites máximos de toxicidade da NBR 10004 e da EPA (USEPA, 2004), o que significa que as misturas não apresentam risco de toxicidade por metais. Em relação aos padrões de qualidade de águas, a normativa EPA (USEPA, 2009) foi atendida integralmente, enquanto as normativas Lista Holandesa e CONAMA 460 foram atendidas parcialmente. Em relação as amostras (A) e (B) houve menores concentrações lixiviadas de Al, Fe e Zn nas amostras (A). Em contrapartida, as mesmas apresentaram maior concentração de Mn.

Tabela 12. Concentrações de metais dos extratos coletados no decorrer dos ciclos (mg/L)

| Metal | A-7 | | | | A-28 | | | | B-7 | | | | B-28 | | | | Normativas | | |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------------|------------------|
| | Ciclos | | | | Ciclos | | | | Ciclos | | | | Ciclos | | | | CONAMA | Lista | |
| | 3 | 6 | 9 | 12 | 3 | 6 | 9 | 12 | 3 | 6 | 9 | 12 | 3 | 6 | 9 | 12 | 460 ¹ | Holandesa ² | EPA ³ |
| Ag | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | - | - |
| Al | 0,917 | 0,165 | 0,031 | 0,010 | 0,251 | 0,034 | 0,008 | 0,006 | 1,053 | 0,118 | 0,018 | 0,003 | 0,463 | 0,030 | 0,003 | * | 3,5 | - | - |
| As | 0 | * | 0,001 | 0,001 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | * | 0,001 | 0,001 | * | * | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Ba | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | * | 0 | 0 | * | 0 | 0 | * | 0 | 0 | * | 0 | 0,7 | 0,05 | 2 |
| Cd | 0 | 0,001 | * | 0,001 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0 | * | 0 | 0 | * | 0,001 | * | 0,005 | 0,0004 | 0,005 |
| Cr | 0,004 | * | 0 | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | * | * | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,05 | 0,001 | 0,1 |
| Cu | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | * | 0 | 0 | * | * | 0 | 0 | 2 | 0,015 | 1,3 |
| Fe | 0,001 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0 | * | 0,002 | 0 | 0 | * | 0,002 | 0 | 0 | * | 2,45 | - | - |
| Hg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,001 | 0,00005 | 0,002 |
| Mn | 0,003 | 0 | 0 | 0,003 | 0,002 | 0 | * | 0,002 | 0,003 | 0 | 0 | * | 0,005 | * | 0,001 | 0,002 | 0,4 | - | - |
| Mo | 0,011 | 0,014 | 0,018 | 0,023 | 0,007 | 0,014 | 0,016 | 0,019 | 0,020 | 0,023 | 0,017 | 0,015 | 0,014 | 0,027 | 0,021 | 0,020 | 0,07 | 0,005 | - |
| Pb | 0,008 | 0,002 | * | 0 | 0,002 | * | 0 | 0 | 0,003 | 0 | 0 | 0 | 0 | * | 0 | 0 | 0,01 | 0,015 | 0,015 |
| Se | * | 0 | * | 0 | * | * | * | * | * | * | * | 0 | * | 0 | * | 0 | 0,01 | - | 0,05 |
| Zn | 0,002 | 0 | * | * | 0,002 | 0,003 | 0,011 | 0,004 | 0,003 | 0 | 0,003 | * | 0,021 | 0,005 | 0,016 | 0,002 | 1,05 | 0,065 | - |
| pH | 12,23 | 11,19 | 10,99 | 10,69 | 11,28 | 10,89 | 10,84 | 10,59 | 12,28 | 11,09 | 10,75 | 10,31 | 11,15 | 10,71 | 10,66 | 10,34 | | | |

*Valor abaixo do limite de detecção.

¹Valores orientadores para água subterrânea.²Valores referenciais para água subterrânea.³Regulamentos nacionais de água potável.

Tabela 13. Concentrações de metais dos extratos lixiviados: conforme NBR 10005 e valores máximos dos extratos no ensaio de durabilidade (mg/L).

| Metal | NBR 10005 | | | | | | Bruschi <i>et al.</i> (2022) - valor máximo | | | | Normativas | | | | |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|--------------|--------------|--------------|---------------------|-------|-------------------------|------------------------------|------------------|
| | Amostras | | | | Resíduos | | A7 | A28 | B7 | B28 | NBR 10004 Anexo F** | EPA** | CONAMA 460 ¹ | Lista Holandesa ² | EPA ³ |
| | A7 | A28 | B7 | B28 | ADF | CCA | | | | | | | | | |
| Ag | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 0,05 | - | - |
| Al | 6,252 | 7,054 | 9,284 | 9,682 | 1,713 | 0,098 | 0,917 | 0,251 | 1,053 | 0,463 | - | - | 3,5 | - | - |
| As | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 1 | 5 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Ba | 0,393 | 0,506 | 0,467 | 0,432 | 0,072 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70 | 100 | 0,7 | 0,05 | 2 |
| Cd | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0,001 | 0,5 | 1 | 0,005 | 0,0004 | 0,005 |
| Cr | 0,003 | 0,003 | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,007 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 5 | 5 | 0,05 | 0,001 | 0,1 |
| Cu | 0 | 0 | 0,002 | 0 | 0,005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | 2 | 0,015 | 1,3 |
| Fe | 0,030 | 0,032 | 0,078 | 0,074 | 0,024 | 0,177 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | - | - | 2,45 | - | - |
| Hg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,001 | 0,00005 | 0,002 |
| Mn | 3,833 | 5,455 | 2,519 | 3,719 | 0,363 | 5,463 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | - | - | 0,4 | - | - |
| Mo | 0,003 | 0,001 | 0,001 | * | 0 | 0 | 0,023 | 0,019 | 0,023 | 0,027 | - | - | 0,07 | 0,005 | - |
| Pb | 0,003 | 0 | 0 | 0 | 0,010 | 0,008 | 0,008 | 0,002 | 0,003 | 0 | 1 | 5 | 0,01 | 0,015 | 0,015 |
| Se | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0,01 | - | 0,05 |
| Zn | 0,501 | 0,438 | 0,629 | 0,594 | 0,236 | 0,315 | 0,002 | 0,011 | 0,003 | 0,021 | - | - | 1,05 | 0,065 | - |
| pH | 5,10 | 5,02 | 4,62 | 4,60 | 5,17 | 4,99 | 11,28 | 10,90 | 11,11 | 10,71 | | | | | |

*Valor abaixo do limite de detecção.

** Concentrações máximas de metais para característica de toxicidade.

¹Valores orientadores para água subterrânea;

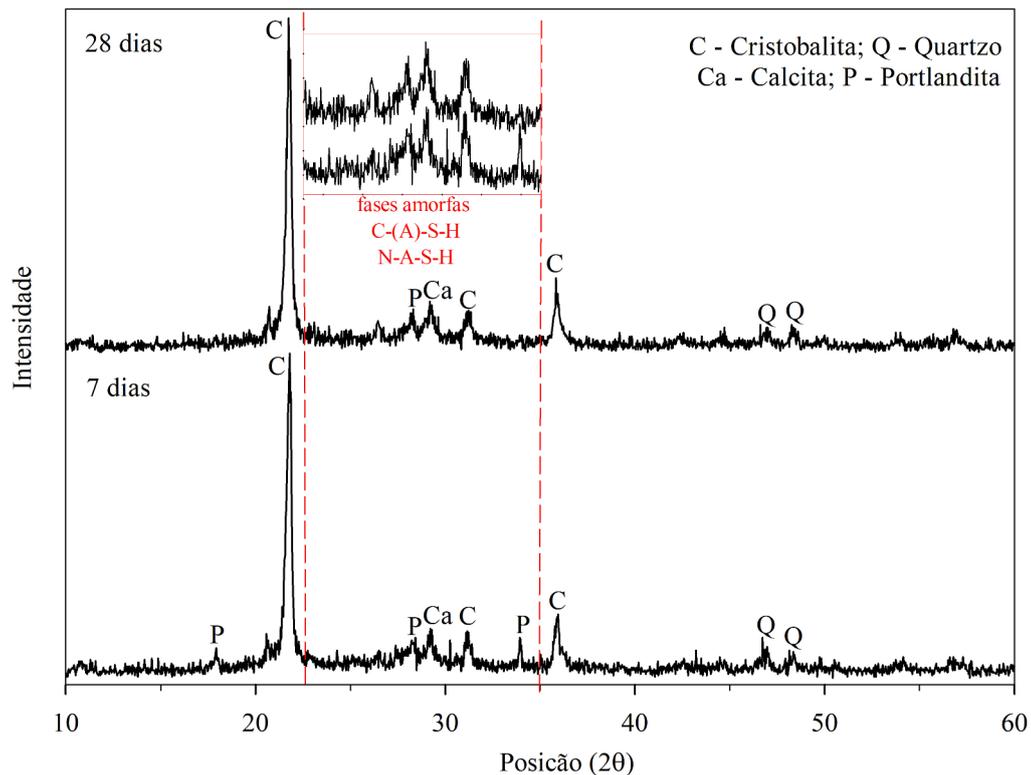
²Valores referenciais para água subterrânea;

³Regulamentos nacionais de água potável.

4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA, QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

A Figura 24 apresenta os difratogramas da amostra com melhor desempenho mecânico [(25% LAA, 16,5 kN/m³ e 14% w) = amostra (A)] aos 7 e 28 dias de cura.

Fig. 24. Difratograma da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura.

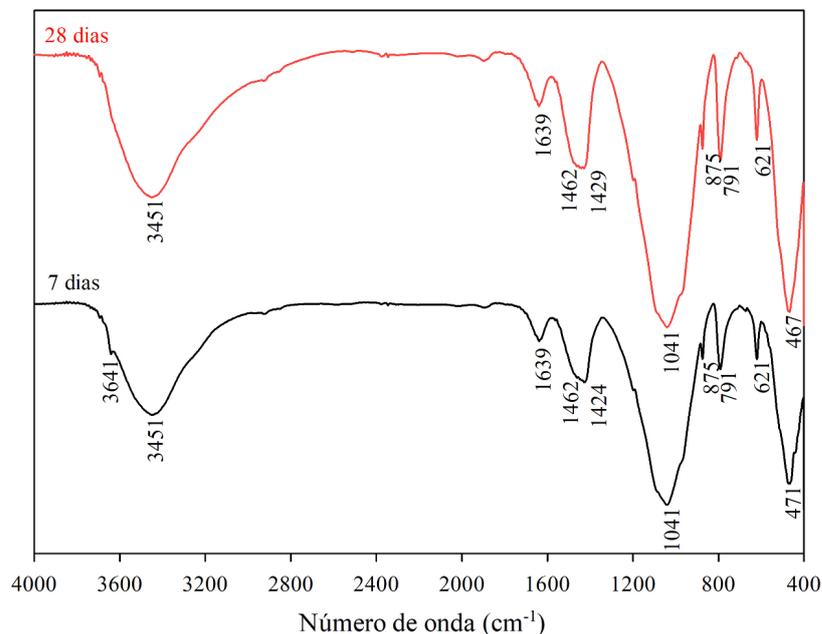


Pode-se perceber uma mineralogia composta por fases semicristalinas e cristalinas, que compartilham a presença de: quartzo (SiO₂), oriundo da ADF e CCA; cristobalita (SiO₂), oriunda da CCA; calcita (CaCO₃) e portlandita [Ca(OH)₂], oriundas da CCOH. A quantidade dos picos relativos a portlandita diminuiu de 7 para 28 dias, o que indica que ela foi consumida com o decorrer do tempo para a formação dos produtos cimentantes a partir da interação com os materiais amorfos. Não foi identificado nos difratogramas a presença de picos característicos da tobermorita, que é um mineral com estrutura semelhante ao C-S-H e tem sido utilizado como indicativo de formação de gel cimentante (FERREIRA *et al.*, 2023). Resultados similares foram observados por Ferrazzo *et al.* (2023) relatando a provável coexistência dos picos da calcita e da tobermorita. Apesar disso, amplos picos de difração em torno de 28-30° (2θ) podem indicar que fases amorfas de géis C-(A)-S-H estão presentes nas misturas (KAPELUSZNA *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2021). Um halo amorfo entre 20-35°

(2 θ) pode sugerir a presença de gel N-A-S-H (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2011). Os géis produzidos por ativação alcalina possuem natureza amorfa a semicristalina e a sobreposição com outros picos remanescentes dificultam sua detecção através da técnica de DRX (LONG *et al.*, 2023). Por este motivo a análise de FTIR foi realizada e os resultados são discutidos a seguir.

A Figura 25 apresenta os resultados da análise por FTIR da amostra (A) aos 7 e 28 dias.

Fig. 25. Espectros de FTIR da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura.



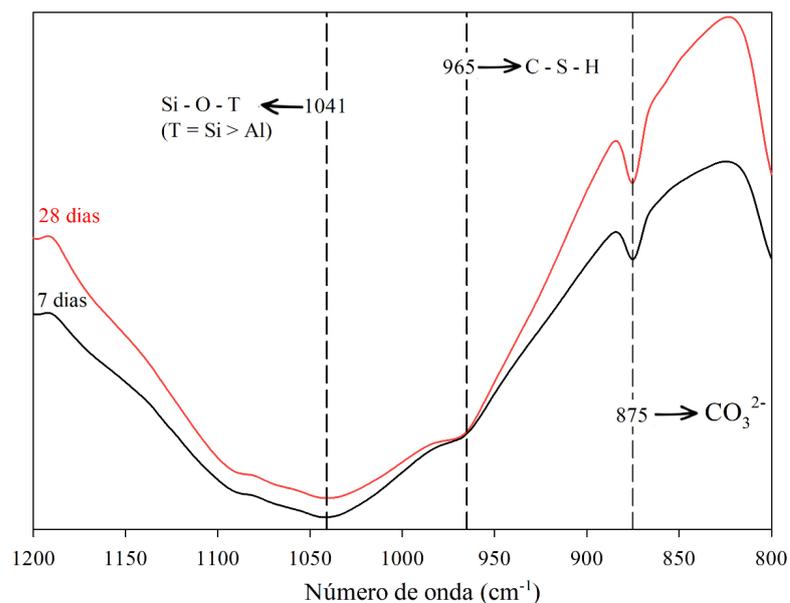
Bandas em torno de 3451 e 1639 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações de flexão e estiramento de moléculas de água presentes na mistura (CAO *et al.*, 2020). A vibração em torno de 3641 cm^{-1} na amostra com 7 dias de cura indica a presença da portlandita (CHUKANOV, 2014), o que é condizente com os resultados obtidos na análise de DRX, apresentados na Figura 24. A ausência do mineral na análise da amostra com 28 dias de cura pode ter sido ocasionada por dois fatores: a partir da distribuição heterogênea da cal na mistura e da pequena amostra necessária extraída para análise de FTIR ou por consequência do consumo da portlandita nas reações ao longo do tempo e consequente formação de gel cimentante. As bandas localizadas em torno de 1462-1424 e 875 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações C-O indicando a presença de carbonatos inorgânicos. (LONG *et al.*, 2023; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2020). As bandas 791, 621 e 465 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de flexão Si-O-Si indicando a presença de quartzo e cristobalita (FERNANDO *et al.*, 2022;

PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2020), que também foi detectada nos resultados de DRX.

Observa-se na Figura 25 um pico protuberante em 1041 cm^{-1} presente em ambas as amostras. De acordo com Agarwal; Tomozawa (1997), as bandas na faixa entre $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento assimétrico das ligações Si–O–T (T = Si ou Al), e esta banda é sensível ao comprimento e ângulo da ligação. A banda de estiramento assimétrico do SiO_2 puro é identificada em 1100 cm^{-1} (REES *et al.*, 2008) e a variação na quantidade de Al presente na mistura reduz a intensidade desta banda (ou seja, $\text{Al} > \text{cm}^{-1}$). Nesse sentido a banda em $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ presente em ambas as amostras refere-se a uma fase rica em Si com baixo teor de Al originada dos óxidos dos materiais que não tiveram participação nas reações de ativação alcalina resultando em uma rede de silicato com menor extensão de substituição de Al do que os géis N-A-S-H/C-A-S-H, com comprimento e ângulo de ligação aumentados (KAZE *et al.*, 2017; REES *et al.*, 2008; SRINIVASAMURTHY *et al.*, 2023).

Percebe-se também na Figura 25 um pequeno ombro na faixa de banda de $\sim 965\text{ cm}^{-1}$, referente ao gel cimentante C-S-H (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2014). Para uma melhor visualização dessa banda reduziu-se a faixa de análise conforme demonstrado na Figura 26.

Fig. 26. Espectros de FTIR da amostra (A) aos 7 e 28 dias de cura: $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

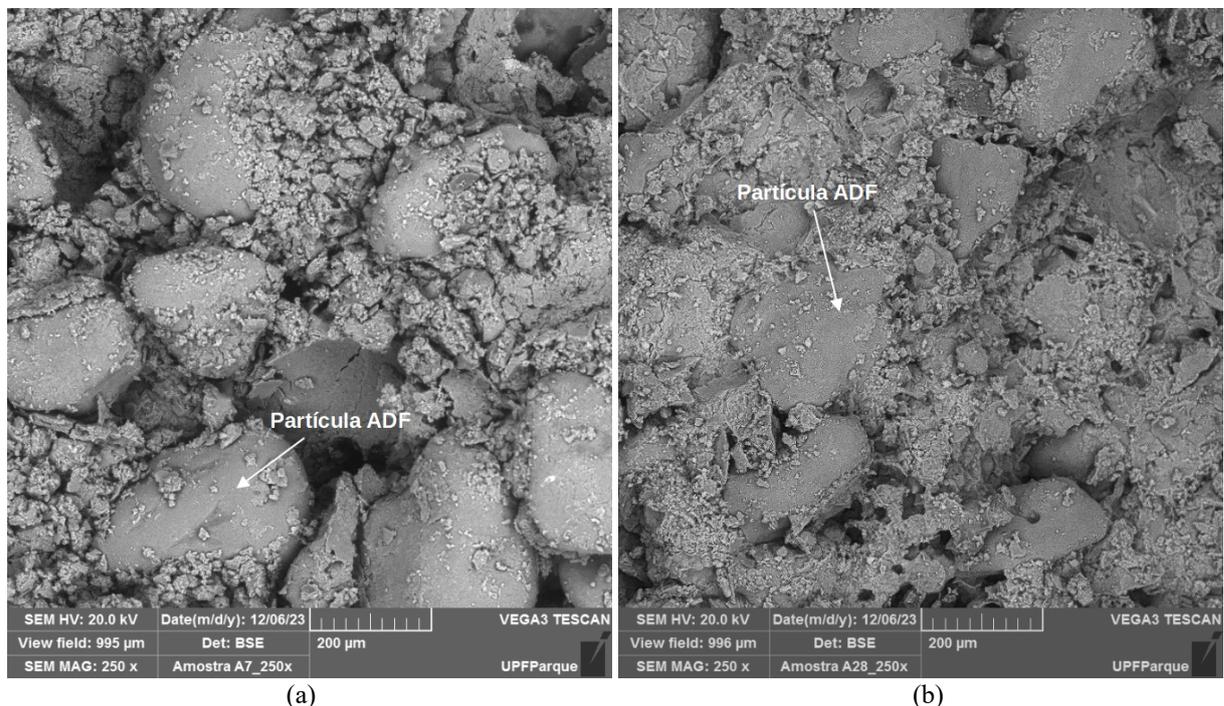


É possível observar claramente um aumento desse ombro entre as amostras de 7 e 28 dias de cura, evidenciando uma possível formação de gel C-S-H ao longo do tempo. Em baixas relações Ca/Si ($<0,7$), C-S-H e sílica amorfa coexistem (LOTHENBACH; NONAT,

2015). Ferreira *et al.* (2023) ao desenvolver um ligante com os mesmos materiais de partida também observou um deslocamento do pico principal em 1050 cm^{-1} (que foi atribuído a sílica amorfa da CCA) para 960 cm^{-1} , o que segundo o mesmo, indicou a formação de CSH. Em sistemas que utilizam baixas concentrações de ativador alcalino pode ocorrer uma prolongação das reações de policondensação de alumossilicatos e formação de géis cimentantes em tempos de cura além de 28 dias (ARAÚJO *et al.*, 2020; DU *et al.*, 2016; SITHOLE *et al.*, 2022).

Em relação a análise da microestrutura, a Figura 27 apresenta as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura das amostras A-7 e A-28. As imagens revelam uma microestrutura mais porosa aos 7 dias de cura com a maioria dos grãos de ADF sendo envolvidos apenas parcialmente pelos produtos cimentícios. Já aos 28 dias de cura é notável uma microestrutura menos porosa com uma maior quantidade de produtos cimentícios envolvendo os grãos da ADF, o que proporciona uma matriz mais densa com menor volume de vazios colaborando para o melhor comportamento mecânico exibido aos 28 dias de cura.

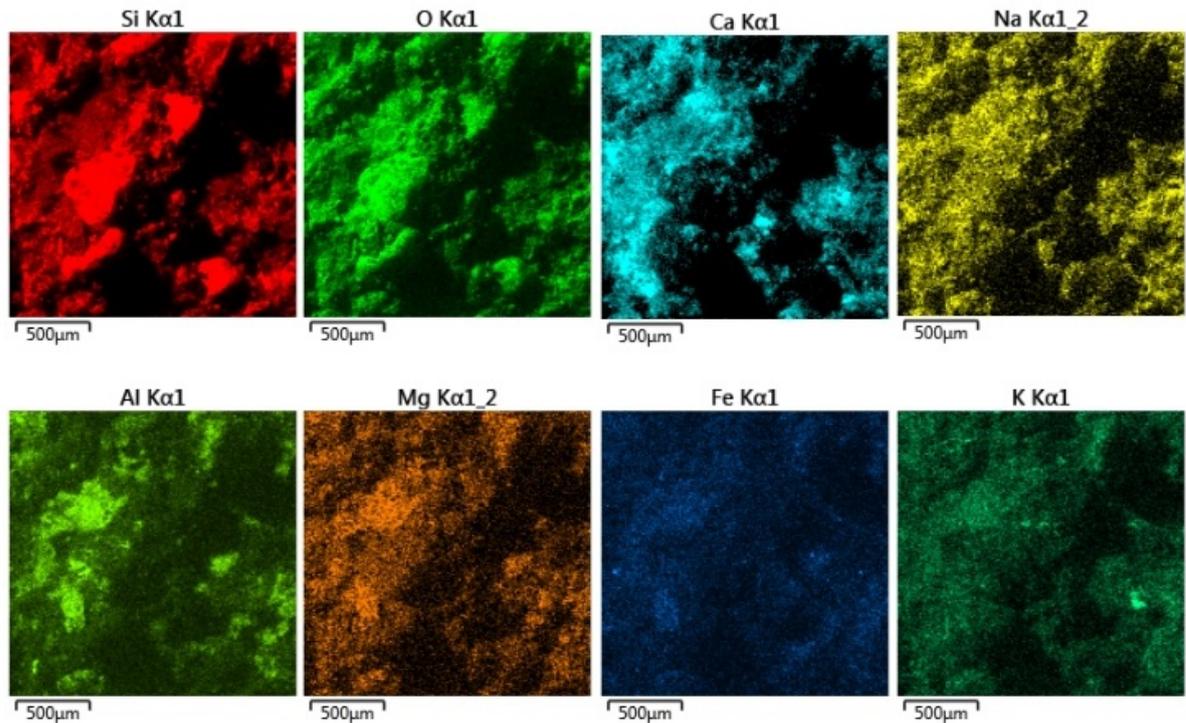
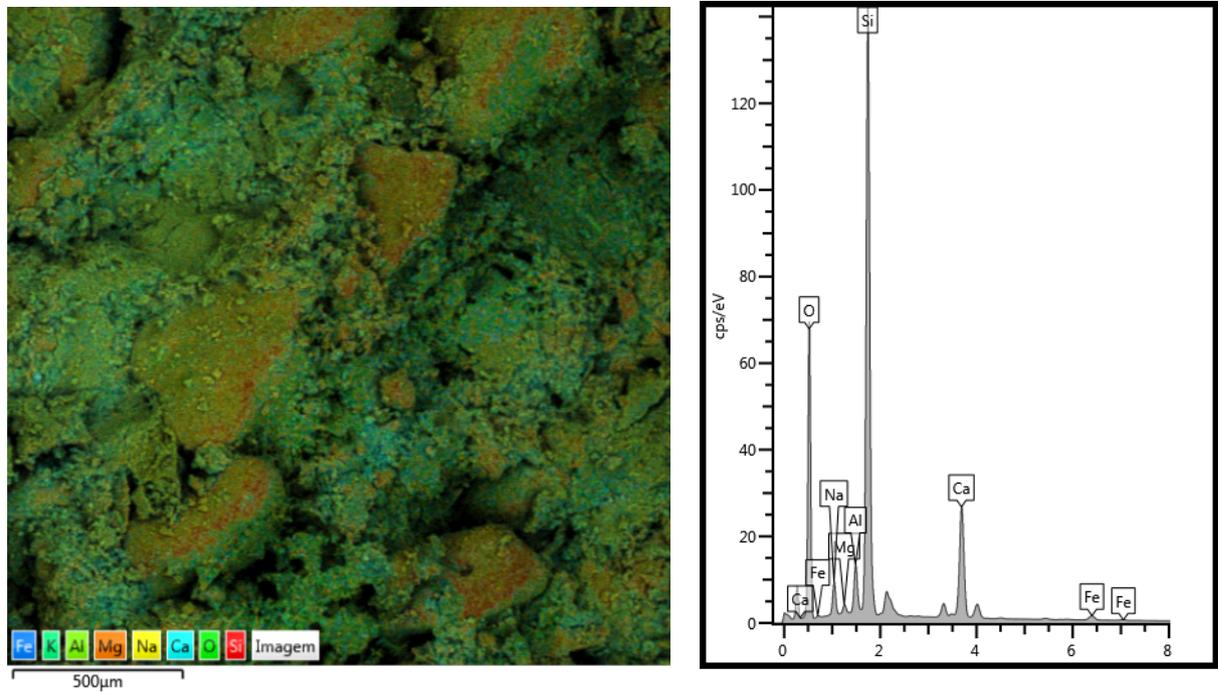
Fig. 27. Imagens obtidas por meio de MEV da amostra A-7 (a) e A-28 (b).



A Figura 28 representa o mapa composicional geral da amostra A-28, obtido através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) Essa técnica revela os elementos químicos presentes na amostra e as proporções relativas dos mesmos. É possível identificar

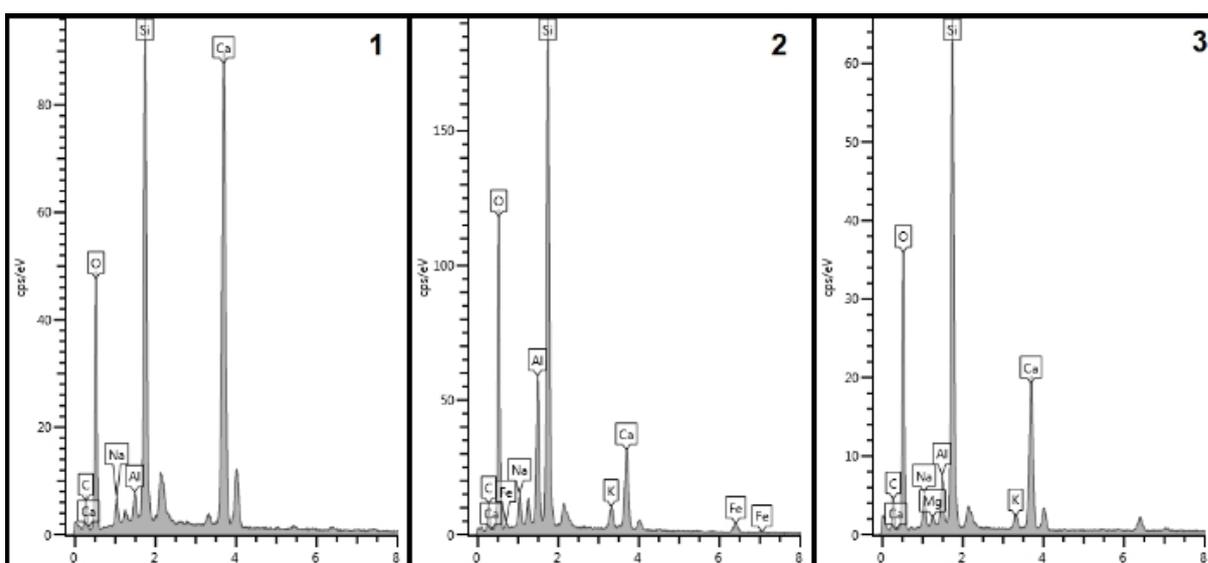
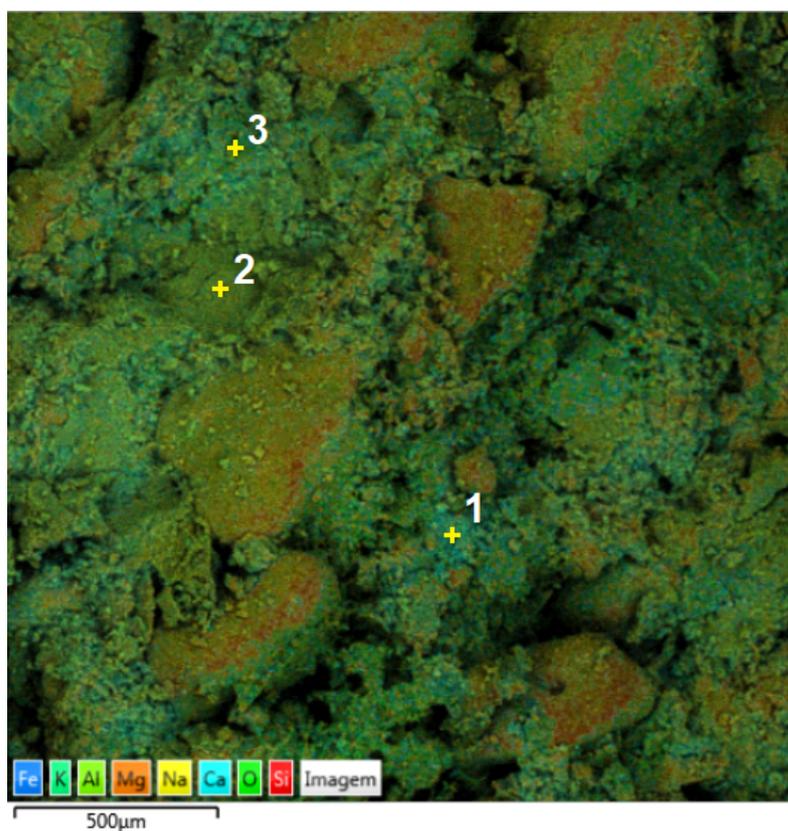
traços dos elementos sílica (Si) e cálcio (Ca) em maior proporção. Em menor proporção temos sódio (Na), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg).

Fig. 28. Mapa composicional geral da amostra A-28



Para melhor compreensão dos produtos de reação desenvolvidos foram realizadas análises de pontos específicos do mapa químico geral da amostra A-28. Os pontos e as respectivas análises estão demonstrados na Figura 29.

Fig. 29. Mapa composicional pontual da amostra A-28



Os resultados mostram a existência de um silicato de cálcio hidratado com uma relação cálcio/sílica (Ca/Si) próxima de 1,0 (Ponto 1) resultado das reações entre a sílica da CCA e o cálcio da CCOH. Adicionalmente, observa-se a presença de um gel com alto teor de sílica e concentração de cálcio variável (Pontos 2 e 3) Em todos os casos se verifica também a presença de quantidades de sódio (Na) e alumínio (Al) que possivelmente estão inseridos na estrutura do gel.

No caso do Al, ele pode ser incorporado ao C-S-H substituindo a sílica em posições de ponte resultando em C-(A)-S-H. (KAPELUSZNA *et al.*, 2017; LOTHENBACH; NONAT, 2015). Essa absorção depende da quantidade de alumínio dissolvido. O íon Na^+ da solução de hidróxido de sódio pode substituir as posições estruturais normalmente ocupadas pelo Ca^{2+} nos produtos da reação C-(A)-S-H, formando assim, provavelmente, o produto (N,C)-A-S-H. O Ca^{2+} tende a deslocar o Na^+ até que o Ca^{2+} disponível se esgote (GARCIA LODEIRO *et al.*, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Este estudo investigou a estabilização/solidificação de ADF com um LAA obtido a partir de CCA, CCOH e solução de NaOH, objetivando agregar valor aos subprodutos e resíduos. Foram avaliadas resistência mecânica, durabilidade, lixiviação, mineralogia e microestrutura de misturas ADF-LAA. Com base na análise dos resultados obtidos, chegou-se as seguintes conclusões:

- O LAA utilizado pode ser aplicado para estabilização da ADF apresentando melhora nas propriedades mecânicas deste material, atingindo uma RCS média máxima de 4,71 MPa aos 28 dias de cura, aos 23°C.
- A RCS das misturas é influenciada significativamente e de maneira positiva pelo incremento de todos os fatores controláveis avaliados (teor de ligante, peso específico e umidade), sendo o teor de ligante o fator com maior influência na RCS, a frente do peso específico e do teor de umidade;
- O índice η/Biv mostrou-se um parâmetro adequado para avaliar o desempenho mecânico do material, apresentando elevados coeficientes de determinação (R^2), demonstrando que a diminuição da porosidade e/ou aumento no teor de ligante resulta em melhora da resistência mecânica;
- A mistura com maior teor de ligante, peso específico e teor de umidade apresentou PMA inferior ao limite de 14% exigido pela PCA (Portland Cement Association) para solos arenosos mal graduados;
- A RCS ao longo dos ciclos de molhagem e secagem apresentou incremento de resistência até o ciclo 6 com ligeira diminuição nos ciclos subsequentes, muito provavelmente em virtude da aceleração das reações cementícias ocasionada pela temperatura de secagem (71 °C) e posterior diminuição devido a sobreposição dos efeitos adversos dos ciclos;

- As concentrações obtidas em ambos os métodos de lixiviação para todos os metais são inferiores aos limites máximos de toxicidade da NBR 10004 e da EPA, o que significa que as misturas não apresentam risco de toxicidade por metais. Em relação aos padrões de qualidade de águas, a normativa EPA foi atendida integralmente, enquanto as normativas Lista Holandesa e CONAMA 460 foram atendidas parcialmente;
- Comparando os resultados obtidos nos dois métodos de lixiviação, o método da NBR 10005 apresentou maiores concentrações de metais, com exceção do Mo e do Cr. Essa diferença pode ser atribuída a solução extratora utilizada (solução ácida), resultando numa maior dissolução de metais com comportamento catiônico, como também a metodologia de cada ensaio;
- A mineralogia das misturas sugeriu a possível presença de fases amorfas características de géis N-A-S-H e C-(A)-S-H. Já a análise de grupos funcionais e ligações confirmou a formação de gel de sílica e CSH. As imagens MEV-EDS demonstraram uma microestrutura mais compacta aos 28 dias com maior formação de produtos cimentantes do redor dos grãos da ADF. Os mapas químicos confirmaram traços dos elementos sílica (Si) e cálcio (Ca) em maior proporção, bem como sódio (Na), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg) em menor proporção. A análise pontual confirma a presença de diferentes proporções desses elementos evidenciando sua provável interação para a formação de produtos cimentantes.
- ADF estabilizada com LAA a partir de CCA, CCOH e solução de NaOH apresenta resistência mecânica, durabilidade e comportamento ambiental satisfatórios, com potenciais aplicações na área da engenharia e geotecnia, representando uma alternativa para a valorização dos subprodutos e resíduos envolvidos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o avanço nas pesquisas sobre ADF estabilizada com LAA, seguem as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) Investigar seu comportamento a longo prazo: resistência mecânica, durabilidade e lixiviação;

- b) Análise de ciclo de vida para verificar os impactos ambientais associados ao produto, bem como os custos econômicos envolvidos na sua produção;
- c) Ampliar os ensaios de resistência mecânica (carregamentos cíclicos, ensaios de flexão, etc) para verificar o seu comportamento mecânico visando a utilização como camada de pavimento;
- d) Aplicação deste material para o desenvolvimento de unidades de alvenaria e verificação das suas propriedades para esse tipo de utilização.

REFERÊNCIAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. **ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Coordenado por Gonzalo Visedo e Marcelo Pecchio. Rio de Janeiro: SNIC, 2019, 64 p. Disponível em: https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2019/11/Roadmap_Tecnologico_Cimento_Brasil_Book-1.pdf. Acesso em: 22 jul. 2022.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6457**: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 6458**: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm – Determinação da massa específica, da massa aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **NBR 7181**: Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **NBR 7175**: Cal hidratada para argamassas – Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **NBR 12253**: Solo-cimento – Dosagem para Emprego como Camada de Pavimento – Procedimento. Rio de Janeiro, 2012.
- _____. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó: Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004a
- _____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b
- _____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c
- ACOSTA, C. J. M. **Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de resíduos de vidro e cal de casca de ovo**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. p. 202.
- AFNOR. NFP 18-513: Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Addition pour béton hydraulique – Métakaolin – Spécifications et critères de conformité. **Association Française de Normalization**, 2012.
- AGARWAL, A.; TOMOZAWA, M. Correlation of silica glass properties with the infrared spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, n. 1–2, p. 166–174, 1997.

ALDAOOD, A.; BOUASKER, M.; AL-MUKHTAR, M. Impact of wetting-drying cycles on the microstructure and mechanical properties of lime-stabilized gypseous soils. **Engineering Geology**, v. 174, p. 11–21, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2014.03.002>

AMRAN, M.; FEDIUUK, R.; MURALI, G.; VATIN, N.; KARELINA, M.; OZBAKKALOGLU, T.; KRISHNA, R. S.; KUMAR, A. S.; KUMAR, D. S.; MISHRA, J. Rice husk ash-based concrete composites: A critical review of their properties and applications. **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 1–33, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11020168>

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928-2018. **Earth Syst. Sci. Data**, v. 11, p. 1675–1710, 2019. DOI: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>

ARAÚJO, M. T. de; TONATTO FERRAZZO, S.; JORDI BRUSCHI, G. J.; CONSOLI, N. C. Mechanical and Environmental Performance of Eggshell Lime for Expansive Soils Improvement. **Transportation Geotechnics**, v. 31, n. September, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2021.100681>

ARAÚJO, N.; CORRÊA-SILVA, M.; MIRANDA, T.; GOMES, A. T.; CASTRO, F.; TEIXEIRA, T.; CRISTELO, N. Unsaturated response of clayey soils stabilised with alkaline cements. **Molecules**, v. 25, n. 11, p. 1–15, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25112533>

ARULRAJAH, A.; YAGHOUBI, E.; IMTEAZ, M.; HORPIBULSUK, S. Recycled waste foundry sand as a sustainable subgrade fill and pipe-bedding construction material: Engineering and environmental evaluation. **Sustainable Cities and Society**, v. 28, p. 343–349, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2016.10.009>

ASTM – American Society for Testing and Materials. **C39/C39M-20**: Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. Pennsylvania, 2020.

_____. **C-618-22**: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Pennsylvania, 2022.

_____. **D1557-12e1**: Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Modified Effort (56,000 ft-lbf/ft³ (2,700 kN-m/ m³)). Pennsylvania, 2012.

_____. **D2487-17**: Standart Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Calssification System). Pennsylvania, 2017.

_____. **D559/D559M-15**: Standart Test Methods for Wetting and Dryng Compacted Soil-Cement Mixtures. Pennsylvania, 2015.

_____. **D7369-11**: Standart Test Method for Determinig the Resilient Modulus of Bituminous Mixtures by Indirect Test. Pennsylvania, 2012.

ATSDR. **Toxicological Profile For Barium And Barium Compounds**. 2. ed. Atlanta, Georgia: U.S Department of Health and Human Services, 2007. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>. Acesso em 6 fev. 2024.

BASAR, H. M.; DEVECI AKSOY, N. The effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the mechanical, leaching and micro-structural characteristics of ready-mixed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 508–515, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.078>

BECK, K.; BRUNETAUD, X.; MERTZ, J. D.; AL-MUKHTAR, M. On the use of eggshell lime and tuffeau powder to formulate an appropriate mortar for restoration purposes. **Geological Society Special Publication**, v. 331, p. 137–145, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1144/SP331.12>

BENSAIFI, E.; BOUTELDJA, F.; NOUAOURIA, M. S.; BREUL, P. Influence of crushed granulated blast furnace slag and calcined eggshell waste on mechanical properties of a compacted marl. **Transportation Geotechnics**, v. 20, n. December 2018, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2019.100244>

BHARDWAJ, B.; KUMAR, P. Waste foundry sand in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 661–674, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.010>

BLISSETT, R.; SOMMERVILLE, R.; ROWSON, N.; JONES, J.; LAUGHLIN, B. Valorisation of rice husks using a TORBED® combustion process. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 247–255, 1 maio 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.046>

BRAGAGNOLO, L.; FERRAZZO, S. T.; MUSCOPE, F. P.; KORF, E. P.; VARGAS, G. D. L. P.; ROSA, C. D.; PIAZZETTA, H. V. L.; TORMEN, A. F. Caracterização de resíduos da fundição de ferro e avaliação de possíveis aplicações na construção civil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 50, p. 61–77, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820180390>

BRUSCHI, G. J.; DOS SANTOS, C. P.; TONINI DE ARAÚJO, M.; FERRAZZO, S. T.; MARQUES, S. F. V.; CONSOLI, N. C. Green Stabilization of Bauxite Tailings: Mechanical Study on Alkali-Activated Materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 11, p. 1–10, 2021. DOI: [10.1061/\(ASCE\) MT.1943-5533.0003949](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003949).

BRUSCHI, G. J.; DOS SANTOS, C. P.; LEVANDOSKI, W. M. K.; FERRAZZO, S. T.; KORF, E. P.; SALDANHA, R. B.; CONSOLI, N. C. Leaching assessment of cemented bauxite tailings through wetting and drying cycles of durability test. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 0123456789, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20031-5>

CAICEDO, M. A. L. **Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de resíduos de cerâmica vermelha e cal de carbureto**. 2020. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020, p. 262.

CAO, R.; ZHANG, S.; BANTHIA, N.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z. Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM. **Composites Part B: Engineering**, v. 186, n. November 2019, p. 107840, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107840>

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Estudo de Baixo Carbono para a Indústria de Cimento no Estado de São Paulo de 2014 a 2030**. 1 ed. São Paulo, 2018. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/proclima/wp-content/uploads/sites/36/2018/09/CIMENTO-PUBLICA%C3%87%C3%83O_on-line.pdf. Acesso em: 24 jul.2022

CHAVES, G. de L. D.; SIMAN, R. R.; RIBEIRO, G. M.; CHANG, N. BIN. Synergizing environmental, social, and economic sustainability factors for refuse derived fuel use in cement industry: A case study in Espirito Santo, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112401, 15 jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112401>.

CHEN, R.; CONGRESS, S. S. C.; CAI, G.; DUAN, W.; LIU, S. Sustainable utilization of biomass waste-rice husk ash as a new solidified material of soil in geotechnical engineering: A review. **Construction and Building Materials**, v. 292, p. 123219, 19 jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123219>

CHUKANOV, N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. **Springer Geochemistry/Mineralogy**, v.1, 2014. DOI 10.1007/978-94-007-7128-4_2

CIOLI, F.; ABBÀ, A.; ALIAS, C.; SORLINI, S. Reuse or Disposal of Waste Foundry Sand: An Insight into Environmental Aspects. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 13, 2022.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente; **Resolução nº 460 de 30 de dezembro de 2013**; Altera a Resolução nº 4220, de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que é sobre os valores avaliados e orientados de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 31 dez. 2013.

CONSOLI, N. C.; DALLA ROSA, A.; SALDANHA, R. B. Variables Governing Strength of Compacted Soil – Fly Ash – Lime Mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 4, p. 432–440, 2011. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000186](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000186)

CONSOLI, N. C.; QUIÑÓNEZ SAMANIEGO, R. A.; GONZÁLEZ, L. E.; BITTAR, E. J.; CUISINIER, O. Impact of Severe Climate Conditions on Loss of Mass, Strength, and Stiffness of Compacted Fine-Grained Soils–Portland Cement Blends. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 8, p. 1–8, 2018. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002392](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002392)

CONSOLI, N. C.; LEON, H. B.; CARRETTA, M. DA S.; DARONCO, J. V. L.; LOURENÇO, D. E. The effects of curing time and temperature on stiffness, strength and durability of sand-environment friendly binder blends. **Soils and Foundations**, v. 59, p. 1428–1439, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2019.06.007>

CONSOLI, N. C.; CAICEDO, A. M. L.; BECK SALDANHA, R.; FILHO, H. C. S.; ACOSTA, C. J. M. Eggshell Produced Limes: Innovative Materials for Soil Stabilization. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 11, p. 1–7, 2020. DOI: [10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003418](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003418).

CONSOLI, N. C.; DAASSI-GLI, C. A. P.; RUVEN, C. A.; LOTERO, A.; SCHEUERMANN FILHO, H. C.; MONCALEANO, C. J.; LOURENÇO, D. E. Lime–Ground Glass–Sodium Hydroxide as an Enhanced Sustainable Binder Stabilizing Silica Sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 147, n. 10, p. 1–15, 2021. DOI: [10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002624](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002624).

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; DE MORAES REGO FAIRBAIRN, E. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 42, n. 7, p. 983–992, 2009. DOI: [10.1617/s11527-008-9437-z](https://doi.org/10.1617/s11527-008-9437-z)

CRISTELO, N.; RIVERA, J.; MIRANDA, T.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Stabilisation of a plastic soil with alkali activated cements developed from industrial wastes. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 8, 2 abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/su13084501>

DRINČIĆ, A.; NIKOLIĆ, I.; ZULIANI, T.; MILAČIĆ, R.; ŠČANČAR, J. Long-term environmental impacts of building composites containing waste materials: Evaluation of the leaching protocols. **Waste Management**, v. 59, p. 340–349, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.003>

DYER, P. P. O. L.; DE LIMA, M. G.; KLINSKY, L. M. G.; SILVA, S. A.; COPPIO, G. J. L. Environmental characterization of Foundry Waste Sand (WFS) in hot mix asphalt (HMA) mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 474–484, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.151>

DU, Y. J.; BO, Y. L.; JIN, F.; LIU, C. Y. Durability of reactive magnesia-activated slag-stabilized low plasticity clay subjected to drying-wetting cycle. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 20, n. 2, p. 215–230, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1030088>

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

FAGERIA, N. K.; BARBOSA FILHO, M. P. **Identificação e correção de deficiências nutricionais na cultura do arroz**. p. 8, 2006. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/214588/1/circ75.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2024.

FAOSTAT – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 12 out. 2023.

FAPOHUNDA, C.; AKINBILE, B.; SHITTU, A. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 6, n. 2, p. 675–692, 1 dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2017.07.004>

FENG, Y. S.; ZHOU, S. J.; XIA, W. Y.; DU, Y. J. Solidify/stabilise a heavy metal-contaminated soil using a novel steel slag-based binder. **Environmental Geotechnics**, v. 10, n. 5, p. 303–318, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1680/jenge.19.00226>

FERRAZ, E.; GAMELAS, J. A. F.; COROADO, J.; MONTEIRO, C.; ROCHA, F. Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 5, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1243-7>

FERNANDO, S.; GUNASEKARA, C.; LAW, D. W.; NASVI, M. C. M.; SETUNGE, S.; DISSANAYAKE, R. Engineering properties of waste-based alkali activated concrete brick containing low calcium fly ash and rice husk ash: A comparison with traditional Portland cement concrete brick. **Journal of Building Engineering**, v. 46, n. September 2021, p. 103810, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103810>

FERRAZZO, S. T.; ARAÚJO, M. T. DE; BRUSCHI, G. J.; CHAVES, H. M.; KORF, E. P.; CONSOLI, N. C. Mechanical and environmental behavior of waste foundry sand stabilized with alkali-activated sugar cane bagasse ash-eggshell lime binder. **Construction and Building Materials**, v. 383, n. April, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131313>

Ferreira, F. A.; Desir, J. M.; Lima, G. E. S. DE; PEDROTI, L. G.; FRANCO DE CARVALHO, J. M.; LOTERO, A.; CONSOLI, N. C. Evaluation of mechanical and microstructural properties of eggshell lime/rice husk ash alkali-activated cement. **Construction and Building Materials**, v. 364, n. July 2022, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129931>

FORSTER, A. M.; VÁLEK, J.; HUGHES, J. J.; PILCHER, N. Lime binders for the repair of historic buildings: Considerations for CO₂ abatement. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119802>

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO, M. T.; PALOMO, A. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 63–72, 2008. DOI: [10.1007/s10971-007-1643-6](https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6)

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 923–931, 2011. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006](https://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006)

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2015a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2015b. DOI: <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422884.1.49>

GARCIA LODEIRO, I.; CRISTELO, N.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Use of industrial by-products as alkaline cement activators. **Construction and Building Materials**, v. 253, p. 119000, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119000>

GEDIK, A.; LAV, A. H.; LAV, M. A. Investigation of Alternative Ways for Recycling Waste Foundry Sand: An Extensive Review to Present Benefits. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 45, n. 6, p. 1–36, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1139/cjce-2017-0183>

GIELS, M.; IACOBESCU, R. I.; CAPPUYNS, V.; PONTIKES, Y.; ELSSEN, J. Understanding the leaching behavior of inorganic polymers made of iron rich slags. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117736>

GOLDONI, A. G.; PELISSARO, D. T.; SILVEIRA, E.; PRIETTO, P. D. M.; ROSA, F. D. Durability and mechanical long-term performance of reclaimed asphalt pavement stabilized by alkali-activation. **Soils and Rocks**, v. 46, n. 1, p. 1–9, 2023. DOI: <https://doi.org/10.28927/SR.2023.007422>

GUESSER, W. L.; BAUMER, I.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; CUEVA, G.; SINATORA, A. Ferros Fundidos Empregados para Discos e Tambores de Freio. **SAE Brake Colloquium**, p. 1–6, 2003. Disponível em: https://www.tupy.com.br/downloads/guesser/ferro_fund_freio.pdf Acesso em: 03 jan. 2024.

GUTIÉRREZ, A. S.; VAN CANEGHEM, J.; MARTÍNEZ, J. B. C.; VANDECASTEELE, C. Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 31, p. 126–136, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.02.035>

HOSSAIN, S. S.; ROY, P. K.; BAE, C. J. Utilization of waste rice husk ash for sustainable geopolymer: A review. **Construction and Building Materials**, v. 310, n. August, p. 125218, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125218>

HOY, M.; RACHAN, R.; HORPIBULSUK, S.; ARULRAJAH, A.; MIRZABABAEI, M. Effect of wetting–drying cycles on compressive strength and microstructure of recycled asphalt pavement – Fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 624–634, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.243>

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, Cement Analysis, 2021. Disponível em: [Cement – Analysis – IEA](#). Acesso em: 22 jul. 2022.

IQBAL, M. F.; LIU, Q. F.; AZIM, I. Experimental study on the utilization of waste foundry sand as embankment and structural fill. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 474, n. 1, 2019. DOI: <doi:10.1088/1757-899X/474/1/012042>

J. MENDO CONSULTORIA; BRASIL. MME. **Produto RT 72: perfil da cal**. Belo Horizonte: J. Mendo Consultoria; Brasília: MME: Banco Mundial, 2009. Projeto ESTAL. Consultor José Otávio da Silva. Disponível em: [Produto 46: Relatório 72 - Perfil do Cal.pdf — Português \(Brasil\) \(www.gov.br\)](#). Acesso em: 22 jul. 2022.

JAMES, J.; JOTHI, P.; KARTHIKA, P.; KOKILA, S.; VIDYASAGAR, V. Valorisation of egg shell ash as a potential replacement for lime in stabilization of expansive soils. **Gradjevinski materijali i konstrukcije**, v. 63, n. 3, p. 13–20, 2020. DOI: [10.5937/GRMK2003013J](https://doi.org/10.5937/GRMK2003013J)

JAN, A.; PU, Z.; KHAN, K. A.; AHMAD, I.; SHAUKAT, A. J.; HAO, Z.; KHAN, I. A Review on the Effect of Silica to Alumina Ratio, Alkaline Solution to Binder Ratio, Calcium Oxide + Ferric Oxide, Molar Concentration of Sodium Hydroxide and Sodium Silicate to Sodium Hydroxide Ratio on the Compressive Strength of Geopolymer Concrete. **Silicon**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01130-3>

JIANG, B.; XIA, D.; YU, B.; XIONG, R.; AO, W.; ZHANG, P.; CONG, L. An environment-friendly process for limestone calcination with CO₂ looping and recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118147>

JOHN, V. M.; PUNHAGUI, K. R. G.; CINCOTTO, M. A. **Economia de Baixo Carbono: Avaliação de Impactos de Restrições e Perspectivas Tecnológicas – Produção de Cal – Relatório Final**. EBC – Núcleo de Estudos de Economias de Baixo Carbono – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2014. Disponível em: https://www.comexresponde.gov.br/portalmDIC/arquivos/dwnl_1423738707.pdf. Acesso em: 31 out. 2023.

KALOARI, R. M.; SYAMSIDAR; SULFIANA; HARIS, A.; SUBAER. Synthesis of geopolymer paste as coating material based on kaolinite and rice husk ash. **Materials Science Forum**, v. 841, p. 79–82, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.841.79>

KAPELUSZNA, E.; KOTWICA, Ł.; RÓŻYCKA, A.; GOŁEK, Ł. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 643–653, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>

KAZE, R. C.; BELEUK À MOUNGAM, L. M.; FONKWE DJOUKA, M. L.; NANA, A.; KAMSEU, E.; CHINJE MELO, U. F.; LEONELLI, C. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 48–62, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>

KITTIPONGVISES, S. Assessment of environmental impacts of limestone quarrying operations in Thailand. **Environmental and Climate Technologies**, v. 20, n. 1, p. 67–83, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/rtuect-2017-0011>

KOMONWEERAKET, K.; CETIN, B.; AYDILEK, A. H.; BENSON, C. H.; EDIL, T. B. Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils. **Fuel**, v. 140, p. 788–802, 2015a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.068>

KOMONWEERAKET, K.; CETIN, B.; AYDILEK, A.; BENSON, C. H.; EDIL, T. B. Geochemical Analysis of Leached Elements from Fly Ash Stabilized Soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 141, n. 5, p. 1–14, 2015b. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001288](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001288)

KUMAR, A.; SENGUPTA, B.; DASGUPTA, D.; MANDAL, T.; DATTA, S. Recovery of value added products from rice husk ash to explore an economic way for recycle and reuse of agricultural waste. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 15, n. 1, p. 47–65, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9388-0>

KUMAR, A.; ROY, A.; PRIYADARSHINEE, R.; SENGUPTA, B.; MALAVIYA, A.; DASGUPTAMANDAL, D.; MANDAL, T. Economic and sustainable management of wastes from rice industry: combating the potential threats. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26279–26296, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0293-7>

LAMARE, R. E.; SINGH, O. P. Limestone Mining And Its Environmental Implications In Meghalaya, India. **ENVIS Bulletin Himalayan Ecology**, v. 24, p. 87–100, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/319502640_LIMESTONE_MINING_AND_ITS_ENVIRONMENTAL_IMPLICATIONS_IN_MEGHALAYA_INDIA. Acesso em: 23 jul. 2022.

LANE, J. Rising from the Ashes: Renewable Silica from Rice Husk Ash. **Biofuels Digest**, p. 1–2, 2017. Disponível em: [Rising from the Ashes: Renewable Silica from Rice Husk Ash : Biofuels Digest](#). Acesso em: 23 jul. 2022.

LEE, T.; OTHMAN, R.; YEOH, F. Y. Development of photoluminescent glass derived from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 380–392, 1 dez. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.028>

LEVANDOSKI, W. M. K.; FERRAZZO, S. T.; BRUSCHI, G. J.; CONSOLI, N. C.; KORF, E. P. Mechanical and microstructural properties of iron mining tailings stabilized with alkali-activated binder produced from agro-industrial wastes. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–16, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42999-x>

LONG, L.; ZHAO, Y.; LV, G.; DUAN, Y.; LIU, X.; JIANG, X. Improving stabilization/solidification of MSWI fly ash with coal gangue based geopolymer via increasing active calcium content. **Science of the Total Environment**, v. 854, n. August 2022, p. 158594, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158594>

LOTERO, A.; CONSOLI, N. C.; MONCALEANO, C. J.; NETO, A. T.; KOESTER, E. Mechanical Properties of Alkali-Activated Ground Waste Glass–Carbide Lime Blends for Geotechnical Uses. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 10, p. 1–15, 2021. DOI: [10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003918](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003918).

LOTTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 57–70, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019>

LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. July 2017, p. 21–34, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>

MAHEDI, M.; CETIN, B.; DAYIOGLU, A. Y. Effect of cement incorporation on the leaching characteristics of elements from fly ash and slag treated soils. **Journal of Environmental Management**, v. 253, n. June 2019, p. 109720, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109720>

MARCON, A. F. **Durabilidade e módulo de elasticidade de misturas areia – cal – cinza volante**. 1977. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1977.

MARTINS, M. A. DE B.; BARROS, R. M.; SILVA, G.; SANTOS, I. F. S. DOS. Study on waste foundry exhaust sand, WFES, as a partial substitute of fine aggregates in conventional concrete. **Sustainable Cities and Society**, v. 45, n. June 2018, p. 187–196, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.11.017>

MATOS, P. R. de; MARCON, M. F.; SCHANKOSKI, R. A.; PRUDÊNCIO, L. R. Novel applications of waste foundry sand in conventional and dry-mix concretes. **Journal of Environmental Management**, v. 244, n. March, p. 294–303, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.048>

MATOS, P. R. de; PILAR, R.; BROMERCHENKEL, L. H.; SCHANKOSKI, R. A.; GLEIZE, P. J. P.; DE BRITO, J. Self-compacting mortars produced with fine fraction of calcined waste foundry sand (WFS) as alternative filler: Fresh-state, hydration and hardened-state properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119871, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119871>

MEJÍA, J. M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PUERTAS, F. Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. **Materiales de Construccion**, v. 63, n. 311, p. 361–375, 2013. DOI: [10.3989/mc.2013.04712](https://doi.org/10.3989/mc.2013.04712)

MELLADO, A.; CATALÁN, C.; BOUZÓN, N.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J. M.; PAYÁ, J. Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, v. 4, n. 45, p. 23846–23852, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA03375B>

MIGNARDI, S.; ARCHILLETI, L.; MEDEGHINI, L.; DE VITO, C. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59324-5>

MILAK, P.; SOUZA, M. T.; BOM, C. P.; MANTAS, P.; RAUPP-PEREIRA, F.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Valorization of rice husk ash in ceramic bricks. **Cerâmica**, v. 63, n. 368, p. 490–493, 1 out. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633682137>

MOBASHER, N.; BERNAL, S. A.; HUSSAIN, O. H.; APPERLEY, D. C.; KINOSHITA, H.; PROVIS, J. L. Characterisation of Ba(OH)₂-Na₂SO₄-blast furnace slag cement-like composites for the immobilisation of sulfate bearing nuclear wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 64–74, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.006>

NAWAZ, M.; HEITOR, A.; SIVAKUMAR, M. Geopolymers in construction - recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 120472, 10 nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120472>

NUERNBERG, N. B. S.; NIERO, D. F.; BERNARDIN, A. M. Valorization of rice husk ash and aluminum anodizing sludge as precursors for the synthesis of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126770, 20 maio 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126770>

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues: Egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 42–47, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>

OLIVEIRA, L. B. de; AZEVEDO, A. R. G. de; MARVILA, M. T.; PEREIRA, E. C.; FEDIUK, R.; VIEIRA, C. M. F. Durability of geopolymers with industrial waste. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. e00839, 1 jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00839>

PAIXÃO, J. K. **Ligante álcali-ativado de cinza de casca de arroz e cal de casca de ovo aplicado no melhoramento de solo residual de basalto**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2022.

PALACIOS, M.; PALOMO, A. Alkali-activated fly ash matrices for lead immobilisation: A comparison of different leaching tests. **Advances in Cement Research**, v. 16, n. 4, p. 137–144, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1680/adcr.2004.16.4.137>

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Mater. Construcc.** 64 [315], e022, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>

PALOMO, A.; MALTSEVA, O.; GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: “A Key Decision for Global Sustainability”. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, n. October, p. 1–28, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>

PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part II. Stabilisation of chromium and lead. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 2, p. 289–295, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00964-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00964-X)

PCA – Portland Cement Association. **Soil-cement laboratory handbook**. Chicago: PCA, 1992.

PELISSER, G.; FERRAZZO, S. T.; MOTA, J. D.; DOS SANTOS, C. P.; PELISSER, C.; ROSA, F. D.; KORF, E. P. Rice husk ash-carbide lime as an alternative binder for waste foundry sand stabilization. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 0123456789, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-25117-8>

PIYAPHANUWAT, R.; ASAVAPISIT, S. Alkali-activated composites of calcium carbide and black rice husk ash for immobilizing electroplating sludge. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 6, p. 1965–1972, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.12876>

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 1 jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>

PONOMAR, V.; OHENOJA, K.; ILLIKAINEN, M. Optimizing activating solution and environmental leaching characteristics of Fe-rich alkali-activated Zn slag. **Journal of Hazardous Materials**, v. 445, n. October 2022, p. 130575, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130575>

POORVEEKAN, K.; ATH, K. M. S.; ANBURUVEL, A.; SATHIPARAN, N. Investigation of the engineering properties of cementless stabilized earth blocks with alkali-activated eggshell and rice husk ash as a binder. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122371, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122371>

PRASAD, C. S.; MAITI, K. N.; VENUGOPAL, R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions. **Ceramics International**, v. 27, n. 6, p. 629–635, 1 jan. 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00010-4)

PRIYADARSHINI, M.; GIRI, J. P. Use of recycled foundry sand for the development of green concrete and its quantification. **Journal of Building Engineering**, v. 52, n. January, p. 104474, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104474>

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014. DOI: [10.1617/s11527-013-0211-5](https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5)

_____. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299–327, 2014. DOI: [10.1146/annurev-matsci-070813-113515](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515)

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013](https://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013)

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 95–104, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.005>

PULIDO, J. C.; CHAPARRO, J. W. A.; CHAPARRO, W. A.; CÁRDENAS, M. J. P.; CHUNGA, K.; GUZMAN, M. Á. O. Cenizas de cascarilla de arroz para la activación alcalina de cementantes binarios (ceniza volante/escoria de alto horno). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0664>

QUEIROZ, L. C.; BATISTA, L. L. S.; SOUZA, L. M. P.; LIMA, M. D.; DANIELI, S.; BRUSCHI, G. J.; BERGMANN, C. P. Alkali-activated system of carbide lime and rice husk for granular soil stabilization. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Ground Improvement**, p. 1–16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1680/jgrim.21.00048>

QUINA, M. J.; SOARES, M. A. R.; QUINTA-FERREIRA, R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 123, p. 176–186, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.027>

RAHEEM, M. O.; OTUOZE, H. S.; ABDULHAFIZ, U. Properties of rice husk ash stabilized Laterite roof tiles. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v. 12, n. 23, p. 41–50, jul. 2013. Disponível em: http://lejpt.academicdirect.org/A23/041_050.pdf. Acesso em: 27/04/2022.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Alkaline activation of ceramic waste materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 4, p. 729–736, 2013. DOI: [DOI 10.1007/s12649-013-9197-z](https://doi.org/10.1007/s12649-013-9197-z)

REES, C. A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1–3, p. 97–105, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.019>

REIS, J. B.; PELISSER, G.; LEVANDOSKI, W. M. K.; FERRAZZO, S. T.; MOTA, J. D.; SILVEIRA, A. A.; KORF, E. P. Experimental investigation of binder based on rice husk ash and eggshell lime on soil stabilization under acidic attack. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11529-6>

RIVERA, E. M.; ARAIZA, M.; BROSTOW, W.; CASTAÑO, V. M.; DÍAZ-ESTRADA, J. R.; HERNÁNDEZ, R.; RODRÍGUEZ, J. R. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. **Materials Letters**, v. 41, n. 3, p. 128–134, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00118-4)

RIVERA, J.; CASTRO, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRISTELO, N. Alkali-Activated Cements from Urban, Mining and Agro-Industrial Waste: State-of-the-art and Opportunities. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2665–2683, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01071-9>

- SABOUR, M. R.; DERHAMJANI, G.; AKBARI, M.; HATAMI, A. M. Global trends and status in waste foundry sand management research during the years 1971-2020: a systematic analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 28, p. 37312–37321, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13251-8>
- SALDANHA, R. B.; SCHEUERMANN FILHO, H. C.; RIBEIRO, J. L. D.; CONSOLI, N. C. Modelling the influence of density, curing time, amounts of lime and sodium chloride on the durability of compacted geopolymers monolithic walls. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 65–72, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.023>
- SALDANHA, R. B.; ROCHA, C. G.; CAICEDO, A. M. L.; CONSOLI, N. C. Technical and environmental performance of eggshell lime for soil stabilization. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123648, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123648>
- SANDHU, R. K.; SIDDIQUE, R. Strength properties and microstructural analysis of self-compacting concrete incorporating waste foundry sand. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 371–383, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.216>
- SANTOS, C. P. dos; BRUSCHI, G. J.; MATTOS, J. R. G.; CONSOLI, N. C. Stabilization of gold mining tailings with alkali-activated carbide lime and sugarcane bagasse ash. **Transportation Geotechnics**, v. 32, n. November 2021, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2021.100704>
- SECCO, M. P.; THAÍS MESA VILLA, D.; FELIPE FLOSS, M.; CESAR CONSOLI, N.; MIRANDA, T.; CRISTELO, N.; ALMEIDA BERNARDO, F.; MANUEL RODRIGUES LOPES, S. Live-Scale Testing of Granular Materials Stabilized with Alkali-Activated Waste Glass and Carbide Lime. **Appl. Sci.** 2021, 11, 11286. DOI: <https://doi.org/10.3390/app112311286>
- SERJUN, V. Z.; MLADENIČIĆ, A.; MIRTIC, B.; MEDEN, A.; ŠČANČAR, J.; MILAČIČ, R. Recycling of ladle slag in cement composites: Environmental impacts. **Waste Management**, v. 43, p. 376–385, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.006>
- SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>
- SIDDIKA, A.; MAMUN, M. A. AL; ALYOUSEF, R.; MOHAMMADHOSSEINI, H. State-of-the-art-review on rice husk ash: A supplementary cementitious material in concrete. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 33, n. 5, p. 294–307, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.10.006>
- SIDDIQUE, R.; SCHUTTER, G. DE; NOUMOWE, A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 976–980, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.005>

SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 885–892, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.001>

SIDDIQUE, R.; SINGH, G.; SINGH, M. Recycle option for metallurgical by-product (Spent Foundry Sand) in green concrete for sustainable construction. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1111–1120, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.255>

SILVA, G. H. M. J. S. de; PERERA, B. V. A. Effect of waste rice husk ash (RHA) on structural, thermal and acoustic properties of fired clay bricks. **Journal of Building Engineering**, v. 18, p. 252–259, 1 jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobeb.2018.03.019>

SILVA, G. H. M. J. S. de; SURANGI, M. L. C. Effect of waste rice husk ash on structural, thermal and run-off properties of clay roof tiles. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 251–257, 15 nov. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.169>

SINGH, S.; RANSINCHUNG, G. D. R. N.; MONU, K.; KUMAR, P. Laboratory investigation of RAP aggregates for dry lean concrete mixes. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 808–816, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.131>

SIRAMANONT, J.; WALDER, B. J.; EMSLEY, L.; BOWEN, P. Iron incorporation in synthetic precipitated calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 142, p. 106365, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106365>

SITHOLE, N. T.; MAGAGE, B. Sodium Aluminate Activation of Non-ferrous Waste Foundry Sand: A Feasibility Study. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1048, n. 1, 2022. DOI: [10.1088/1755-1315/1048/1/012002](https://doi.org/10.1088/1755-1315/1048/1/012002)

SITHOLE, N. T.; NKOSI, M. T. M. Effect of Synthesis Conditions on Mechanical Strength of Aluminium Slag Modified Waste Foundry Sand Geopolymers. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1009, n. 1, 2022. DOI: [10.1088/1755-1315/1009/1/012011](https://doi.org/10.1088/1755-1315/1009/1/012011)

SITHOLE, N. T.; TSOTETSI, N. T.; MASHIFANA, T.; SILLANPÄÄ, M. Alternative cleaner production of sustainable concrete from waste foundry sand and slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 336, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130399>

SRINIVASAMURTHY, L.; CHEVALI, V. S.; ZHANG, Z.; WANG, H. Effect of fly ash to slag ratio and Na₂O content on leaching behaviour of fly Ash/Slag based alkali activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 383, n. March, p. 131234, 2023. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131234](https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131234)

SRIVASTAVA, A.; SINGH, S. K. Utilization of alternative sand for preparation of sustainable mortar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119706, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119706>

STAFFORD, F. N.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; HOTZA, D. Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1293–1299, 20 nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.050>

STRACKE, M. P.; GIRARDELLO, V. C.; ZWIRTES, E.; NAGEL, J. C.; TUSSET, B. T. K.; GARCIA, G. B.; SANTOS, A. V. Cinza de casca de arroz como reservatório molecular de água para a produção de soja. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 949–962, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n1-066>

STRIPPLE, H.; LJUNGKRANTZ, C.; GUSTAFSSON, T.; ANDERSSON, R. **CO₂ uptake in cement - containing products Background and calculation models for IPCC implementation**. IVL Swedish Environmental Research Institute. N° B2309. Stockholm, Sweden. October, 2018. ISBN: 978-91-88787-89-7. Disponível em: [CO₂ uptake in cement-containing products \(ivl.se\)](https://www.ivl.se/publications/co2-uptake-in-cement-containing-products). Acesso em 22 jul. 2022.

TCHAKOUTÉ, H. K.; TCHINDA MABAH, D. E.; HENNING RÜSCHER, C.; KAMSEU, E.; ANDREOLA, F.; BIGNOZZI, M. C.; LEONELLI, C. Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 8, n. 1, p. 149–161, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1718860>

THOMAS, B. S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3913–3923, 1 fev. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.081>

USEPA. Characteristics - Introduction and regulatory definitions. In: **Hazardous Waste Test Methods/SW-846**. 4. ed. Washington, USA: United States Environmental Protection Agency, 2004. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-04/documents/sw_846_ch7.pdf. Acesso em 02 jan. 2024.

USEPA. **Ground water and drinking water: national primary drinking water regulations**. EPA 816-F-09-004/may 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic> Acesso em: 22 jul. 2022.

USGS - United States Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2022 - Lime**. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-lime.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2022.

VAN TUAN, N.; YE, G.; VAN BREUGEL, K.; FRAAIJ, A. L. A.; BUI, D. D. The study of using rice husk ash to produce ultra high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, p. 2030–2035, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.046>

VINOTH, M.; SINHA, A. K.; GURUVITTAL, U. K.; HAVANAGI, V. G. Strength of Stabilised Waste Foundry Sand Material. **Indian Geotechnical Journal**, v. 52, n. 3, p. 707–719, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40098-021-00586-9>

VROM – Spatial Planning and the Environment (2000) Dutch target and intervention values. Ministerie van Volksuisveting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. p 51. Disponível em: https://www.esdat.net/environmental%20standards/dutch/annexs_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf. Acesso em: 22 jul. 2022.

WAHEED, M.; BUTT, M. S.; SHEHZAD, A.; ADZAHAN, N. M.; SHABBIR, M. A.; RASUL SULERIA, H. A.; AADIL, R. M. Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements. **Trends in Food Science and Technology**, v. 91, n. January, p. 219–230, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.021>

WANG, S.; PENG, X.; TANG, L.; ZENG, L.; LAN, C. Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis. **Construction and Building Materials**, v. 60, p. 42–47, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.002>

WEIKSNAR, K. D.; TOWNSEND, T. G. Enhancing the chemical performance of phosphogypsum as a road base material by blending with common aggregates. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 200, n. April 2023, p. 107300, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107300>

WEN, N.; ZHAO, Y.; YU, Z.; LIU, M. A sludge and modified rice husk ash-based geopolymer: synthesis and characterization analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 805–814, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.045>

WFO. Census of World Casting Production - Total Casting Tons Dip in 2019. **Modern Casting**, p. 2019–2022, 2021. Disponível em: [51.pdf \(thewfo.com\)](https://www.thewfo.com/51.pdf). Acesso em: 23 jul. 2022.

YAGHOUBI, E.; ARULRAJAH, A.; YAGHOUBI, M.; HORPIBULSUK, S. Shear strength properties and stress–strain behavior of waste foundry sand. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118761, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118761>

YAZOGHLI-MARZOUK, O.; VULCANO-GREULLET, N.; CANTEGRIT, L.; FRITEYRE, L.; JULLIEN, A. Recycling foundry sand in road construction-field assessment. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 69–78, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.055>

YLINIEMI, J.; PESONEN, J.; TIAINEN, M.; ILLIKAINEN, M. Alkali activation of recovered fuel-biofuel fly ash from fluidised-bed combustion: Stabilisation/solidification of heavy metals. **Waste Management**, v. 43, p. 273–282, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.019>

XU, W.; LO, Y. T.; OUYANG, D.; MEMON, S. A.; XING, F.; WANG, W.; YUAN, X. Effect of rice husk ash fineness on porosity and hydration reaction of blended cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 89, p. 90–101, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.030>

ZAHMAK, A.; ABDALLAH, M.; JARAH, B.; ARAB, M. G. Environmental performance of alkali-activated binders for ground improvement. **Transportation Geotechnics**, v. 31, n. March, p. 100631, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2021.100631>

ZAINI, M. S. I.; HASAN, M.; YIE, L. S.; MASRI, K. A.; PUTRA JAYA, R.; HYODO, M.; WINTER, M. J. Effect of optimum utilization of silica fume and eggshell ash to the engineering properties of expansive soil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 1401–1418, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.023>

ZHANG, Y.; SAPPINEN, T.; VILENIUS, M.; KORKIALA-TANTTU, L. Investigations into stabilized structures with the use of waste foundry sand. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 710, n. 1, 2021. DOI: [doi:10.1088/1755-1315/710/1/012028](https://doi.org/10.1088/1755-1315/710/1/012028)

ZHANG, J.; PROVIS, J. L.; FENG, D.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 587–598, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053>

ZHANG, Y.; CETIN, B.; LIKOS, W. J.; EDIL, T. B. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash. **Fuel**, v. 184, p. 815–825, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.089>

ZHOU, H.; WANG, X.; WU, Y.; ZHANG, X. Mechanical properties and micro-mechanisms of marine soft soil stabilized by different calcium content precursors based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 305, n. August, p. 124722, 2021. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124722](https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124722)

APÊNDICE A

Tabela ANOVA – RCS 7 dias de cura.

| Fonte | GL | SQ (Aj.) | QM (Aj.) | Valor F | Valor-P | Significante |
|-------------------------|--------|----------|------------|---------|---------|--------------|
| Modelo | 10 | 12,3585 | 1,23585 | 390,83 | 0,000 | Sim |
| Blocos | 1 | 0,0582 | 0,05822 | 18,41 | 0,000 | Sim |
| Linear | 3 | 11,3392 | 3,77973 | 1195,31 | 0,000 | Sim |
| Ligante (A) | 1 | 7,5645 | 7,56450 | 2392,22 | 0,000 | Sim |
| Peso Específico (B) | 1 | 3,6637 | 3,66368 | 1158,62 | 0,000 | Sim |
| Umidade (C) | 1 | 0,1110 | 0,11100 | 35,10 | 0,000 | Sim |
| Quadrado | 3 | 0,1276 | 0,04252 | 13,45 | 0,000 | Sim |
| A*A | 1 | 0,0299 | 0,02992 | 9,46 | 0,005 | Sim |
| B*B | 1 | 0,0303 | 0,03031 | 9,59 | 0,005 | Sim |
| C*C | 1 | 0,0660 | 0,06602 | 20,88 | 0,000 | Sim |
| Interação com 2 Fatores | 3 | 0,8720 | 0,29065 | 91,92 | 0,000 | Sim |
| A*B | 1 | 0,6480 | 0,64802 | 204,93 | 0,000 | Sim |
| A*C | 1 | 0,2209 | 0,22090 | 69,86 | 0,000 | Sim |
| B*C | 1 | 0,0030 | 0,00302 | 0,96 | 0,338 | Não |
| Erro | 23 | 0,0727 | 0,00316 | | | |
| Falta de ajuste | 5 | 0,0184 | 0,00368 | 1,22 | 0,341 | Sim |
| Erro puro | 18 | 0,0544 | 0,00302 | * | * | |
| Total | 33 | 12,4312 | | | | |
| Sumário do Modelo | | | | | | |
| S | 0,0562 | | R2 | | | 99,41% |
| R2(aj) | 99,16% | | R2 (pred.) | | | 98,64% |

Tabela ANOVA – RCS 28 dias de cura.

| Fonte | GL | SQ (Aj.) | QM (Aj.) | Valor F | Valor-P | Significante |
|-------------------------|--------|----------|------------|---------|---------|--------------|
| Modelo | 10 | 28,0382 | 2,8038 | 157,67 | 0 | Sim |
| Blocos | 1 | 0,0237 | 0,0237 | 1,33 | 0,26 | Sim |
| Linear | 3 | 25,9219 | 8,6406 | 485,88 | 0 | Sim |
| Ligante (A) | 1 | 15,2077 | 15,2077 | 855,16 | 0 | Sim |
| Peso Específico (B) | 1 | 9,828 | 9,828 | 552,65 | 0 | Sim |
| Umidade (C) | 1 | 0,8862 | 0,8862 | 49,83 | 0 | Sim |
| Quadrado | 3 | 0,0603 | 0,0201 | 1,13 | 0,358 | Não |
| A*A | 1 | 0 | 0 | 0 | 0,983 | Não |
| B*B | 1 | 0,0085 | 0,0085 | 0,48 | 0,495 | Não |
| C*C | 1 | 0,0566 | 0,0566 | 3,18 | 0,088 | Não |
| Interação com 2 Fatores | 3 | 2,0453 | 0,6818 | 38,34 | 0 | Sim |
| A*B | 1 | 1,6384 | 1,6384 | 92,13 | 0 | Sim |
| A*C | 1 | 0,3844 | 0,3844 | 21,62 | 0 | Sim |
| B*C | 1 | 0,0225 | 0,0225 | 1,27 | 0,272 | Não |
| Erro | 23 | 0,409 | 0,0178 | | | |
| Falta de ajuste | 5 | 0,1238 | 0,0248 | 1,56 | 0,221 | Não |
| Erro puro | 18 | 0,2852 | 0,0158 | * | * | |
| Total | 33 | 28,4472 | | | | |
| Sumário do Modelo | | | | | | |
| S | 0,1333 | | R2 | | | 98,56% |
| R2(aj) | 97,94% | | R2 (pred.) | | | 96,73% |

Resistência à compressão simples aos 7 dias de cura.

| Amostra* | RCS (MPa) | $\eta/Biv^{0,28}$ |
|------------------|-----------|-------------------|
| CP_15_14,5_10_I | 0,76 | 22,28 |
| CP_15_14,5_10_II | 0,71 | 22,6 |
| CP_15_14,5_14_I | 0,77 | 22,43 |
| CP_15_14,5_14_II | 0,67 | 22,45 |
| CP_15_16,5_10_I | 1,26 | 17,93 |
| CP_15_16,5_10_II | 1,21 | 18,05 |
| CP_15_16,5_14_I | 1,13 | 17,73 |
| CP_15_16,5_14_II | 1,12 | 17,65 |
| CP_25_14,5_10_I | 1,38 | 19,46 |
| CP_25_14,5_10_II | 1,29 | 19,67 |
| CP_25_14,5_14_I | 1,83 | 19,43 |
| CP_25_14,5_14_II | 1,67 | 19,17 |
| CP_25_16,5_10_I | 2,64 | 15,41 |
| CP_25_16,5_10_II | 2,56 | 15,18 |
| CP_25_16,5_14_I | 3,04 | 15,34 |
| CP_25_16,5_14_II | 2,96 | 15,23 |

*CP W X Y Z = Corbo de prova: Teor de ligante: Peso específico aparente seco: Teor de umidade: Repetição

Resistência à compressão simples aos 28 dias de cura.

| Amostra | RCS (MPa) | $\eta/Biv^{0,28}$ |
|------------------|-----------|-------------------|
| CP_15_14,5_10_I | 1,12 | 22,17 |
| CP_15_14,5_10_II | 1,09 | 22,33 |
| CP_15_14,5_14_I | 1,15 | 22,48 |
| CP_15_14,5_14_II | 1,24 | 22,3 |
| CP_15_16,5_10_I | 1,75 | 18,17 |
| CP_15_16,5_10_II | 1,96 | 17,89 |
| CP_15_16,5_14_I | 1,76 | 18,07 |
| CP_15_16,5_14_II | 2,06 | 18,23 |
| CP_25_14,5_10_I | 1,92 | 19,52 |
| CP_25_14,5_10_II | 2,09 | 19,18 |
| CP_25_14,5_14_I | 2,71 | 19,28 |
| CP_25_14,5_14_II | 2,35 | 19,53 |
| CP_25_16,5_10_I | 3,79 | 14,74 |
| CP_25_16,5_10_II | 3,91 | 15,49 |
| CP_25_16,5_14_I | 4,68 | 14,79 |
| CP_25_16,5_14_II | 4,74 | 15,52 |

*CP W X Y Z = Corbo de prova: Teor de ligante: Peso específico aparente seco: Teor de umidade: Repetição

Perda de massa individual - PMI.

| Amostra | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 | Ciclo 5 | Ciclo 6 | Ciclo 7 | Ciclo 8 | Ciclo 9 | Ciclo 10 | Ciclo 11 | Ciclo 12 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| B_28_I | 0,95% | 1,67% | 2,09% | 1,75% | 1,67% | 1,73% | 1,57% | 1,62% | 1,86% | 2,41% | 2,01% | 2,24% |
| B_28_II | 1,03% | 1,46% | 2,02% | 1,96% | 1,84% | 1,62% | 1,78% | 1,96% | 2,01% | 3,03% | 2,14% | 2,45% |
| A_28_I | 0,06% | 0,05% | 0,05% | 0,07% | 0,06% | 0,05% | 0,07% | 0,09% | 0,09% | 0,19% | 0,13% | 0,14% |
| A_28_II | 0,05% | 0,05% | 0,08% | 0,07% | 0,09% | 0,08% | 0,09% | 0,11% | 0,12% | 0,22% | 0,14% | 0,13% |
| B_7_I | 2,50% | 2,82% | 3,36% | 2,15% | 2,82% | 2,54% | 2,24% | 2,64% | 2,72% | 3,35% | 2,69% | 2,42% |
| B_7_II | 2,20% | 2,71% | 3,02% | 2,10% | 2,86% | 2,42% | 2,31% | 2,60% | 2,48% | 3,57% | 3,22% | 2,38% |
| A_7_I | 0,13% | 0,15% | 0,15% | 0,15% | 0,23% | 0,16% | 0,16% | 0,16% | 0,13% | 0,30% | 0,22% | 0,15% |
| A_7_II | 0,11% | 0,12% | 0,10% | 0,22% | 0,16% | 0,14% | 0,11% | 0,16% | 0,13% | 0,27% | 0,19% | 0,17% |

Resistência à compressão simples subsequente a ciclos de molhagem e secagem .

| Amostra | RCS (MPa) | | | | |
|---------|-----------|---------|---------|---------|----------|
| | Ciclo 0 | Ciclo 3 | Ciclo 6 | Ciclo 9 | Ciclo 12 |
| A_28_I | 4,68 | 7,97 | 8,12 | 7,3 | 6,75 |
| A_28_II | 4,74 | 7,69 | 7,88 | 6,91 | 7,04 |
| A_7_I | 3,04 | 7,45 | 7,85 | 7,03 | 6,88 |
| A_7_II | 2,96 | 6,83 | 7,01 | 6,51 | 6,42 |
| B_28_I | 1,12 | 1,3 | 1,4 | 1,16 | 1,15 |
| B_28_II | 1,09 | 1,2 | 1,28 | 1,07 | 1,03 |
| B_7_II | 0,76 | 1,07 | 1,06 | 1,04 | 0,92 |
| B_7_I | 0,71 | 0,99 | 1,01 | 0,88 | 0,78 |