



**HENRIQUE ANDRADE ALVARENGA BARBOSA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE CAFÉ EM  
GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACAU LIM**

**LAVRAS – MG  
2023**

**HENRIQUE ANDRADE ALVARENGA BARBOSA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE CAFÉ EM GEOPOLÍMEROS A  
BASE DE METACAULIM**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Biomateriais, área  
de concentração em Compósitos  
Lignocelulósicos, para a obtenção  
do título de Mestre.

Prof. Dr. Keoma Defáveri do Carmo e Silva  
Orientador

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Barbosa, Henrique Andrade Alvarenga.

Efeito da adição de resíduo de casca de café em geopolímeros a base de metacaulim / Henrique Andrade Alvarenga Barbosa. - 2023.  
62 p.

Orientador(a): Keoma Defáveri do Carmo e Silva.

Coorientador(a): Saulo Rocha Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Aglomerante sustentável. 2. Geopolímeros. 3. Rejeitos agroindustriais. I. Silva, Keoma Defáveri do Carmo e. II. Ferreira, Saulo Rocha. III. Título.

**HENRIQUE ANDRADE ALVARENGA BARBOSA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE CAFÉ EM GEOPOLÍMEROS A  
BASE DE METACAULIM**

**EFFECT OF COFFEE HUSK WASTE ADDITION IN METAKAOLIN-BASED  
GEOPOLYMERS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Biomateriais, área  
de concentração em Compósitos  
Lignocelulósicos, para a obtenção  
do título de Mestre.

APROVADA em 24 de abril de 2023.

Prof. Dr. Keoma Defáveri do Carmo e Silva - UFLA

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira - UFLA

Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva - UFOP

Prof. Dr. José Maria Franco de Carvalho - UFV

Prof. Dr. Keoma Defáveri do Carmo e Silva  
Orientador

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira  
Coorientador

**LAVRAS - MG  
2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Sempre a Deus, por sua presença, bondade e proteção em minha vida.

Aos meus pais e familiares, pela compreensão e ajuda incondicional de sempre.

A minha namorada Letícia, pela confiança, paciência e companheirismo.

A meus orientadores, por toda ajuda durante a construção do trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Biomateriais pela oportunidade.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) por toda estrutura oferecida.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa que me proporcionou dedicação total ao mestrado – Processo 88887.618157/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) – Processo APQ-00670-22.

## RESUMO

O cimento Portland é o aglomerante mais utilizado na construção civil, com diversas aplicações para produção de diferentes compósitos, seja para fins estruturais ou de acabamento. Alguns autores indicam que esse material é um dos mais consumidos no mundo, e que, através do seu processo de produção, libera uma grande quantidade de CO<sub>2</sub>, responsável por cerca de 9% da emissão mundial desse gás. Com isso, surge a necessidade do emprego e estudo de materiais que gerem menos impacto ao meio ambiente, como é o caso dos geopolímeros. Esse material é definido como sendo polímeros minerais produzidos a partir da ativação alcalina de precursores ricos em alumina e sílica, apresentando propriedades superiores ao cimento Portland de durabilidade, resistência ao fogo e ácidos e resistência à compressão. Outra grande vantagem é a possibilidade da utilização de rejeitos agroindustriais para a produção desses compósitos, já que esses rejeitos possuem características favoráveis a sintetização geopolimérica, como é o exemplo da cinza da casca de arroz, casca de café, lama vermelha, escória de alto forno, rejeito de barragem de minério de ferro, dentre outros. Dessa forma, o presente trabalho visa apresentar possibilidades alternativas para o uso de aglomerantes sustentáveis, a partir da produção e análise de geopolímeros a base de metacaulim com adição do resíduo da casca de café (CC). Os resultados demonstraram que ao adicionar a CC nos compósitos, uma menor durabilidade quando submetidos a solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e uma maior absorção de água foi encontrada. Além disso, houve uma redução nos tempos iniciais e finais de pega (redução de 4 a 81%) e também maior liberação de calor (aumento de 1,7 a 17,3%). Por fim, ao ser adicionado 2% de CC moída nos compósitos, a resistência à tração na flexão aumentou (de 4 a 51%) e a resistência à compressão não apresentou diferenças perceptíveis. Desse modo, concluiu-se que os aglomerantes sustentáveis com o aproveitamento de rejeitos agroindustriais possuem grande potencial para serem aplicados como um material alternativo ao cimento Portland.

**Palavras-Chave:** Aglomerante sustentável. Geopolímeros. Rejeitos agroindustriais.

## ABSTRACT

Portland cement is the most used binder in civil construction, with several applications for the production of different composites, whether for structural or finishing purposes. Some authors indicate that this material is one of the most consumed in the world, and that, through its production process, releases a large amount of CO<sub>2</sub>, responsible for about 9% of the world's emission of this gas. With this, the need arises for the use and study of materials that generate less impact on the environment, as is the case of geopolymers. This material is defined as mineral polymers produced from the alkaline activation of precursors rich in alumina and silica, presenting properties superior to Portland cement in terms of durability, resistance to fire and acids and compressive strength. Another great advantage is the possibility of using agro-industrial waste for the production of these composites, since these wastes have favorable characteristics for geopolymer synthesis, as is the example of rice husk ash, coffee husks, red mud, blast furnace slag, iron ore dam tailings, among others. Thus, this work aims to present alternative possibilities for the use of sustainable binders, based on the production and analysis of metakaolin-based geopolymers with the addition of coffee husk residue (CC). The results showed that when CC was added to the composites, less durability was found when subjected to sulfuric acid solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and greater water absorption. In addition, there was a reduction in initial and final setting times (reduction from 4 to 81%) and also greater heat release (increase from 1.7 to 17.3%). Finally, when 2% of ground CC was added to the composites, the flexural tensile strength increased (from 4 to 51%) and the compressive strength did not show perceptible differences. Thus, it was concluded that sustainable binders with the use of agro-industrial waste have great potential to be applied as an alternative material to Portland cement.

**Keywords:** Sustainable binder. Geopolymers. Agro-industrial waste.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS</b> .....	9
1.1 INTRODUÇÃO.....	9
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	11
1.3 MOTIVAÇÃO.....	11
1.4 OBJETIVOS.....	12
1.5 REVISÃO DA LITERATURA.....	12
1.5.1 Geopolímeros .....	12
1.5.1.1 Definição .....	12
1.5.1.2 Propriedades e materiais precursores .....	13
1.5.2 Potencial de precursores não convencionais e atualidades.....	14
1.5.3 Casca de café.....	15
1.5.4 Utilização de resíduos de café em geopolímeros .....	16
<b>CAPÍTULO 2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE CAFÉ EM GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACALUM</b> .....	18
RESUMO .....	18
ABSTRACT .....	19
2.1 INTRODUÇÃO.....	20
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
2.2.1 Materiais.....	21
2.2.2 Métodos .....	22
2.2.2.1 Caracterização da casca de café e do metacaulim .....	22
2.2.2.2 Preparo e moldagem .....	22
2.2.2.3 Propriedades no estado fresco e endurecido .....	23
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
2.3.1 Caracterização da casca de café e do metacaulim .....	24



2.3.2 <i>Compósito em estado fresco</i> .....	30
2.3.3 <i>Compósito em estado endurecido</i> .....	35
2.4 CONCLUSÃO.....	51
<b>CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	52
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	53

## CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

### 1.1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland (CP) é o aglomerante mais utilizado pela indústria da construção civil, com produção mundial de aproximadamente 4.000 a 4.500 milhões de toneladas por ano (SANTA, 2012). Sua aplicação se dá como matriz na produção de diferentes compósitos, com grande destaque para a produção do concreto de cimento Portland, apontado por diversos autores como um dos materiais mais consumidos no mundo. Entretanto, a produção do CP é responsável por 9% das emissões totais de CO<sub>2</sub> no mundo (WANG et al., 2022), sendo o clínquer (principal componente do aglutinante) aceito pela comunidade científica como o principal responsável pela baixa sustentabilidade do concreto (CARVALHO et al., 2019). Segundo Sumajouw e Rangan (2006), para produção de 1,0 tonelada de cimento Portland são exigidos aproximadamente 1,5 tonelada de recursos naturais não renováveis e que ao final desse processo é produzido 1,0 tonelada de CO<sub>2</sub>.

O emprego de novos materiais e compósitos com benefícios econômicos e ambientais vem sendo considerados para aplicação na indústria automotiva, construção civil, móveis, entre outros. Nesse sentido, alguns materiais cimentícios alternativos vem sendo estudados como forma de utilização com propriedades semelhantes ou até melhores do que os materiais a base de CP, como é o caso dos geopolímeros (ADJEI et al., 2022).

Os geopolímeros são definidos como polímeros minerais produzidos a partir da ativação alcalina de precursores ricos em alumina e sílica (aluminossilicatos). Esses geopolímeros pertencem à mesma família dos aluminossilicatos como as zeolitas, entretanto, diferente das zeolitas, eles são compostos essencialmente de fases amorfas (YADAV et al., 2020). A ativação alcalina, ou geopolimerização, acontece em ambientes altamente alcalinos, como em soluções de KOH e NaOH, onde o material aluminossilicato trabalha como um precursor na formação de uma estrutura polimérica formada por ligações interconectadas de Si-O-Al (DA SILVA ROCHA et al., 2018). O material precursor é dissolvido no alto pH da solução alcalina e em sequência ocorre a precipitação dos produtos geopoliméricos. Uma fórmula empírica para esses polímeros minerais é apresentada como:  $Mn[-(SiO_2)_2-AlO_2]n \cdot wH_2O$ , onde  $w$  é 1, 2 ou 3,  $M$  é um cátion alcalino, como por exemplo potássio ou sódio, e  $n$  é o grau de polimerização (DAVIDOVITS, 1994). Entretanto, a síntese geopolimérica é um processo complexo e diversos parâmetros podem influenciar esse processo, tal como a matéria-prima e sua granulometria, a mineralogia dos elementos, o tipo

de ativador alcalino e sua molaridade, a temperatura de cura, entre outros (CRIADO, et al. 2007; LEMOUGNA, et al., 2013).

Quando comparados aos compósitos a base de CP, eles apresentam propriedades superiores de durabilidade, como elevada resistência a sulfatos e ácidos, resistência ao fogo e penetração de cloretos. Além de apresentarem elevados valores de resistência mecânica com apenas horas de síntese, sua aplicação representa benefícios econômicos e ambientais, devido a aplicação de resíduos e subprodutos como material precursor (matéria-prima) (DUAN et al., 2016).

Esses aglomerantes geopoliméricos surgem como uma alternativa ao CP com consideráveis vantagens, considerando os aspectos das propriedades mecânicas, físicas, químicas e ambientais. Para a produção dos geopolímeros, diversos rejeitos possuem características favoráveis para sua aplicação como matéria-prima. O reuso desses subprodutos industriais ou agroindustriais produz vantagens tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental. Sua incorporação se torna uma fonte alternativa de matéria prima para indústrias, contribuindo assim para redução na extração de recursos naturais e redução no uso de aterros. O reaproveitamento de subprodutos industriais em matrizes cimentícias pode, em muitos casos, promover melhoras no comportamento mecânico e de durabilidade (BORGES et al., 2019).

Alguns exemplos desses rejeitos podem ser citados, como a lama vermelha, escória de alto forno, cinza de casca de arroz, rejeito de barragem de minério de ferro, entre outros (KAZE et al., 2017). Recentemente, diversas pesquisas vêm apontando para as possibilidades do uso de rejeitos agroindustriais para aplicação na tecnologia de geopolímeros, como por exemplo, o uso de fibras vegetais para reforço de compósitos geopoliméricos (HUANG et al., 2021), efeitos de micro celulose cristalina na síntese de geopolimerização (FERREIRA et al., 2021), uso da cinza da casca de arroz para produção de geopolímeros sustentáveis (HOSSAIN et al., 2021), utilização da cinza da casca de café como fonte de solução alcalina para ativação de geopolímeros a base de escória de alto forno (LIMA et al., 2022), entre outros.

Com o presente trabalho, serão avaliadas as propriedades físicas, mecânicas, químicas e microestruturais de um compósito geopolimérico a base de metacaulim (MK) com a adição de casca de café (CC). Espera-se agregar conhecimentos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais para construção civil e técnicas para engenharia, aliados a reutilização de rejeitos agroindustriais, já que poucos trabalhos tratam da utilização da CC aplicadas em geopolímeros.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho será organizado em quatro capítulos, seguindo a ordem e os seguintes conteúdos abordados: No Capítulo 1, será apresentada a introdução e contextualização do trabalho, as contribuições da pesquisa, os objetivos principais do estudo e a revisão da literatura. No Capítulo 2, será apresentado o artigo em desenvolvimento, que trata das caracterizações químicas, físicas e microestruturais das matérias primas, com ensaios de espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química e granulometria; seguindo da caracterização física dos compósitos em estado fresco, com ensaios de agulha de Vicat (tempo de pega) e calorimetria e; finalizando com a análise dos compósitos em estado endurecido, com microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR), ensaios mecânicos de resistência à tração na flexão e à compressão, e durabilidade em água e em ácido sulfúrico. No Capítulo 3, serão apresentadas as considerações finais e sugestões para futuros trabalhos. Por fim, serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para elaboração de toda a pesquisa.

## 1.3 MOTIVAÇÃO

Diante do desenvolvimento e crescimento mundial, a demanda pelos materiais de construção civil – incluindo uma parcela grande de cimento Portland (CP) – vem aumentando consideravelmente. Porém, o grande volume de produção e consumo do cimento Portland geram impactos negativos ao meio ambiente, porque sua fabricação envolve emissão de grandes quantidades de gases que colaboram para o efeito estufa, e consome uma grande quantidade de recursos naturais e fontes de energia (ZHANG et al., 2012). Dessa forma, torna-se necessário o emprego de tecnologias sustentáveis para amenizar os problemas ambientais e proporcionar alternativas para as diversas utilizações dos materiais aglomerantes. Os geopolímeros se tornam uma opção interessante por serem conhecidos e estudados como um “material verde”, causando menos impactos ambientais em sua produção. Com isso, o presente trabalho se justifica na tentativa da utilização de geopolímeros a base de metacaulim com a reutilização do resíduo de casca de café (CC). Existem poucos trabalhos na literatura acerca do uso de resíduo de CC, valendo citar o trabalho de Lima et al. (2022), que propôs o uso de resíduo de CC para produção de ativador alcalino de geopolímeros, atingindo resultados interessantes.

No entanto, as pesquisas relacionadas aos geopolímeros com adição de rejeitos agroindustriais ainda são limitadas e necessitam de mais estudos para melhor se compreender

as características e comportamentos desses compósitos, os efeitos dessas adições na cinética de reação, bem como nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais, verificando a viabilidade técnica para suas utilizações.

## 1.4 OBJETIVOS

A reciclagem e a reutilização de rejeitos agroindustriais na construção civil tratam de transformar os rejeitos em matéria prima, gerando economia no processo industrial e consequentemente ganhos ambientais. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo geral a produção de compósitos geopoliméricos a base de metacaulim com a adição do resíduo de casca de café para determinar suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e microestruturais, visando sua aplicação como uma possível alternativa aos compósitos a base de cimento Portland. Além disso, tem-se como objetivos específicos:

(i) Associar as propriedades físicas, químicas e microestruturais das matérias primas com o compósito geopolimérico;

(ii) Discutir o uso da tecnologia dos resíduos de casca de café aplicados em materiais compósitos.

## 1.5 REVISÃO DA LITERATURA

### 1.5.1 Geopolímeros

#### 1.5.1.1 Definição

Os geopolímeros são aluminossilicatos oriundos da policondensação, um tipo de polimerização inorgânica, que ocorre em meio alcalino. Trata-se de um aglomerado de zeólitas nanocristalinas unidas entre si por uma fase gel amorfa (PROVIS et al., 2005). A ativação alcalina, ou geopolimerização, acontece em ambientes altamente alcalinos, onde o material aluminossilicato trabalha como um precursor na formação de uma estrutura polimérica formada por ligações interconectadas de Si-O-Al. O material precursor dissolve no alto pH da solução alcalina e em sequência ocorre a precipitação dos produtos geopoliméricos (SENNF et al., 2010). Eles são formados por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , resultantes da reação exotérmica entre o ativador alcalino e o precursor reativo de aluminossilicato ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Neste processo, ocorre a dissolução e hidrólise do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em uma solução de silicato com alta alcalinidade, resultando na policondensação dos monômeros em ânions de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1991).

Embora sejam materiais inovadores, eles se baseiam em um princípio muito antigo, possivelmente o mesmo dos concretos e argamassas utilizados na época das pirâmides do

Egito (DAVIDOVITS et al., 1994). Todavia, questões sobre a natureza das reações ou de seus produtos, com foco nas propriedades químicas e físicas, começaram a ser investigadas apenas na década de 1950 pela equipe do pesquisador russo Victor Glukhovsky (SANTA, 2012). Suas primeiras aplicações foram entre 1973 e 1976, na construção de painéis resistentes ao fogo compostos de um núcleo de madeira coberto com dois revestimentos de nanocompósitos de geopolímero (DAVIDOVITS, 2008).

A síntese e a cinética dos geopolímeros ainda não são totalmente compreendidas, e alguns modelos são utilizados para descrever o mecanismo geral, como é o caso do modelo de Glukhovsky (1959), que dividiu a geopolimerização em três estágios, sendo (a) destruição-coagulação; (b) coagulação-condensação e; (c) condensação-cristalização. Entretanto, a síntese geopolimérica é um processo complexo e dependente de diversos parâmetros para se obter o produto final, como a origem do material precursor e o tamanho de suas partículas, o tipo de ativador alcalino e sua molaridade, a temperatura de cura, quantidade de sílica e alumina presente nas misturas, presença de estruturas cristalinas ou fases amorfas no precursor, entre outros (CANFIELD et al., 2014; CRIADO et al., 2007; LEMOUGNA et al., 2013).

#### *1.5.1.2 Propriedades e materiais precursores*

As pesquisas evidenciam o fato de que os geopolímeros possuem características semelhantes aos materiais a base de CP, com consideráveis vantagens, principalmente nos aspectos relacionados a durabilidade, como elevada resistência a sulfatos e ácidos, resistência ao fogo e penetração de cloretos, e elevados valores de resistências mecânicas com apenas horas de síntese. Além disso, tem-se um material com baixa condutividade térmica e estabilidade em até 1250°C, sendo um material não combustível (DUXSON et al., 2007). Sua aplicação também representa benefícios econômicos e ambientais, devido a aplicação de resíduos agroindustriais e subprodutos como matéria-prima (DUAN et al., 2016; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2005).

De modo geral, qualquer material que contenha sílica e alumina em sua composição pode ser utilizado como fonte precursora para a síntese geopolimérica. Entretanto, o compósito final varia consideravelmente conforme as diferentes fontes de aluminossilicatos utilizadas, em função da microestrutura e das propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas dos precursores. Um fator importante para a seleção de uma fonte precursora é a determinação do tamanho médio das partículas, como relatam Nazari et al. (2011) e Komnitsas (2007), que verificaram que partículas mais finas com elevada área superficial

tendem a formar estruturas mais densas e resistentes, já que quanto menor o tamanho das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, mais eficiente a geopolimerização.

Segundo Provis et al. (2015), os materiais precursores são estruturalmente desordenados (amorfos) e podem apresentar características vítreas (como nas cinzas volantes e escórias de alto forno), ou apresentar estruturas em camadas provocadas por tratamentos térmicos (como no metacaulim e nas outras argilas calcinadas). A alta variabilidade encontrada na composição química das diversas fontes disponíveis em cada região do mundo, dificulta a comparação dos dados encontrados na literatura. Desta forma, a seleção de uma fonte ideal ocorre em função do tipo de aplicação e da demanda específica do produto final (DUXSON; PROVIS, 2008). As principais e mais conhecidas fontes de aluminossilicatos para os geopolímeros são o metacaulim, as cinzas volantes e as escórias de alto-forno. Já para a solução ativadora (solução alcalina), os mais empregados são as soluções de hidróxidos de sódio ou de potássio combinados com silicatos (BONDAR et al., 2011).

O metacaulim (MK) é uma fonte precursora dos geopolímeros bastante utilizada devido à melhor dissolução no meio alcalino, facilidade de controle da razão Si/Al e coloração branca (SEFFF et al., 2010). É um material termicamente ativado, com alta atividade, gerado pela calcinação de argilas caulínicas em temperaturas entre 650°C a 800°C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas (LI et al., 2010). A composição química dos caulins aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o que corresponde a cerca de 45,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  e outros elementos em menor quantidades (MONTE et al., 2003). Com a transformação do caulim em metacaulim, o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas (DAVIDOVITS, 1994).

### *1.5.2 Potencial de precursores não convencionais e atualidades*

Além dos precursores típicos utilizados para as sínteses geopoliméricas, alguns outros exemplos de precursores na forma de resíduos vem sendo estudados e podem ser citados, como a lama vermelha e os rejeito de barragem de minério de ferro (KAZE et al., 2017). Outras pesquisas também estão sendo desenvolvidas para avaliar as possibilidades do uso de rejeitos agroindustriais diversos para aplicação na tecnologia de geopolímeros, como é o caso da utilização de resíduos de um isolador elétrico (NAENUDON et al., 2023); resíduos de vidro (TAHWIA et al., 2022); utilização de fibras naturais de coco, rami, sisal, cânhamo e bambu em geopolímeros a base de cinzas volantes e escória (GHOLAMPOUR et al., 2022); aplicação de resíduos de beterraba em geopolímeros a base de metacaulim (RASHAD et al.,

2022); utilização das cinzas da casca de arroz para produção de geopolímeros a partir de cinzas volantes (SOMNA et al., 2022); produção de um concreto geopolimérico a base de cinzas de palha de trigo (biomassa não madeireira) (MATALKAH et al., 2017), entre outros.

Por exemplo, Naenudon et al. (2023), utilizaram cinzas volantes e resíduos de um isolador elétrico feito de cerâmica para produzir concretos geopoliméricos, sendo ativados a partir de uma mistura de hidróxido de sódio com silicato de sódio. Através dos ensaios, os resultados demonstraram que esses concretos quando comparados ao concreto de referência (sem adição do resíduo), apresentaram melhorias nas propriedades de resistência à compressão, tração na flexão e trabalhabilidade. Seguindo a mesma linha de pesquisa, Tahwia et al. (2022), produziram concretos geopoliméricos de alta performance utilizando resíduos de vidro em substituições parciais à areia natural, analisando as propriedades físicas, químicas e mecânicas. Melhorias em relação a durabilidade, trabalhabilidade e estabilidade térmica foram encontradas.

### 1.5.3 Casca de café

A produção mundial de café foi estimada em um pouco mais de 10 milhões de toneladas de grãos no ano de 2021 (EMBRAPA, 2023). O Brasil, que é o maior produtor e exportador de café do mundo, produziu nessa mesma safra mais de 2,86 milhões de toneladas de grãos (CONAB, 2021). Diante dessa grande produção de grãos de café, são gerados alguns resíduos, como a casca de café (CC), que é um resíduo proveniente da fase de processamento e beneficiamento dos frutos (DULTRA, 2013), possuindo uma quantidade de cascas geradas de aproximadamente 450 kg para cada 1 tonelada de grãos de café *in natura* produzidos. De certa forma, esse resíduo retorna as lavouras de café como adubo orgânico e fonte de potássio (K) (BARCELOS et al., 2013), porém, quando não tratados corretamente ou reutilizados, são perdidos e geram prejuízos ao meio ambiente e à sociedade, aumentando os riscos à saúde humana e de outros seres vivos (BARBOSA e LANGER, 2011). Como o planeta terra está vivendo a era da sustentabilidade, deve-se, portanto, buscar o uso racional dos recursos naturais sem degradação dos ecossistemas (MACEDO e TAVARES, 2010).

Sabogal-Otálora et al. (2022), descrevem que algumas biomassas já são utilizadas para fazer biocombustíveis e produtos químicos, através da ação de microorganismos que convertem o açúcar derivado da biomassa em produtos finais de maior valor. Os autores utilizaram a CC, que são materiais lignocelulósicos abundantes, para a produção de açúcares fermentáveis para serem aplicados em produtos químicos diversos, proporcionando um reaproveitamento desse subproduto agrícola e redução dos custos de produção. Outros



trabalhos também utilizaram os resíduos da casca de café para produção de materiais compósitos, como é o caso de Castro (2017), que utilizou as cascas de café aplicadas em tijolos de solo-cimento, para produzir um material mais sustentável e diminuir o descarte inadequado de resíduos agrícolas. Já Emma (2022), utilizou o óleo da CC para produção de um combustível alternativo e renovável (biodiesel), para ser utilizado em um motor movido a diesel, sendo que os resultados foram atrativos e houve redução na emissão de gases de escape quando comparado ao diesel convencional; dentre outros.

#### *1.5.4 Utilização de resíduos de café em geopolímeros*

A utilização dos resíduos de CC em geopolímeros ainda apresentam grande limitação. Apesar de ainda escassos, existem trabalhos empregando o resíduo de casca de café na produção de geopolímeros, como o de Kua et al. (2017), que estudaram a utilização de geopolímeros a base de cinzas volantes e de escória de alto forno com adições de borra de café para serem aplicados em sub-camadas de estradas. Através dos resultados, foi observado que o geopolímero feito utilizando-se a escória apresentou uma resistência mecânica superior àquele feito de cinzas volantes, devido a maior quantidade de óxidos de cálcio (CaO) reagindo com os íons de sílica e alumina para formar os géis de C-S-H, responsáveis pelas resistências mecânicas. E, ao passo em que foi adicionada a borra de café em ambos os compósitos, houve um aumento na ductilidade desses materiais, identificados através dos ensaios de deformações cíclicas. Com isso, os autores concluíram que a borra de café adicionada para confecção de geopolímeros apresenta boas condições de uso, entretanto há a necessidade de novos estudos, principalmente pelo fato de que esse material contém alto teor de matéria orgânica, e isso pode ser um problema ao longo do tempo, fazendo com que os compósitos sejam deteriorados.

Outro trabalho em que é utilizado resíduo de café em geopolímeros é o de Lima et al. (2022). Os autores utilizaram as cinzas da casca de café como ativador alcalino para geopolímeros a base de escória de alto forno. Eles encontraram que as cinzas da CC calcinadas em 600 e 700 °C são constituídas basicamente por óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), e aquela calcinada a 700 °C apresentou um melhor comportamento do que aquela calcinada a 600 °C, devido ao maior valor de pH e maior solubilidade em água. Para analisar a resistência mecânica, os autores confeccionaram argamassas de controle (sem cinzas), com adição das cinzas e de controle com cimento Portland. Os resultados mostraram que os compósitos com adição das cinzas de CC obtiveram os maiores valores de resistência à compressão, quando

comparados aos de controle. Portanto, os autores concluíram que as cinzas da CC possuem grande potencial para serem empregadas como ativador alcalino em geopolímeros.

## CAPÍTULO 2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE CAFÉ EM GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACAULIM<sup>1</sup>

Henrique Andrade Alvarenga Barbosa; Talita Antunes dos Santos; Guilherme Jorge Brigolini Silva; Saulo Rocha Ferreira; Keoma Defáveri do Carmo e Silva.

### RESUMO

Hodiernamente, a produção e utilização do cimento Portland causa grande impacto ambiental, principalmente na emissão de gases poluentes, como é caso do CO<sub>2</sub>. Por conta disso, a comunidade científica busca desenvolver materiais aglomerantes sustentáveis que possam ser uma alternativa ao uso do cimento Portland. Os geopolímeros, que são materiais constituídos por aluminossilicatos na forma amorfa ou semicristalina ativados por solução alcalina, vem sendo estudados e classificados como um “material verde”. Dessa forma, o presente trabalho estuda a utilização do geopolímero a base de metacaulim (MK) com adição de um subproduto agrícola gerado de forma abundante em todo o mundo, a casca de café (CC). O objetivo principal é estudar e avaliar o comportamento físico, químico, mecânico e microestrutural dos geopolímeros com adição da CC, com diferentes concentrações molares do ativador alcalino (4, 8 e 10 mol/L de NaOH) e diferentes porcentagens de adição da CC (0, 2, 4 e 8%, em massa), sendo essa adicionada *in natura* (CCI) e moída em um moinho de facas (CCT). Através dos resultados obtidos, foi constatado que os compósitos com adição de CC apresentaram maior perda de massa quando submetidos a solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e um aumento na absorção de água. Além disso, houve uma redução nos tempos iniciais e finais de pega (redução de 4 a 81%) e também maior liberação de calor (aumento de 1,7 a 17,3%) nos compósitos com adição da CC. Por fim, ao ser adicionado 2% de CCT aos compósitos, a resistência à tração na flexão aumentou (de 4 a 51%) e a resistência à compressão não apresentou diferenças consideráveis quando comparadas aos compósitos de referência. Dessa forma, no geral, conclui-se que a CC possui grande potencial para ser aplicada em geopolímeros.

Palavras-chave: Geopolímero. Metacaulim. Casca de café. Aglomerante sustentável.

---

<sup>1</sup> Artigo (versão preliminar) submetido à revista Construction and Building Materials. A formatação do artigo segue a formatação exigida pela revista.

## ABSTRACT

Nowadays, the production and use of Portland cement causes a great environmental impact, mainly in the emission of polluting gases, such as CO<sub>2</sub>. Because of this, the scientific community seeks to develop attractive binding materials that can be an alternative to the use of Portland cement. Geopolymers, which are materials consisting of aluminosilicates in amorphous or semicrystalline form activated by alkaline solution, have been studied and classified as a “green material”. Thus, the present work studies the use of geopolymer based on metakaolin (MK) with the addition of an agricultural by-product abundantly generated throughout the world, the coffee husk (CC). The main objective is to study and evaluate the physical, chemical, mechanical and microstructural behavior of geopolymers with addition of CC, with different molar concentrations of the alkaline activator (4, 8 and 10 mol/L of NaOH) and different percentages of addition of CC (0, 2, 4 and 8%, by mass), which is added in natura (CCI) and ground in a facade mill (CCT). Through the results obtained, it was verified that the compounds with addition of CC presented greater mass loss when they presented the sulfuric acid solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and an increase in the absorption of water. Furthermore, there was a reduction in the initial and final setting times (reduction from 4 to 81%) and also greater heat release (increase from 1.7 to 17.3%) in the compounds with addition of CC. Finally, when 2% of CCT was added to the composites, the flexural tensile strength increased (from 4 to 51%) and the compressive strength did not show considerable differences when compared to the reference composites. Thus, in general, it is concluded that CC has great potential to be applied in geopolymers.

Keywords: Geopolymer. Metakaolin. Coffee husk. Sustainable binder.

## 2.1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland comum (CP) é o material de construção mais utilizado em todo o mundo e sua produção envolve diferentes processos que consomem muita energia e liberam toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera. Essa poluição detém uma participação de 5 a 9% na emissão total de CO<sub>2</sub> em todo o mundo (KARTHIK et al., 2017). Por conta disso, se faz necessário o desenvolvimento de materiais de construção alternativos, que causem menor impacto ambiental e proporcione características semelhantes ao do CP, como é o caso dos geopolímeros (MOBILI et al., 2017).

Os geopolímeros são apontados como uma alternativa promissora para aplicação com as mesmas finalidades dos compósitos produzidos a partir de CP. Classificados como um material que possui alta concentração de produtos aluminossilicatos oriundos da polimerização inorgânica, que ocorre em meio alcalino, esse material possui uma grande vantagem em relação ao CP, como por exemplo a possibilidade do reaproveitamento de rejeitos diversos, como são os casos das cinzas da casca de arroz, das cinzas da palha de trigo, do bagaço da cana-de-açúcar, das escórias de alto forno, das cinzas volantes, da lama vermelha, entre outros (YADAV et al., 2020; MATALKAH et al., 2017; ZHU et al., 2021).

Muitos desses subprodutos agroindustriais não possuem uma aplicação e destinação apropriada, sendo muitas das vezes despejados em aterros ou nas próprias lavouras agrícolas. Por conta disso, se faz necessário o estudo da tecnologia desses rejeitos para serem aplicados em materiais compósitos, biocombustíveis, produtos químicos e até mesmo na construção civil, como é o caso dos resíduos da casca de café (SABOGAL-OTÁLORA et al., 2022).

A casca de café (CC) é um subproduto agrícola proveniente das próprias fazendas de produção de café, e que, na maioria das vezes, são reaproveitadas na própria lavoura, como fonte de adubo orgânico (GIOMO, 2006). Somente na safra nacional do ano de 2021 foram geradas mais de 1,20 milhões de toneladas de CC. (CONAB, 2021). Isso quer dizer que um grande volume desse subproduto é gerado e requer atenção para ser destinado ao processamento final da maneira correta. Sua composição química é rica na presença de alcalinizantes, como o cálcio e o sódio (MBOKOU et al., 2016) e o potássio e o magnésio (CRUZ e CRNKOVIC, 2015).

Entretanto, o uso da CC na tecnologia de geopolímeros ainda apresenta poucos trabalhos; valendo citar alguns, como o de Kua et al. (2017), que estudaram geopolímeros a base de cinzas volantes (provenientes da queima de carvão mineral) e a base de escória de alto forno (subproduto da fundição do minério de ferro) com adição de borra de café para serem aplicados em sub-camadas de estradas. Também, Lima et al. (2022), utilizaram as cinzas da

casca de café como ativador alcalino para os geopolímeros a base de escória de alto forno. A CC também apresenta aplicações em matriz de CP, como é o caso do trabalho de Demissew et al. (2019), que utilizaram as cinzas da CC como um substituto parcial para o CP na produção de concretos convencionais. Os resultados do estudo demonstraram que a substituição de até 10% de CP pelas cinzas da CC na mistura do concreto acarreta condições avançadas de resistência à compressão. Além disso, outros resíduos agrícolas também vêm sendo estudados para serem incorporados aos geopolímeros, como é o caso de Gholampour et al. (2022), que aplicaram fibras naturais de coco, rami, sisal, cânhamo e bambu em geopolímeros a base de cinzas volantes e escória.

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da adição da CC em geopolímeros a base de MK, avaliando as propriedades físicas, mecânicas, microestruturais e de durabilidade de compósitos com diferentes dosagens. Espera-se também agregar conhecimentos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais para a construção civil e técnicas para engenharia, visando métodos construtivos sustentáveis aliados a reutilização de rejeitos agroindustriais, agregando valor aos mesmos

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.2.1 Materiais

A CC utilizada nesta pesquisa foi da espécie Arábica, obtida na Universidade Federal de Lavras (UFLA), localizada na cidade de Lavras, Minas Gerais. A amostra do material foi coletada *in natura* e inicialmente submetida a um processo de secagem em estufa com temperatura de 105 °C pelo prazo de 24h. A CC foi adicionada nos geopolímeros seca *in natura* (CCI) e com tratamento mecânico (CCT), através do moinho de facas tipo *willye* STAR FT 50, com malha de abertura de 1,18 mm (ver **Fig. 1**). Como material precursor do geopolímero foi utilizado o Metacaulim MK HP ULTRA comercial, e como solução ativadora o hidróxido de sódio (NaOH), em molaridades de 4, 8 e 10M (mol/L).



**Fig 1.** Casca de café *in natura* (a) e casca de café com tratamento mecânico (b).

## 2.2.2 Métodos

### 2.2.2.1 Caracterização da casca de café e do metacaulim

A CCI e o MK foram caracterizados física, química, mineral e morfológicamente. Todas as amostras foram coletadas de forma representativa e passadas pela peneira de #200 mesh antes das análises de caracterização. A caracterização física se deu por análise granulométrica por peneiramento, antes e após o beneficiamento, seguindo a norma NBR 7211 (2005). A análise termogravimétrica (TG) foi feita com amostras em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 15 mL.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> e faixa de temperatura de 20 °C a 800 °C. A análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada utilizando-se amostras em pastilhas de KBr, com uma faixa espectral de 4000-400 cm<sup>-1</sup> e 32 scans com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss) com as amostras recobertas com ouro (através de um evaporador de ouro SCD 050) e coladas com uma fita dupla face nos *Stubs* (porta amostras). A composição mineralógica foi determinada por difração de raios-X (DRX) em um Bruker D2 Phaser 2ª Geração, usando radiação CuK $\alpha$  (1,54184 Å), tamanho do passo de 0,021° e um passo por segundo, e faixa 2 $\theta$  de 10 a 70°.

Além disso, para a CCI, também foram realizados os ensaios de massa específica e índice de absorção de água, de acordo com as normas NBR NM 52 (2009) e NBR 16916 (2021), respectivamente. Como a casca de café é um material orgânico, foi realizado também o ensaio químico de ICP (*Inductively Coupled Plasma*) e o de perda ao fogo (*Loss On Ignition - LOI*), utilizando-se uma mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min e queima constante por 1h a 1000°C.

### 2.2.2.2 Preparo e moldagem

A relação utilizada de ativador/precursor (NaOH/MK), em massa, foi de 0,75 (FERREIRA et al., 2021). As CC foram empregadas como adições nas misturas em 0, 2, 4 e 8% em relação à massa do MK. As misturas dos materiais (MK+CC+NaOH) foram realizadas em uma argamassadeira mecânica de modelo G.PANIZ com capacidade de 20L e em um mixer digital VORTEX. Todos os ciclos apresentados de mistura foram de 2 minutos. No primeiro ciclo, o MK e a CC foram homogeneizados na argamassadeira. No segundo ciclo, foi adicionado o NaOH à mistura, seguido de um desprendimento manual dos materiais aderidos à superfície do bojo. Após isso, foi realizado mais um ciclo de mistura, seguido da retirada do

material. Por fim, antes que fossem colocados nos moldes, as misturas foram submetidas ao último ciclo, no mixer, a fim de ser retirada as bolhas de ar originadas a partir das misturas.

Para os ensaios mecânicos, foram produzidos três corpos de prova a partir de moldes prismáticos com dimensões de 40x40x160mm e, para os demais ensaios, foram produzidos um corpo de prova a partir de moldes cilíndricos de 30x60mm (diâmetro x altura) para cada compósito analisado. Todos os corpos foram desmoldados após 24h e submetidos a cura seca em temperatura ambiente por 7 e 28 dias. A **Tabela 1** apresenta as nomenclaturas e traços de cada compósito produzido, sendo as siglas 4M/8M/10M referentes a molaridade do NaOH; os números 0/2/4/8 referentes a porcentagem de adição de casca de café e; as siglas IN indicando a adição de CCI e T a adição de CCT nos compósitos. Por exemplo, a amostra G4M0 faz referência ao geopolímero produzido com 4 mol/L sem adição de casca de café. Já a amostra G8M2IN, faz referência ao geopolímero produzido com 8 mol/L e adição de 2% de casca de café *in natura* (CCI).

**Tabela 1.** Nomenclatura e características dos compósitos.

Compósitos	Adição CC	Metacaulim (g)	CCI (g)	CCT (g)	NaOH/MK
G4M, G8M e G10M	0%	900,00	-	-	0,75
	2% CCI		18,00		
	4% CCI	900,00	36,00	-	0,75
	8% CCI		72,00		
	2% CCT			18,00	
	4% CCT	900,00	-	36,00	0,75
	8% CCT			72,00	

### 2.2.2.3 Propriedades no estado fresco e endurecido

As propriedades dos compósitos foram analisadas tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Em estado fresco, foram realizados os ensaios de tempo de pega (agulha de Vicat) e análise térmica (calorimetria), de acordo com as normas NBR 16607 (2018) e ASTM D3418 (2021), respectivamente. Já no estado endurecido, foram avaliadas as propriedades mecânicas, resistência à tração na flexão e à compressão (o resultado foi a média de 3 e 6 corpos de prova ensaiados, respectivamente), de acordo com a norma NBR 13279 (2005); e quanto as propriedades microestruturais, determinadas pela espectroscopia no infravermelho (FTIR) para todos os compósitos, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os compósitos de referência (sem adição de CC) e com adição de 2% de CC.



Todos esses ensaios foram realizados com 7 e 28 dias de idade, sendo que para o FTIR e o MEV foram utilizados os próprios corpos de prova rompidos nos ensaios mecânicos.

Além disso, os parâmetros de absorção e durabilidade foram determinados utilizando-se duas soluções, sendo a primeira com água destilada pura (H<sub>2</sub>O) para analisar a absorção, e a outra com solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em concentração de 5% (BAKHAREV, 2005) para analisar a durabilidade. As amostras dos compósitos G8M e G10M, também provenientes dos ensaios mecânicos (não foram ensaiados os compósitos G4M pois não apresentaram condição suficiente de geopolimerização), foram primeiramente pesados em balança de precisão e depois imersos nas soluções (água e solução ácida) por 7 dias. Após esse tempo, foram novamente pesados e o resultado da perda de massa foi determinado com base na **Eq. (1)**,

$$\text{Massa Perdida (\%)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \quad (1)$$

onde  $M_f$  é o peso da amostra após ser submersa na solução e  $M_i$  é o peso inicial antes de ser submersa.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 2.3.1 Caracterização da casca de café e do metacaulim

O primeiro ensaio realizado foi a análise química da CC, cuja **Tabela 2** apresenta os resultados encontrados. A partir desse ensaio é possível identificar a presença predominante de Potássio (79,51%), com pouca presença de Cálcio (8,96%) e Enxofre (4,18%), além de uma parcela insignificante de Ferro (0,5%). Tal fato pode ser confirmado por Barcelos et al. (2013), que também encontrou a composição da CC de forma majoritariamente composta por potássio e, por isso, o grande interesse na utilização desse rejeito nas próprias lavouras de café como fonte natural de adubo. Além disso, Lima et al. (2022), utilizaram as cinzas da CC como fonte de solução alcalina em geopolímeros e encontraram que as cinzas calcinadas em 700 °C possuem alto teor de K<sub>2</sub>O na forma de carbonatos, o que torna essa solução fortemente alcalina e reativa. Dessa forma, esse alto teor de potássio encontrado na CC pode colaborar com as reações geopoliméricas.

Outro fator observado é em relação ao teor de Cálcio presente na CC, que neste caso, é significativamente baixo, podendo ser benéfico aos geopolímeros, já que segundo Weerd et al. (2011), os geopolímeros devem ser pobres em compostos de cálcio, pois todas as

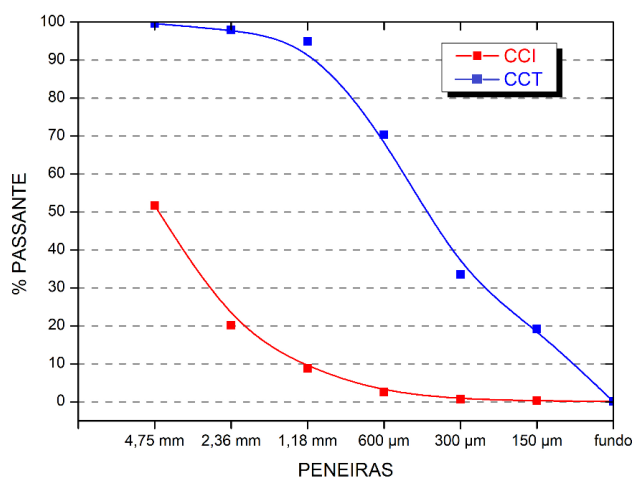
propriedades de durabilidade e resistência aos ácidos que os geopolímeros possuem são consequência do baixo ou nulo teor de cálcio.

**Tabela 2.** Análise química da casca de café.

Elementos Químicos Casca de Café (mg/kg)									
K	Ca	S	P	Mg	Fe	Zn	B	Mn	Cu
28173,7	3174,9	1482,7	1433,7	897,4	177,5	41,3	21,3	20,1	11,1

Além disso, a massa específica encontrada para a CCI foi de 1,21 g/cm<sup>3</sup>, e o índice de absorção de água de 136%, apresentando valores bem próximos aos encontrados por Lins (2006), de 1,37 g/cm<sup>3</sup> e 123%, respectivamente. Outrossim, o valor encontrado a partir do ensaio de perda ao fogo (LOI) foi de 95,58%, condizente ao encontrado por Silva (2020), que foi de 96,16%, indicando que a CC é constituída em grande parte de matéria orgânica.

Na **Fig. 2** é apresentado o resultado do ensaio de granulometria da CCI e CCT. Os valores de D10, D50 e D90 para a CCI foram 300 µm, 2,36 mm e 4,75 mm, respectivamente. Já para a CCT os valores foram 150 µm, 600 µm e 1,18 mm, respectivamente. Houve uma redução significativa da granulometria desses materiais após o tratamento mecânico, de 50% para D10, 74% para D50 e 75% para D90, tornando o método de tratamento mecânico a partir do moinho de facas eficiente para a redução da granulometria. Tal fato pode colaborar na interação da CC com a matriz geopolimérica, visto que, de acordo com Van Jaarsveld (2002), partículas menores possibilitam uma área superficial maior, garantindo maior reatividade e adesão entre materiais compósitos.

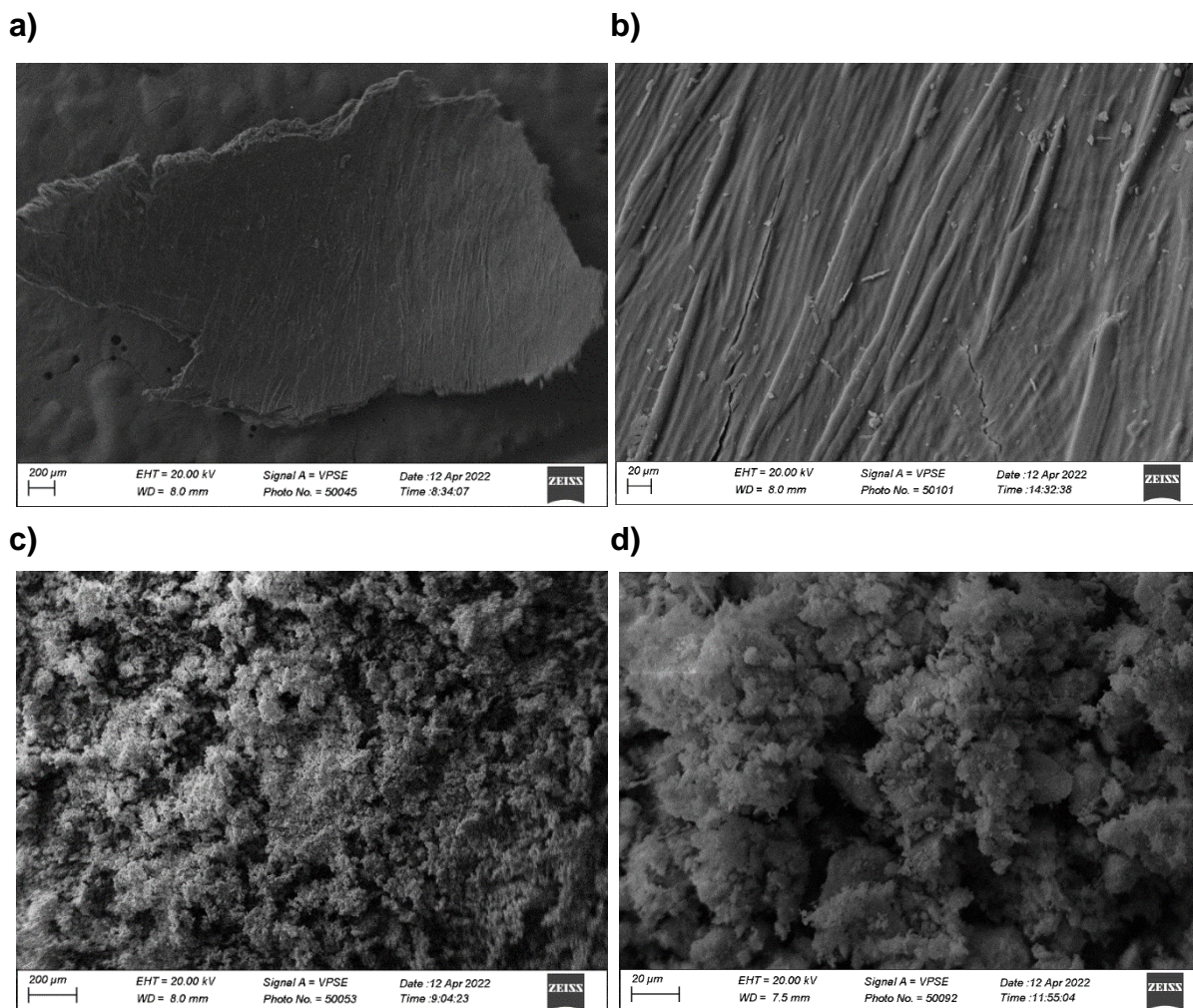


**Fig. 2.** Granulometria da casca de café *in natura* (CCI) e com tratamento mecânico (CCT).

A **Fig. 3** apresenta as micrografias de MEV da CCI e do MK. A **Fig. 3 (a)** apresenta a CCI com ampliação de 50x, e a **Fig. 3 (b)** a CCI com ampliação de 500x. É possível observar que a área superficial da CCI é totalmente rugosa e irregular, com ranhuras notáveis no sentido longitudinal da casca, acompanhando o sentido das fibrilas. Observa-se também a presença de pequenas fissuras na superfície e baixa porosidade. Corroborando com isso, Costa et al. (2016), definem que a casca de café possui uma estrutura heterogênea e compacta, com a presença dessas fibrilas típicas de materiais lignocelulósicos. Seguindo o mesmo raciocínio, Konneh (2021) afirma que a casca de café possui estrutura densa e sua superfície apresenta baixa porosidade, sendo essa bem menor quando comparada a outros tipos de cascas (cascas de arroz e de coco, por exemplo).

A **Fig. 3 (c)** apresenta o MK com ampliação de 50x e a **Fig. 3 (d)** o MK com ampliação de 1000x. Através dessas micrografias, foi possível observar partículas com superfícies irregulares e formatos desorganizados. Tal condição também foi observada por Santa (2016), que define as estruturas das partículas de MK sendo majoritariamente desorganizadas devido a desidroxilação do caulim, não sendo possível observar as folhas tetraédricas e octaédricas características da caulinita *in natura*. Cada aglomerado de grãos de MK possui basicamente uma geometria diferente, com lados diferentes e ângulos de contato entre os grãos diferentes. Isso possivelmente indica uma de suas principais características de ser um material muito reativo, já que o tamanho da partícula e a superfície específica são um dos principais fatores que, segundo Malhotra e Mehta (1996), podem garantir a alta reatividade. De acordo com Medina (2011), minerais com elevadas áreas de superfície específicas, além de apresentarem excelente reatividade, concedem estabilidade e coesão ao compósito. É devido a esses fatores que o metacaulim é um dos materiais mais utilizados como fonte precursora nos geopolímeros (WANG et al., 2005).

Além disso, é possível observar que o MK apresenta maior densidade e menor dimensão das partículas, quando comparado a CCI. Entretanto, ambos materiais possuem uma geometria assimétrica e superfícies irregulares, o que pode favorecer a interação entre os materiais, visando principalmente a baixa incidência de poros no compósito e a ancoragem dos produtos de reação (géis poliméricos) nas cascas.

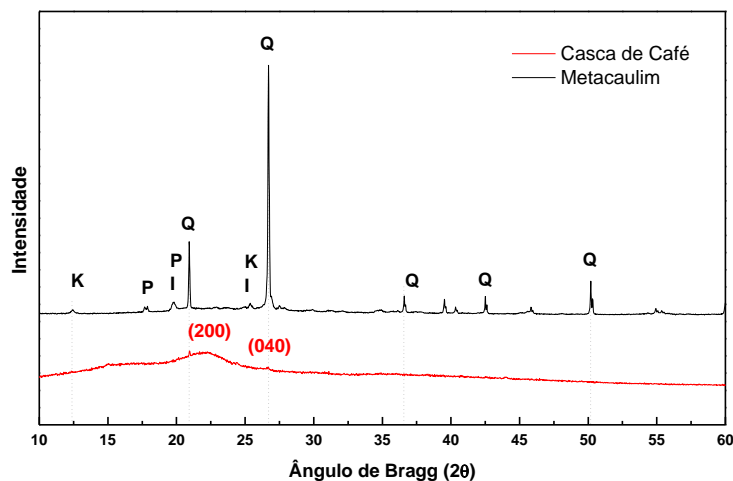


**Fig. 3.** Micrografias MEV da casca de café *in natura* com ampliação de (a) 50x e (b) 500x, e do metacaulim com ampliação de (c) 50x e (d) 1000x.

Na **Fig. 4** são apresentados os resultados da análise de DRX do MK e da CCI. Pode-se observar que o MK apresenta certo grau de cristalinidade, destacando os principais picos encontrados relacionados a caulinita (K), quartzo (Q), Phengite (P) e Ilita (I), sendo esses mesmos picos também encontrados por Scherb et al. (2020). Por outro lado, uma banda larga comumente encontrada entre  $18$  e  $30^\circ 2\theta$  não foi encontrada com grande intensidade no metacaulim utilizado, o que pode indicar uma estrutura menos amorfa, acarretando em menor reatividade do material quando submetido a solução alcalina (dissolução dos aluminossilicatos) (AZEVEDO et al., 2018; WANG et al., 2005).

Já para a CCI, foram encontrados alguns planos relacionados a celulose, cuja estrutura é semicristalina, ao contrário da hemicelulose e da lignina (ALGHOONEH et al., 2017). Esses planos foram encontrados nos picos em  $2\theta = 22,05^\circ$  (2 0 0), que está associado a maior parte

de material cristalino encontrado, e em  $2\theta = 26,70^\circ$  (0 4 0), sendo um pico menor quase imperceptível (GONÇALVES et al., 2021).

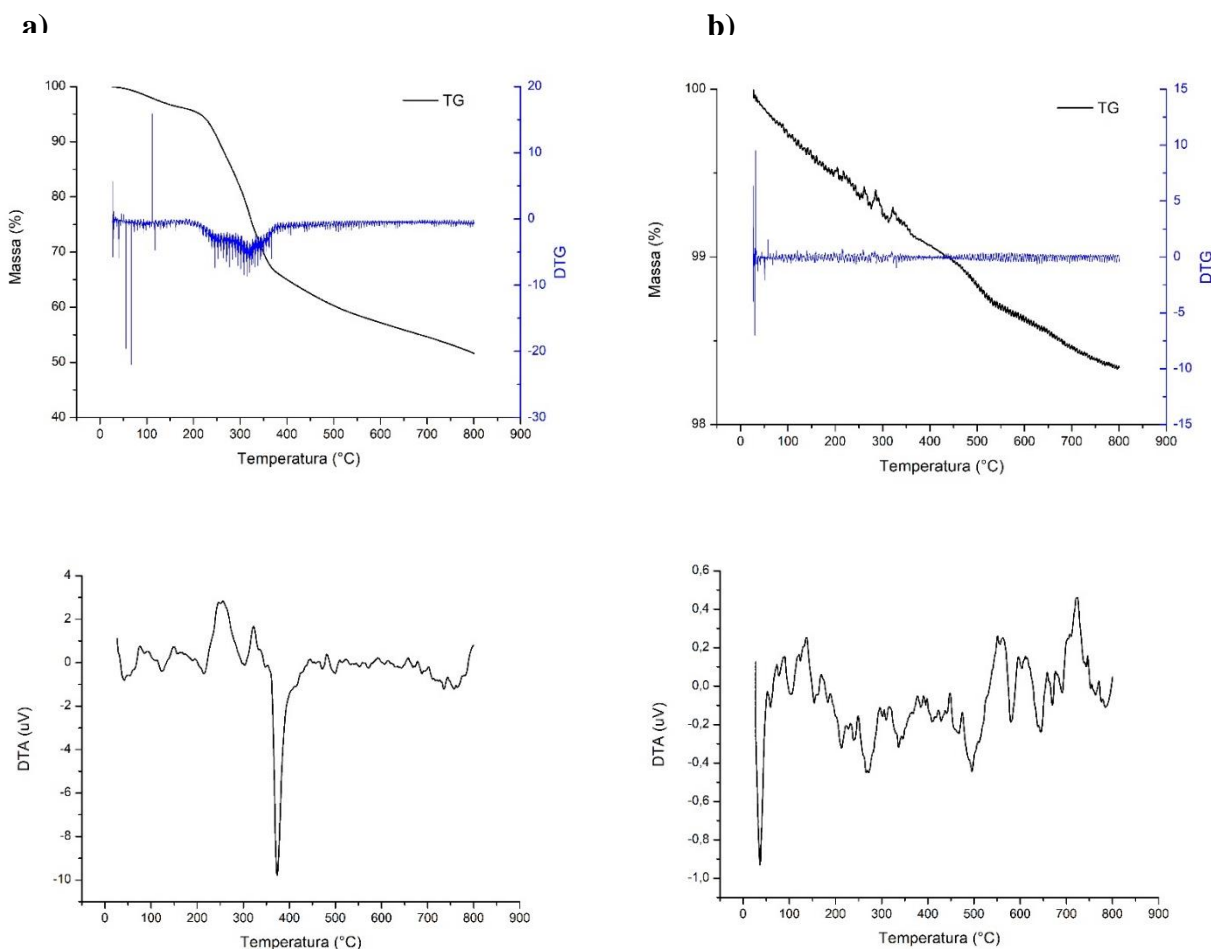


**Fig. 4.** DRX da casca de café *in natura* (CCI) e do metacaulim (MK).

Na **Fig. 5** são apresentados os resultados da análise de TG/DTG dos materiais. Um comportamento bem típico de degradação térmica para a CCI foi encontrado (**Fig. 5a**), com três etapas bem definidas: liberação de água livre, entre 50 e 100 °C; decomposição de carboidratos (hemicelulose e celulose) entre 250 e 400 °C e; degradação contínua e lenta (lignina) acima de 400°C. Resultados bem semelhantes foram encontrados por Lima (2018), no qual indica o processo de pirólise dividido em três fases: fase I (entre 0-180 °C), fase II (entre 181 -450 °C) e fase III (451 – 600°C). Na fase I, há uma pequena perda de massa, representando a evaporação da água, que corresponde a um pico na curva DTG. A fase II caracteriza-se por uma grande perda de massa, aproximadamente 50% do peso total, causada pela liberação de matéria orgânica (degradação da hemicelulose, celulose e lignina). Nessa fase ocorrem reações químicas complexas, fazendo com que a curva decresça drasticamente. E, por fim, na fase III os resíduos são lentamente decompostos.

Para o MK (**Fig. 5b**), é possível observar na curva TG/DTG um pico intenso próximo aos 50°C, que corresponde à perda de água livre do material. Não foi identificado outro pico de perda de massa. Medina (2011), através desse mesmo ensaio, encontrou dois principais picos, sendo o primeiro a 80°C (perda de água livre) e, o segundo, a 500°C (perda de massa da desidroxilação da caulinita). O MK utilizado no presente trabalho não apresentou o pico de perda de massa próximo aos 500°C proveniente da desidroxilação da caulinita, o que pode

indicar que esse material foi calcinado em temperatura ideal recomendada, em torno de 750°C, sem prejudicar sua reatividade (DA ROCHA, 2005).

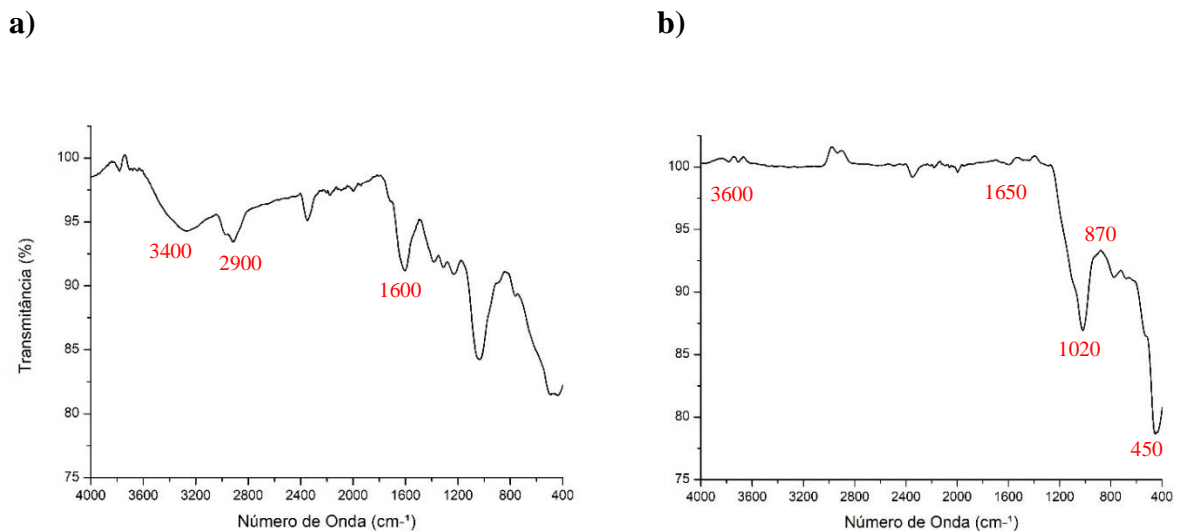


**Fig. 5.** Análise termogravimétrica da casca de café *in natura* (a) e do metacaulim (b).

Na **Fig. 6** são apresentados os resultados de FTIR das matérias primas, correspondente a CCI na **Fig. 6 (a)** e ao MK na **Fig. 6 (b)**. É possível observar as principais bandas da CCI em 3400, 2900, 1600, 1200 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à presença de grupos hidroxilas (VEIGA, 2016), enquanto que a banda em 2900  $\text{cm}^{-1}$  faz referência ao estiramento C-H de vibração em celulose e hemicelulose (CASTRO, 2003). Já a banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à ligação de C = C de grupos aromáticos, devido aos altos teores de lignina presentes na casca de café, influenciando diretamente na intensidade das bandas apresentadas. As pequenas bandas entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  são associadas aos anéis guaiacil-siringílico e anéis guaiacílicos (VEIGA, 2016). Além disso, na composição química da casca de café, segundo Brand et al. (2000), contém 11,98% de umidade, 31,86% de fibras, 26,50% de açúcares totais, 1,50% de lipídeos, 6,03% de cinzas, 11,70% de proteína, 9,30% de taninos

e 1,20% de cafeína. Dessa forma, os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura.

Nos espectros de FTIR do MK, foram identificadas as principais bandas em 3600, 1650, 1020, 870 e 450  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 3600  $\text{cm}^{-1}$  e 1650  $\text{cm}^{-1}$  são associadas a água adsorvida na estrutura (SANTA, 2016). A banda em 1020  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às impurezas do quartzo presente na amostra analisada. E, nas regiões de 870  $\text{cm}^{-1}$  e 450  $\text{cm}^{-1}$ , são relacionadas as ligações de Si-O-Al (BARBOSA et. al, 1999).



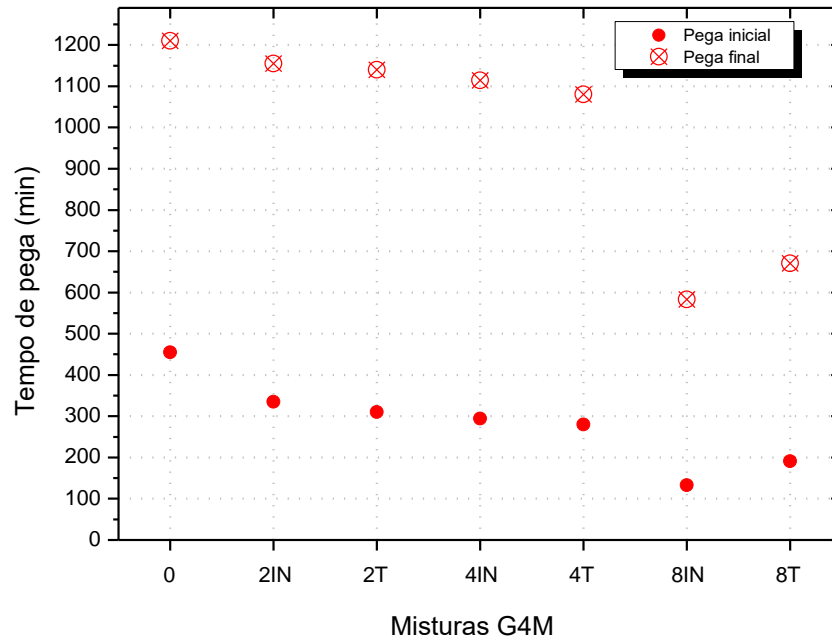
**Fig. 6.** FTIR da casca de café *in natura* (a) e do metacaulim (b).

### 2.3.2 Compósito em estado fresco

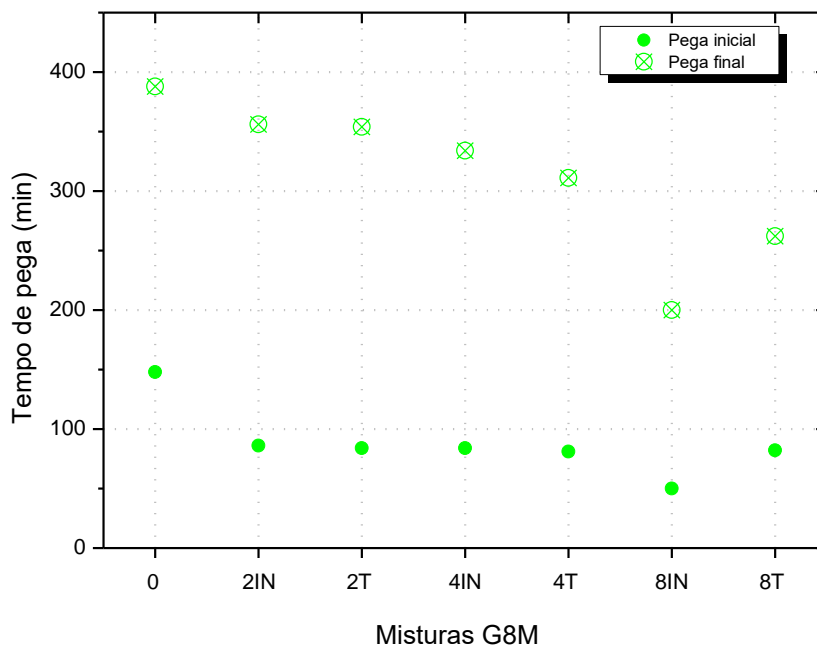
Os compósitos foram analisados em estado fresco quanto ao tempo de pega e calorimetria. Os resultados dos ensaios de tempo de pega são apresentados na **Fig. 7**, sendo **Fig. 7 (a)** para os compósitos G4M, **Fig. 7 (b)** G8M e **Fig. 7 (c)** G10M. É possível observar que o tempo de pega inicial (TI) reduziu significativamente quando a CC é adicionada ao compósito. Observa-se que para as adições de 2% e 4% de CC em todas as misturas, houve uma redução do TI de forma proporcional quando comparado ao de referência. Entretanto, quando essa adição de CC passou para 8%, houve uma redução muito acentuada do TI em relação ao de referência, podendo ser justificada não mais pelo efeito químico da CC no compósito, mas sim pela deficiência física gerada no material. As partículas da CCI fazem com que o material perca sua consistência e fique com muitas partículas sólidas sem a interação com o NaOH. Por outro lado, foi observado que, ao adicionar a CCT no compósito, esse TI reduziu quando comparado com a mesma mistura de 8% com a CCI. Por exemplo, o

TI da mistura G4M8IN foi de 133 minutos, enquanto o TI da mistura G4M8T foi de 191 minutos, o que justifica o fato de que a mistura se torna mais homogênea quando se adiciona a CC em forma de pó.

a)

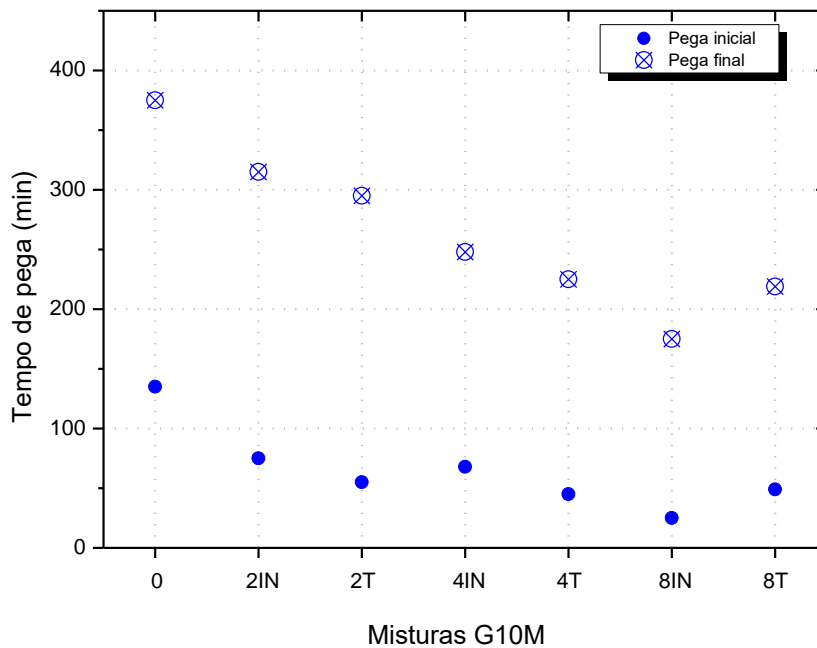


b)





c)



**Fig. 7.** Tempo de pega dos geopolímeros (a) G4M, (b) G8M e (c) G10M.

Outro fato relevante é que, quanto maior a concentração molar do NaOH, maior é a reação da CC com o ativador e maior é a redução do TI dos compósitos. Como exemplo, o compósito geopolimérico G4M2IN apresentou o TI de 335 minutos, enquanto o G10M2IN apresentou esse tempo em 75 minutos, havendo uma redução de 73,24%. Para o tempo de pega final (TF), esses mesmos fatos foram observados, porém em menores proporções.

Seguindo essa linha de raciocínio, Ferreira et al. (2021) utilizaram a microcelulose cristalina (MCC) adicionada em geopolímeros a base de metacaulim e também observaram uma redução no tempo de pega desses compósitos. No programa experimental, os autores adicionaram 2% de MCC aos compósitos e encontraram uma redução de 15% do tempo de pega em relação ao de referência, sem MCC. Esse comportamento foi justificado devido a possível degradação da MCC em ambiente alcalino, liberando mais calor e potencializando a reação geopolimérica.

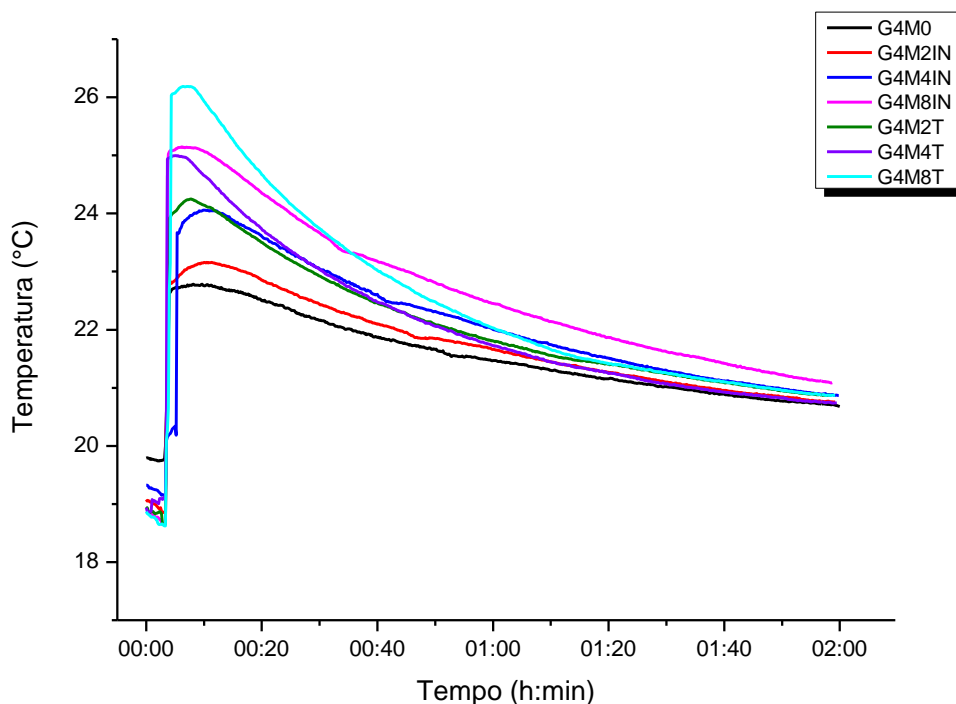
Já os resultados dos ensaios de análise térmica (calorimetria) dos compósitos em estado fresco, são apresentados na **Fig. 8**, sendo **Fig. 8 (a)** para os compósitos G4M, **Fig. 8 (b)** G8M e **Fig. 8 (c)** G10M. É possível observar claramente a liberação de calor de forma exotérmica proveniente da adição da CC e da reação  $CC+NaOH$ . Pode-se notar que quanto maior a adição de CC no compósito, maior é essa liberação exotérmica. Além disso, quando

há o aumento de concentração do NaOH, há também uma liberação maior de energia, visto que, por exemplo, o G4M8IN atingiu seu pico de temperatura em aproximadamente 25°C, enquanto o G10M8IN atingiu seu pico em mais de 29 °C.

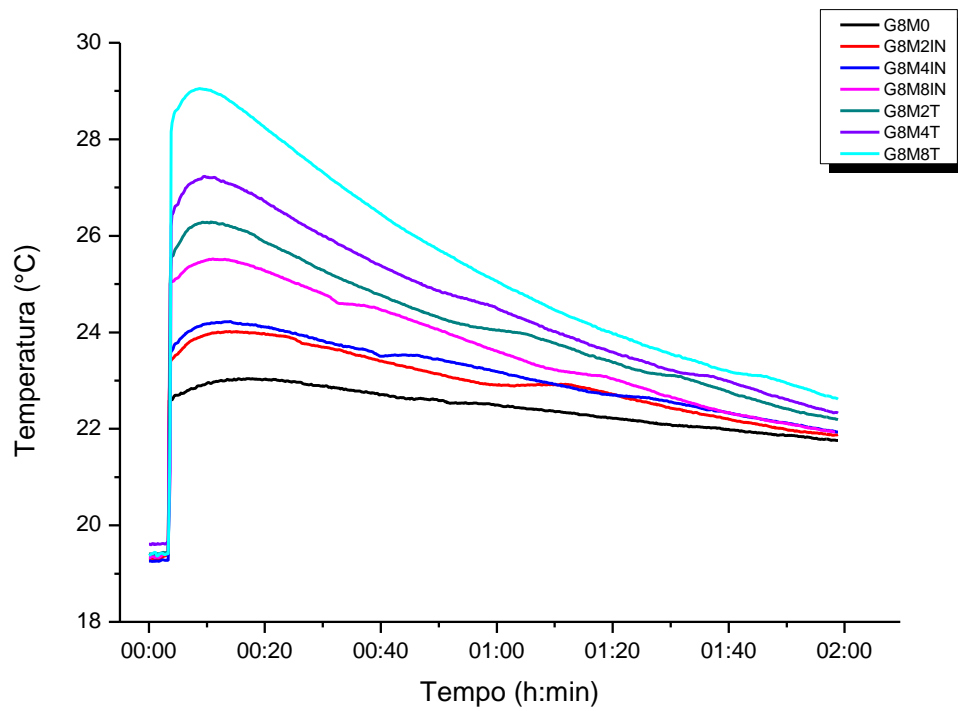
Outro fato importante observado é que ao adicionar a CCT no compósito, há um ganho de energia somente pelo fato da granulometria do resíduo. Em todos os casos, as misturas que apresentavam em sua composição a CCT apresentou maior temperatura de pico do que quando comparada as mesmas classes de mistura com a adição da CCI. Segundo Malhotra e Mehta (1996), o tamanho das partículas e sua área superficial são um dos principais fatores que vão influenciar e podem garantir a alta reatividade e adesão dos agregados a matriz principal.

Com isso, correlacionando esses resultados com os obtidos nas análises de tempo de pega, pode se determinar que esse fator de liberação de calor influencia nas condições de tempo de pega, visto que as mesmas condições foram observadas em ambos os casos.

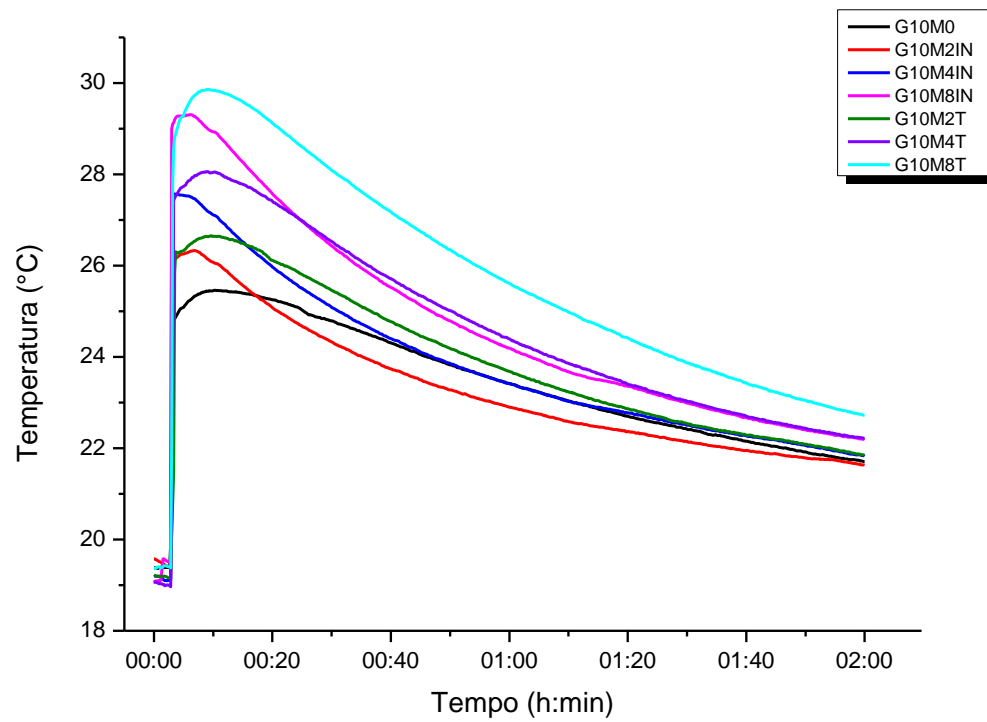
a)



b)



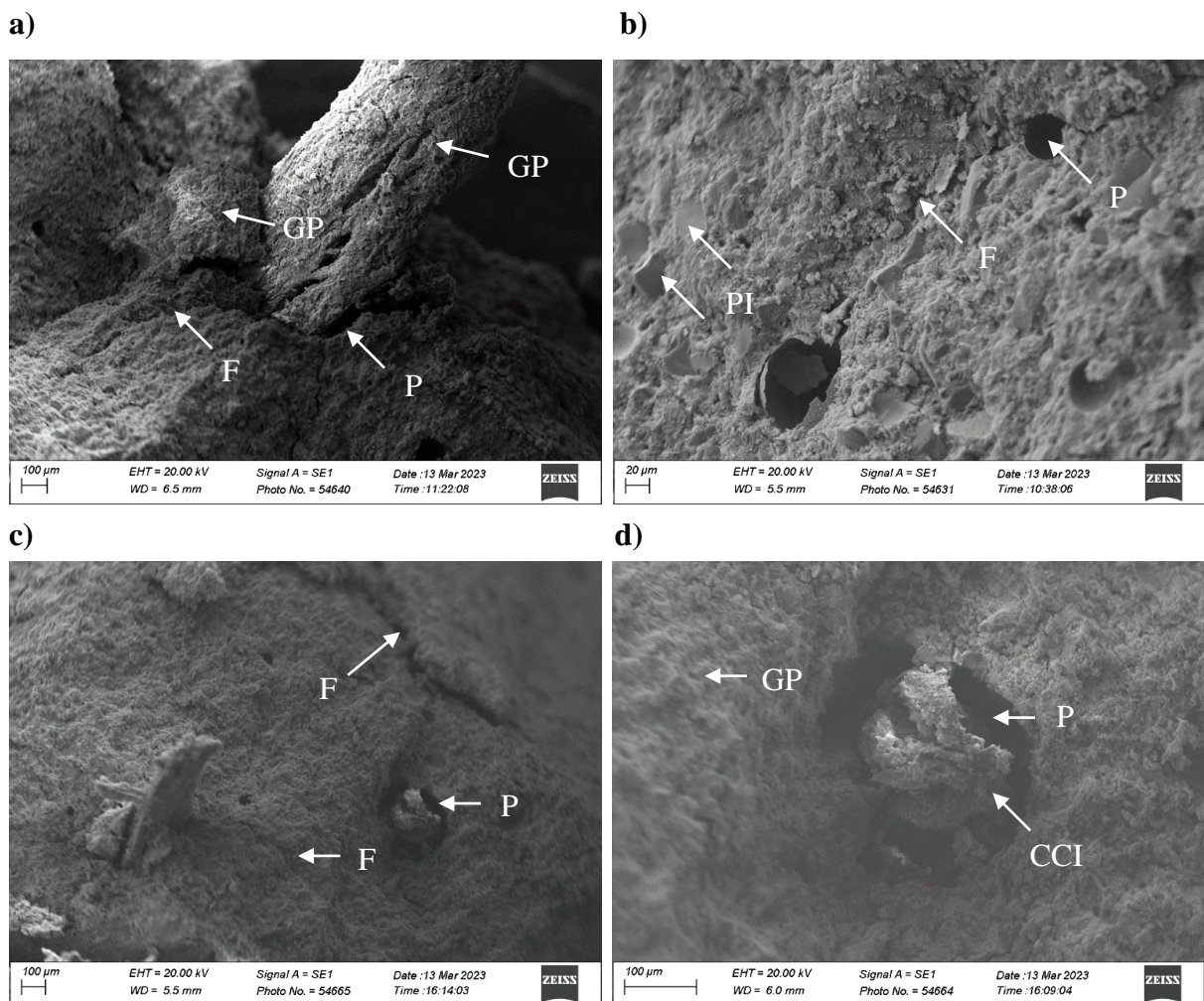
c)



**Fig. 8.** Calorimetria dos geopolímeros (a) G4M, (b) G8M e (c) G10M.

### 2.3.3 Compósito em estado endurecido

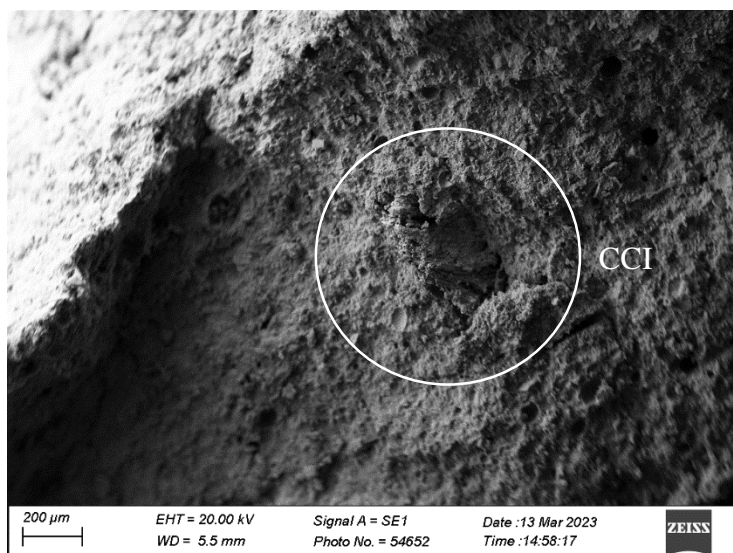
Em estado endurecido, os compósitos foram analisados química e morfologicamente, das resistências mecânicas de tração na flexão e à compressão, além de durabilidade a ácido sulfúrico e absorção em água. Através da **Fig. 9** são apresentadas as micrografias de MEV dos compósitos com adição de CCI (casca de café *in natura*), sendo **Fig. 9 (a)** com ampliação de 100x, **Fig. 9 (b)** 500x, **Fig. 9 (c)** 100x e **Fig. 9 (d)** 300x. Como essas micrografias foram capturadas utilizando-se os corpos de prova provenientes dos ensaios de resistência mecânica, é possível observar a presença da CCI na zona de ruptura do compósito (**Fig. 9a**), bem como as fissuras (F) perpendiculares a CCI, provenientes desse processo de ruptura, além de espaços vazios/poros (P), que podem indicar uma possível falha de interação entre a matriz e o resíduo, devido ao tamanho das partículas da CCI.



**Fig. 9.** MEV dos geopolímeros com adição de CCI, com ampliação de (a) 100x, (b) 500x, (c) 100x e (d) 300x. *F*- fissuras; *P*- poros; *PI*- partículas inertes; *GP*- matriz geopolimérica; *CCI*- casca de café *in natura*.

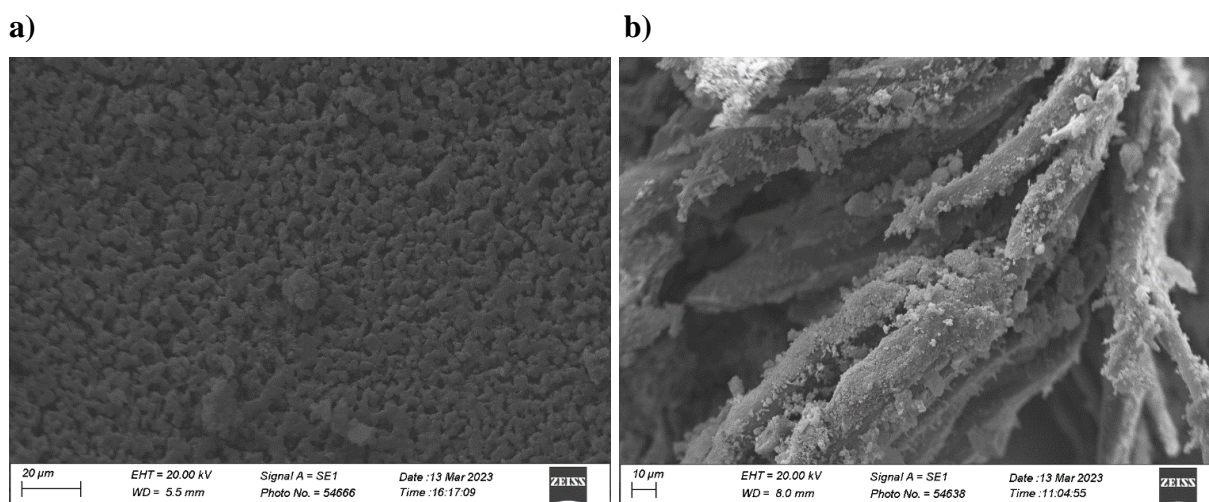
Além disso, na **Fig. 9b**, observa-se que o formato da CCI dificulta sua interação com a matriz geopolimérica, que devido sua concavidade natural, impede com que a mistura penetre envolvendo todas as faces do rejeito, dando origem a mais espaços vazios e fissuras, indicando o mesmo comportamento encontrado nos ensaios de resistência mecânica, onde essa classe de compósitos apresentou um resultado inferior àqueles com adição de cascas moídas (CCT). São identificadas também algumas partículas inertes (PI), que de acordo com Silva (2019), podem ser o quartzo e hematita, que atuam como partículas inertes responsáveis pelos enchimento (*filler*) do composto geopolimérico. Na **Fig. 9c** também é possível observar esses mesmos aspectos mencionados, sendo que a **Fig. 9d** é uma ampliação da interface entre a matriz geopolimérica (GP) com a CCI, podendo notar nitidamente a dificuldade da matriz em conglobar a casca *in natura*.

Por outro lado, na **Fig. 10** é apresentada a micrografia do compósito G10M2T com ampliação de 100x. É possível observar a diferença na interação da matriz geopolimérica com a casca de café moída (CCT), quando comparada àquela *in natura*. Tal fato se comprova a partir da redução da granulometria do resíduo proveniente do tratamento mecânico aplicado (moinho de facas), no qual reduziu o tamanho das partículas e aumentou a área superficial, possibilitando uma melhor adesão desse com a matriz principal (MALHOTRA e MEHTA, 1996), reduzindo os espaços vazios e as fissuras.



**Fig. 10.** MEV do geopolímero G10M2T com ampliação de 100x. CCI- casca de café *in natura*.

E, na **Fig. 11**, são apresentadas as micrografias que indicam a presença dos produtos de policondensação originados, sendo a **Fig. 11 (a)** referente ao compósito G10M0 com ampliação de 1000x e a **Fig. 11 (b)** ao compósito G10M2IN também com ampliação de 1000x. É possível observar os géis poliméricos tridimensionais (WANG et al., 2005) formados na superfície do compósito G10M0, apresentando um conjunto de pacotes densos e compactos, corroborando com os resultados de resistência à compressão para este mesmo compósito. Além disso, é possível observar esses mesmos produtos de geopolimerização nas superfícies das fibras da CCI no compósito G10M2IN, porém em menores quantidades e dispersos no sentido longitudinal das fibras, sem cobertura completa das mesmas.



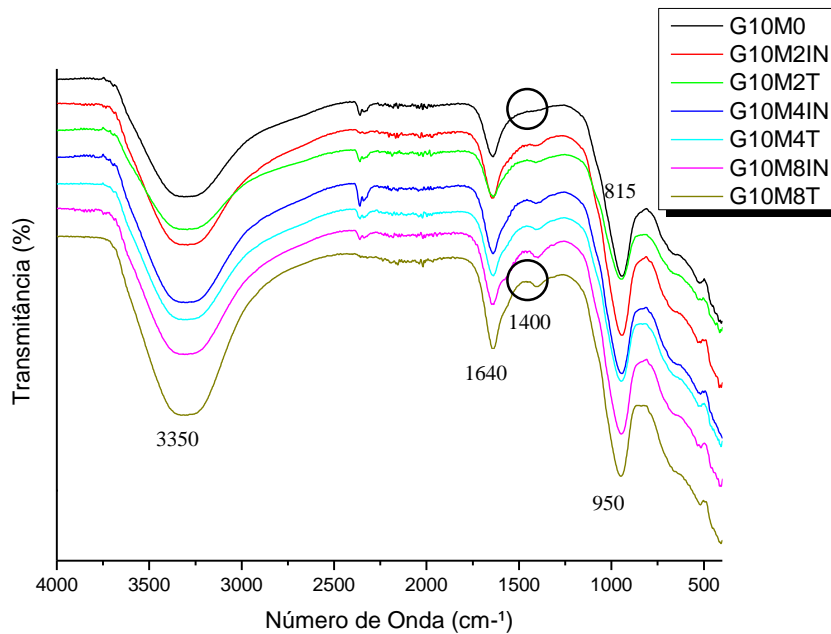
**Fig. 11.** MEV do geopolímero (a) G10M0 com ampliação de 1000x e (b) G10M2IN com ampliação de 1000x.

Seguindo com as análises dos compósitos em estado endurecido, são apresentados os resultados de FTIR aos 7 e 28 dias, nas **Fig. 12** e **13**, respectivamente, sendo (a) para os compósitos G10M, (b) G8M e (c) G4M. Algumas bandas apresentaram condições típicas em todos os compósitos analisados e em ambas idades, como é o caso das bandas formadas em aproximadamente 3350 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionadas com a absorção de água da atmosfera (BARBOSA, et al., 2000). Foi observado que, nas condições em que os geopolímeros apresentaram melhores reações entre o material precursor e o ativador (G8M e G10M), conforme houve o aumento da adição de CC, houve também um aumento na profundidade (intensidade) dessas mesmas bandas.

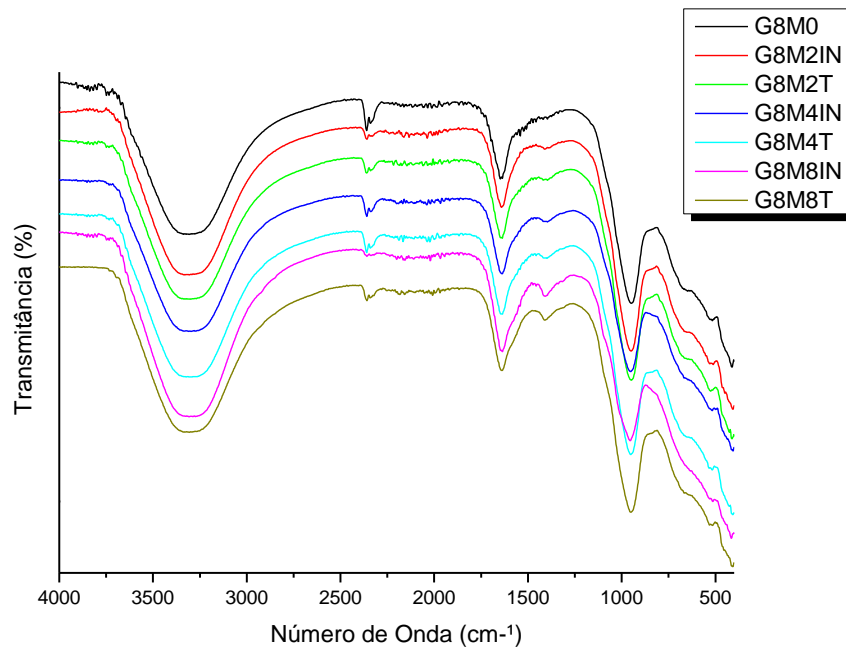
Já a banda em 1400  $\text{cm}^{-1}$  apresentou maior intensidade nos compósitos com adição de CC, sendo que naqueles de referência, a mesma desapareceu. Essa banda está relacionada a

carbonatação, e esse desaparecimento nos compósitos sem adição de CC pode ser justificado devido a maior durabilidade (SILVA, 2019), já que nos compósitos com adição de CC, por conta da presença de material orgânico, estão sujeitos a deteriorações. Além do mais, quando comparadas as bandas do MK com as dos geopolímeros, observa-se que as bandas originalmente em 1020 e 870  $\text{cm}^{-1}$  sofreram um deslocamento para 950 e 815  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a redução do ângulo de ligação e a diminuição da constante de força vibracional molecular. Esta mudança de banda é atribuída ao gel de aluminossilicato de sódio resultante do processo de geopolimerização dos compósitos (CRIADO, et al., 2007).

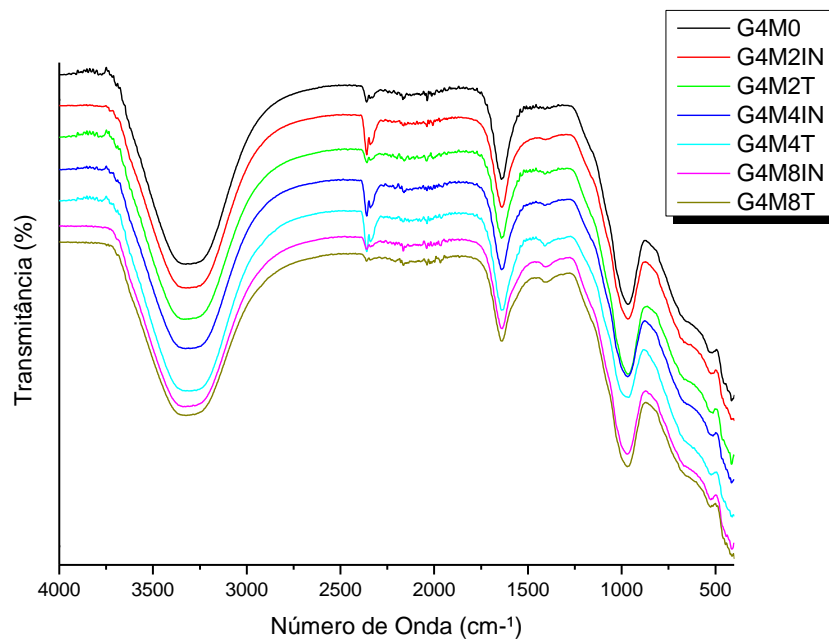
a)



b)



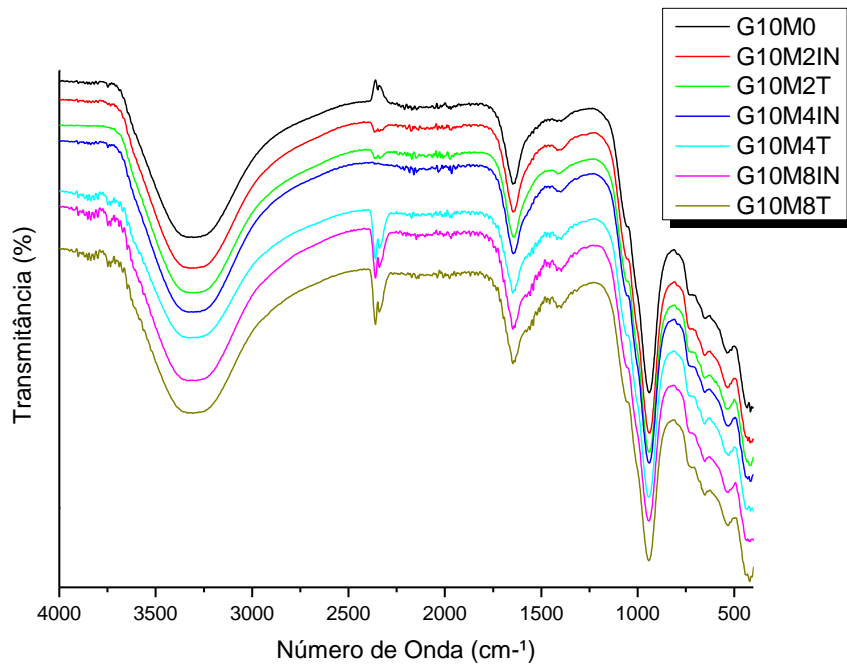
c)



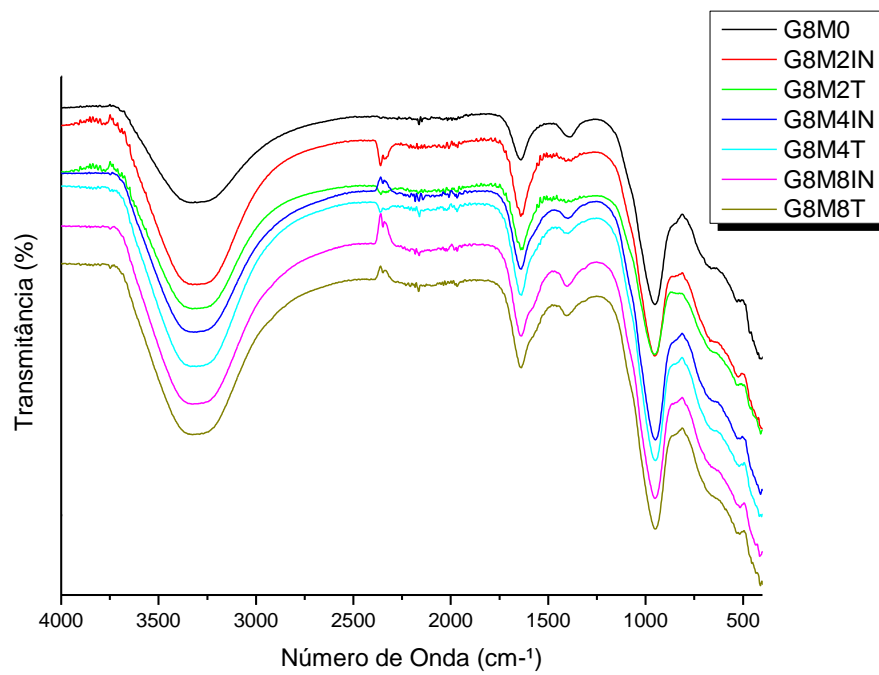
**Fig. 12.** FTIR dos geopolímeros aos 7 dias (a) G10M, (b) G8M e (c) G4M.



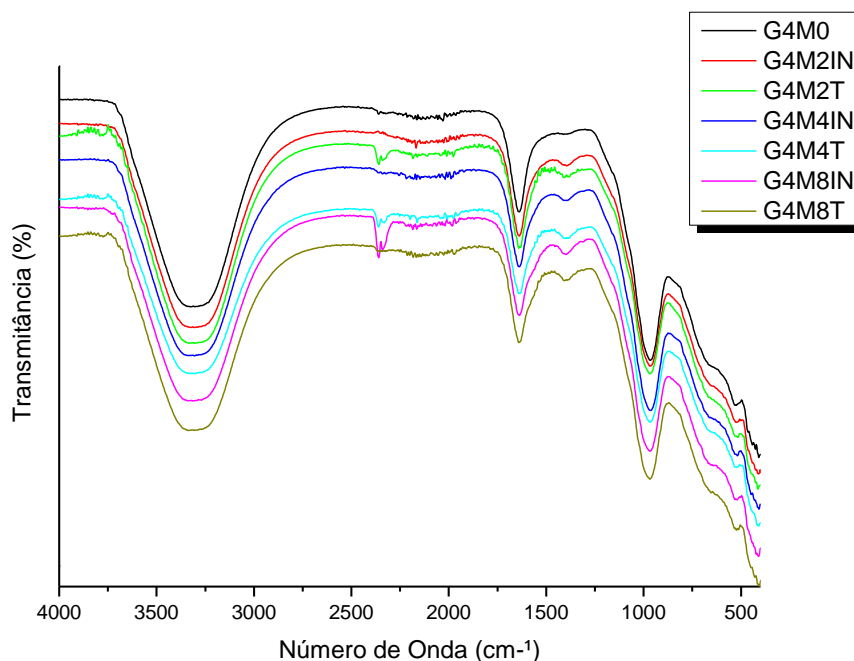
a)



b)



c)



**Fig. 13.** FTIR dos geopolímeros aos 28 dias (a) G10M, (b) G8M e (c) G4M.

Não houve diferenças notáveis entre os ensaios de FTIR realizados em 7 e 28 dias de idade, sendo que em ambas idades foram apresentadas as mesmas condições, a não ser na intensidade das bandas, que aos 28 dias foram maiores.

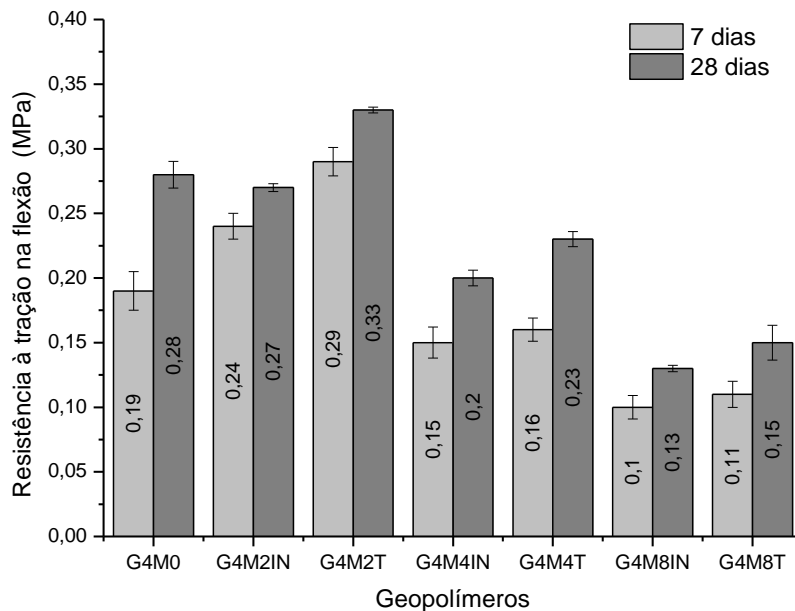
Já para os ensaios mecânicos, os resultados de resistência à tração na flexão aos 7 e 28 dias de idade são apresentados na **Fig. 14**, sendo **Fig. 14 (a)** para os compósitos G4M, **Fig. 14 (b)** G8M e **Fig. 14 (c)** G10M. É possível observar que, em todos os casos, a adição da CC com diferentes granulometrias acarretou em resultados distintos. Todos os compósitos em que a CCT (casca de café com tratamento mecânico) foi adicionada houve uma maior resistência do que aqueles de mesma classe com adição da CCI (casca de café *in natura*). Isso pode ser justificado devido a melhor interação do resíduo com a matriz, fazendo com que as reações sejam intensificadas devido a menor granulometria (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Entretanto, as resistências encontradas para os geopolímeros G4M foram muito baixas, tanto em 7 quanto em 28 dias de idade, apresentando valores abaixo de 1 MPa, como é apresentado a seguir. Essa condição pode indicar que houve uma ineficiência nos produtos formados a partir da ativação do material precursor pela solução alcalina, resultando em estruturas poliméricas frágeis formadas pelas ligações interconectadas de Si-O-Al (SENFF et al., 2010).

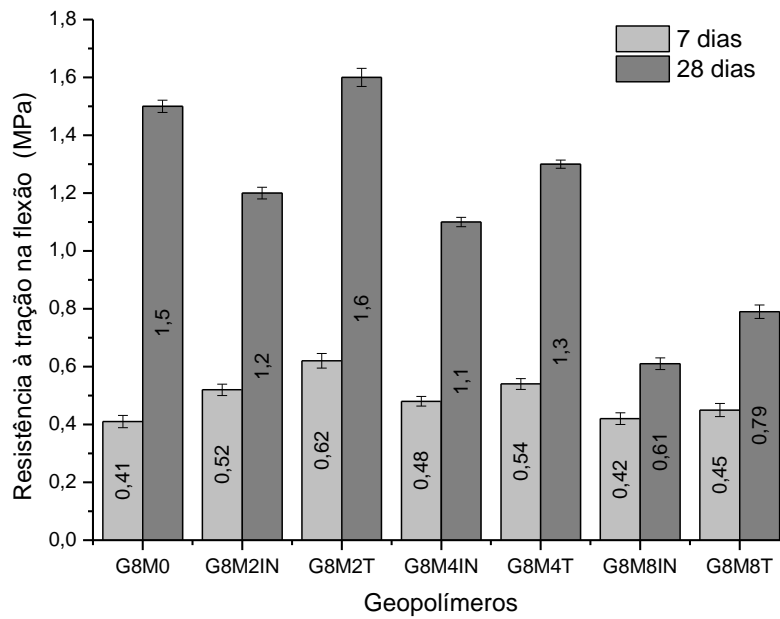
Aos 7 dias de idade, todos os geopolímeros com 2% de adição de CCI e CCT apresentaram maiores resistências em comparação aos de referência de mesma classe. Isso pode indicar que, nesses casos, a casca de café proporcionou reforço aos compósitos. Já aos 28 dias de idade, ao adicionar 2% de CCT aos compósitos, houve um aumento da resistência para o geopolímero G4M e não houve diferenças estatísticas para os geopolímeros G8M e G10M. Porém, ao adicionar a mesma quantidade de CCI aos compósitos, esses aspectos não foram observados, pelo contrário, houve uma redução na resistência.

Ao correlacionar esses resultados com os ensaios de calorimetria, é possível identificar que os compósitos com 2% de CCT liberaram mais energia inicial do que os com 2% de CCI, o que pode ser um forte indicativo para corroborar com o resultado de resistência mecânica apresentado, já que segundo Alves (2016), a cura térmica (fornecendo energia externa) dos geopolímeros em idades iniciais aumenta sua resistência mecânica, acelerando assim as reações químicas. Dessa forma, o calor liberado através da adição da CCT nos compósitos pode ter auxiliado no ganho de resistência em relação aos compósitos de referência, sem a adição das cascas.

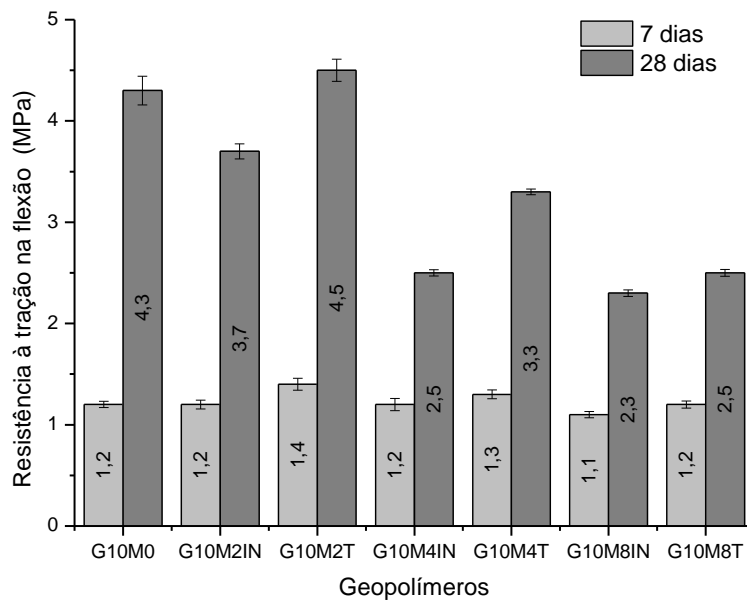
a)



b)



c)



**Fig. 14.** Resistência à tração na flexão dos geopolímeros (a) G4M, (b) G8M e (c) G10M.

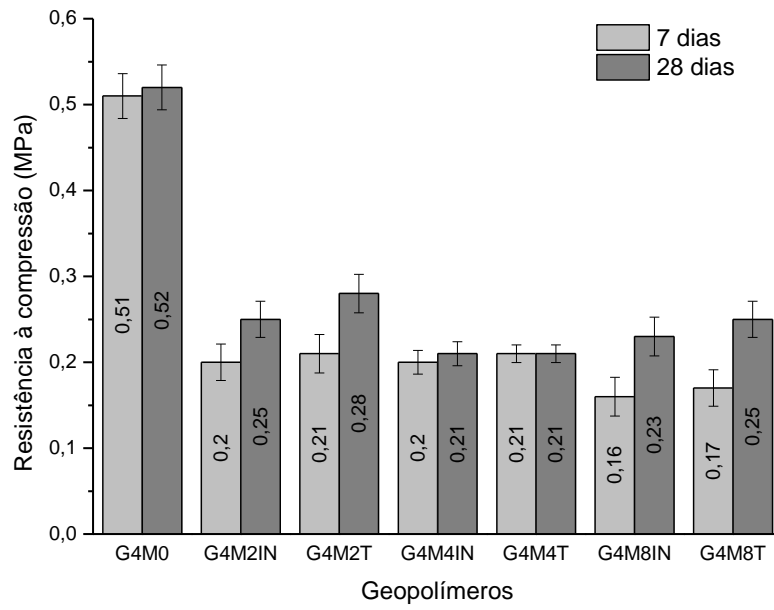
Já os resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 7 e 28 dias de idade são apresentados na **Fig. 15**, sendo **Fig. 15 (a)** para os compósitos G4M, **Fig. 15 (b)** G8M e **Fig. 15 (c)** G10M. Através dos resultados, pode se observar que o geopolímero G4M também

apresentou uma resistência à compressão média muito baixa, atingindo 0,51 MPa na mistura de referência aos 7 dias e 0,52 MPa aos 28 dias, sem ganho de resistência ao longo do período de cura. Isso significa que a concentração de 4 mol/L do NaOH não foi suficiente para reagir com o MK e formar os géis poliméricos para se obter as condições mecânicas esperadas, já que ao ser realizado os ensaios mecânicos as amostras ainda estavam úmidas, indicando um menor grau de policondensação (OBENG et al., 2023).

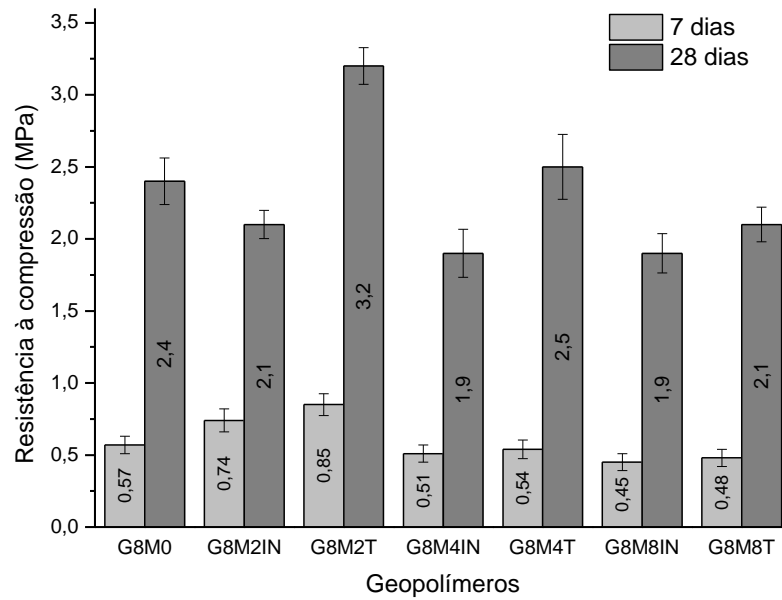
Por outro lado, para os geopolímeros com concentrações da solução ativadora de 8 e 10 mol/L, os resultados demonstraram que houve um ganho de resistência muito significativo ao se aumentar a concentração do NaOH de 8M para 10M, o que pode ser justificado pela melhor solubilidade dos íons Si e Al e a lixiviação em altas concentrações de álcalis (Rattanasak, 2009), sendo esse aumento de 440% aos 7 dias e 445% aos 28 dias para os compósitos de referência.

Também houve um aumento das resistências durante o período de cura entre 7 e 28 dias. Aos 7 dias de idade o geopolímero G8M0 apresentou resistência de 0,57 MPa enquanto aos 28 dias essa resistência subiu para 2,4 MPa. O mesmo aconteceu para o G10M0, sendo 3,1 MPa aos 7 dias e 13,1 MPa aos 28 dias. Um fato importante observado foi que, aos 7 dias, ao adicionar 2% de CCT, houve um aumento da resistência à compressão em ambos os casos, e aos 28 dias, houve um aumento no geopolímero G8M2T e não houve diferenças estatísticas para o geopolímero G10M2T, o que indica o mesmo comportamento observado nos ensaios de resistência à tração na flexão. O geopolímero G8M apresentou sua maior resistência à compressão com o compósito que teve adição de 2% de CCT, com resistência média de 3,2 MPa, sendo essa resistência maior do que o compósito de referência, que foi de 2,4 MPa. Além disso, observa-se também a diferença nas resistências dos mesmos compósitos com a adição de CCI e CCT, sendo essa diferença maior nos casos em que houve a adição de 2% de CC (casca de café). Dessa forma, pode se concluir que a adição de 2% de CCT aos compósitos aumentou as resistências ou não houve diferenças estatísticas, o que indica que a CC possui potencial para ser aplicada em geopolímeros, como também afirma Lima et al. (2022).

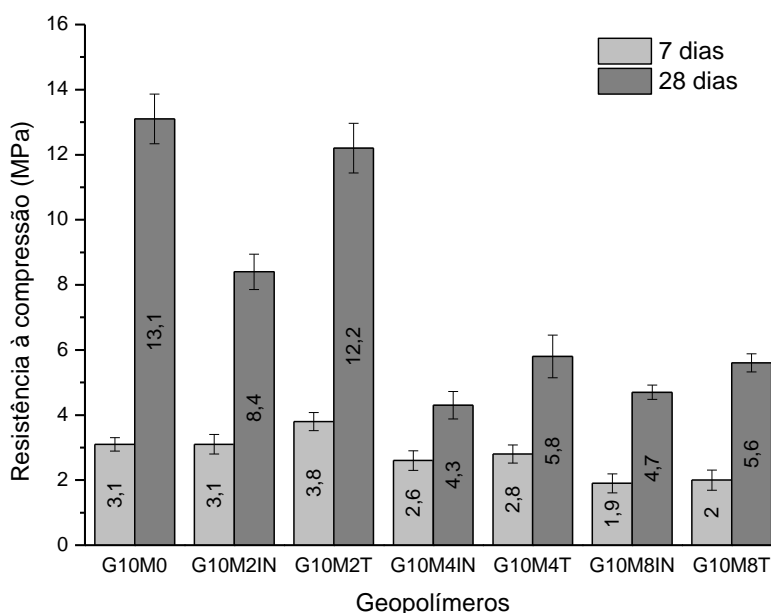
a)



b)



c)

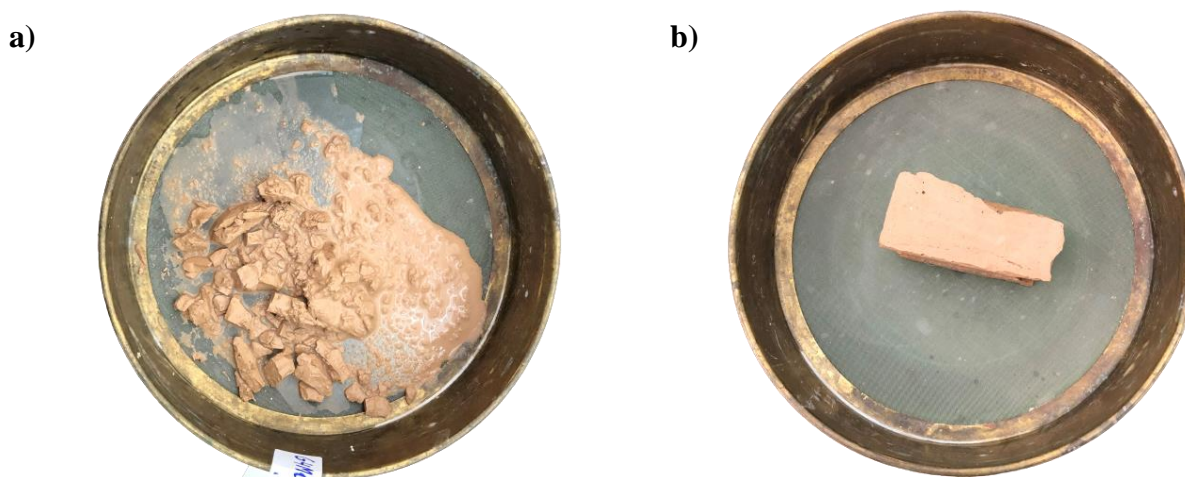


**Fig. 15.** Resistência à compressão dos geopolímeros (a) G4M, (b) G8M e (c) G10M.

Além disso, no geral, as resistências à tração na flexão e à compressão encontradas neste trabalho foram menores do que àquelas presentes na literatura, quando comparadas a geopolímeros de mesma classe, como é o caso do trabalho de Obeng et al. (2023), que utilizou compósitos geopoliméricos a base de metacaulim como material precursor e hidróxido de sódio com solução de silicato de sódio (em proporções de 1:1 e 1:2) como ativadores alcalinos em concentrações de 6, 8 e 10 mol/L. Os autores apontaram que a utilização desse silicato de sódio na solução alcalina foi para melhorar a taxa de geopolimerização dos compósitos. Tal feito foi comprovado a partir dos resultados mecânicos obtidos, sendo que a resistência à compressão dos compósitos utilizando o silicato de sódio foi maior em todos os compósitos quando comparados àqueles sem, apresentando para o compósito de 8M uma resistência média de 10,4 MPa sem o silicato e 16,8 MPa utilizando o silicato, e para o compósito de 10M apresentando resistência média de 6,83 MPa sem o silicato e 20,06 MPa utilizando o silicato. Dessa forma, no presente trabalho foi utilizado somente o hidróxido de sódio, e a adição do silicato de sódio poderia ter aumentado ainda mais as resistências encontradas.

Por fim, os corpos de prova rompidos provenientes dos ensaios mecânicos também foram submetidos a ensaios de durabilidade em água e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Como citado acima, o compósito G4M não apresentou condições suficientes de geopolimerização, e por

conta disso, os ensaios de durabilidade acompanharam essa característica, não sendo possível determinar as perdas/ganho de massa de forma precisa, pois se desfizeram quando submersos em água e em ácido, pelo prazo de 7 dias, como apresenta a **Fig. 16**, comparando o compósito (a) G4M0 com o (b) G10M0 após o ensaio de durabilidade em água. Dessa forma, os ensaios de durabilidade foram realizados somente para os geopolímeros utilizando 8 mol/L (G8M) e 10 mol/L (G10M).

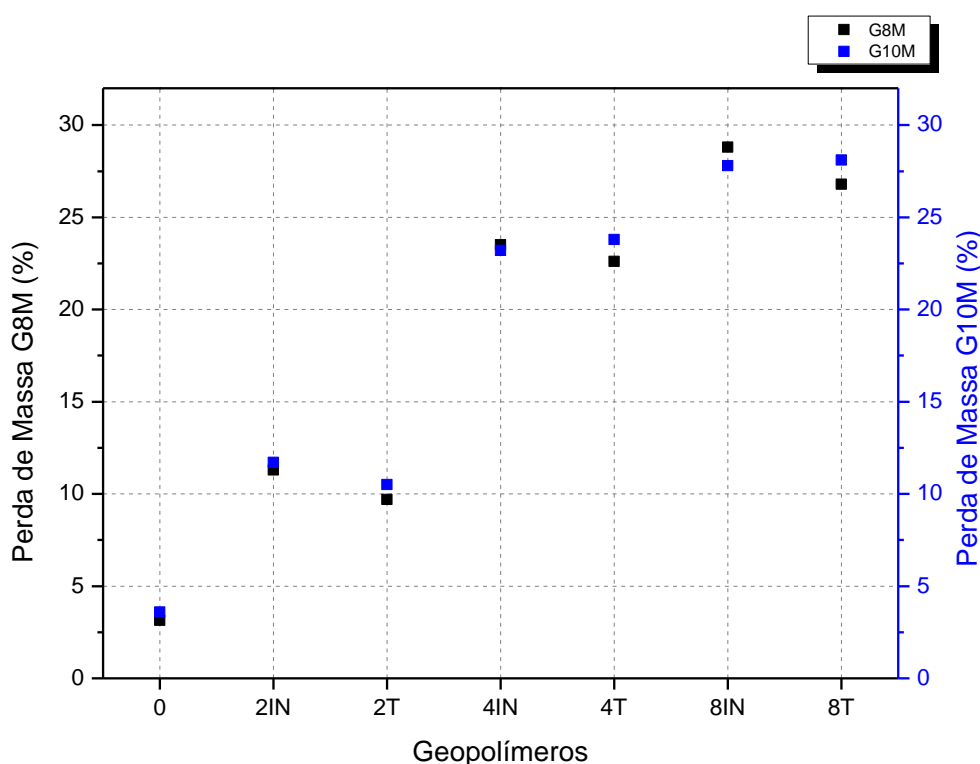


**Fig. 16.** Aspecto dos geopolímeros (a) G4M0 e (b) G10M0 após os ensaios de durabilidade em água.

Na **Fig. 17**, são apresentados para os compósitos G8M e G10M, os resultados de durabilidade a ácido. Através desse ensaio foi possível observar que os compósitos com adição da casca de café apresentaram mais perda de massa (pior condição de durabilidade). Para o geopolímero G8M0, a perda de massa foi de 3,15%, enquanto que ao adicionar 2% de CCT, essa perda foi para 9,7%. O mesmo aconteceu para o geopolímero de 10 mol/L, perdendo 3,6% e 10,5%, respectivamente. E, em ambos os casos, conforme houve o aumento da adição de CC aos compósitos, houve também um aumento na perda de massa dos mesmos, sendo essa perda mais significativas nos compósitos com a adição da CCI. Mesmo a CC possuindo baixo teor de cálcio, foi observado que a presença desse resíduo reduziu a durabilidade à ácidos dos geopolímeros, que pode ter sido dada pela condição em que a CC foi aplicada (granulometria e tratamento) ou pela ausência de silicatos, já que Matakah et al. (2017), citam que as baixas concentrações de compósitos de cálcio juntamente com as baixas proporções de Ca para Si no hidrato de aluminossilicato de cálcio-sódio em aglutinantes geopoliméricos fornecem a eles altos níveis de resistência a ácidos. Como neste trabalho não foi utilizado o silicato de sódio, a presença dele poderia melhorar durabilidade dos compósitos.



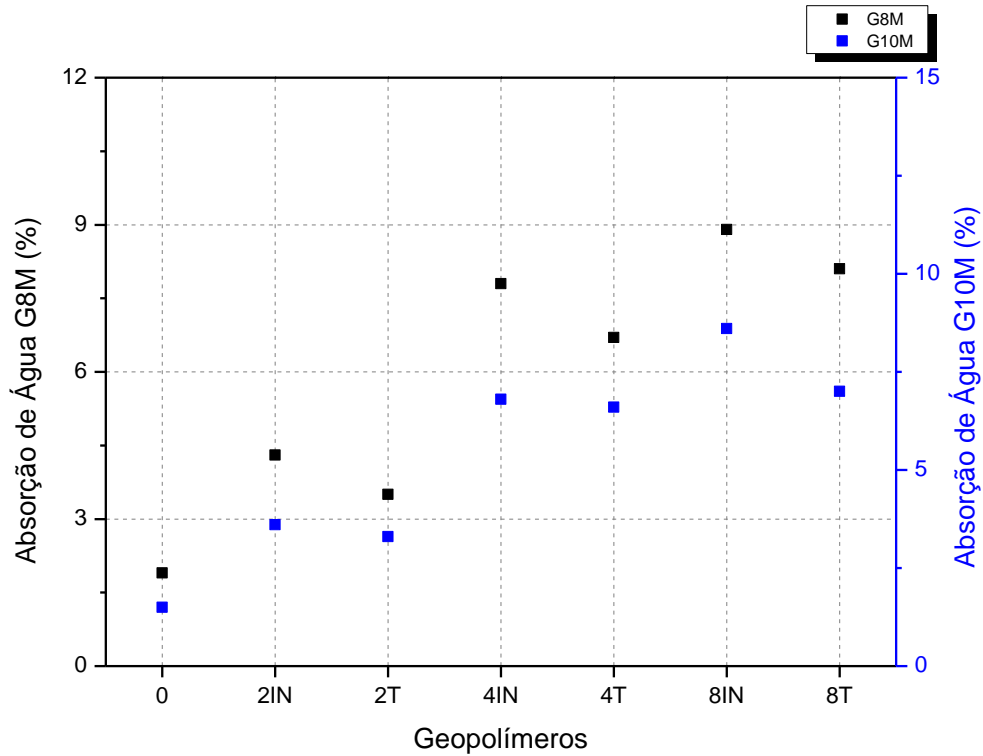
Em muito dos casos, quando comparados ao cimento Portland (CP), os geopolímeros possuem vantagens de durabilidade a ácidos, como cita Bakharev (2005), que analisou a durabilidade de geopolímeros a base de cinzas volantes em comparação com pasta de CP convencional, obtendo um melhor resultado para os geopolímeros que foram avaliados quanto aos ensaios de evolução do peso, resistência à compressão e alterações microestruturais após 2 meses de exposição a solução de 5% de ácido sulfúrico. Além disso, Weerdt et al. (2011), também citam que os geopolímeros com boas propriedades de durabilidade devem ser pobres em compostos de Cálcio, já que todas as propriedades de durabilidade e resistência aos ácidos que os geopolímeros possuem são consequência do baixo ou nulo teor desse elemento.



**Fig. 17.** Ensaio de durabilidade a ácido sulfúrico dos compósitos G8M e G10M.

E, em relação ao ensaio de absorção a água, os resultados são apresentados na **Fig. 18**. Os resultados mostram que, conforme foi adicionado a CC aos compósitos, houve também um aumento na absorção de água, sendo esse aumento mais significativo nos compósitos com adições de 4 e 8% de CC. Além disso, todos os compósitos que tiveram a CCT adicionada, apresentaram menor absorção do que àqueles com adição da CCI (*in natura*), possivelmente por conta da maior granulometria das cascas e dos espaços vazios (poros) originados. Azevedo et al. (2018) também encontraram valores bem próximos de absorção relacionados

aos compósitos de referência (sem adição da CC), e Matalkah et al. (2017) encontraram valores de absorção próximos aos compósitos com adição de CC, já que em sua pesquisa também utilizou um tipo de resíduo agrícola (palha de trigo) na produção de geopolímeros.



**Fig. 18.** Ensaio de absorção a água dos compósitos G8M e G10M.

Por último, na **Fig. 19**, são apresentadas as imagens registradas antes e após os ensaios de durabilidade dos compósitos submetidos a solução de ácido sulfúrico, sendo **(a)** o compósito G8M2T antes do ensaio, **(b)** o compósito G8M0 após o ensaio e **(c)** o compósito G8M8IN após o ensaio. Essas imagens representam o aspecto dos geopolímeros antes dos ensaios de durabilidade, do aspecto do compósito que teve a menor perda de massa (G8M0) e do compósito que teve a maior perda de massa (G8M8IN).



**Fig. 19.** Aspecto dos geopolímeros (a) G8M2T, (b) G8M0 e (c) G8M8IN após os ensaios de durabilidade a ácido.

## 2.4 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que:

(i) O tempo de pega inicial reduziu de forma significativa (redução de 26 a 81%) para todos os compósitos analisados com adição da casca de café, quando comparados aos de referência, sem as cascas. Além disso, o tempo de pega final também foi reduzido, porém com menor intensidade (redução de 4 a 53%).

(ii) Através do ensaio de calorimetria, foi possível concluir que quando há adição de casca de café ao geopolímero, a liberação de calor do compósito é maior (aumento de 1,7 a 17,3%), apresentando um pico de temperatura inicial mais elevado. Isso ocorre também a partir do aumento da concentração molecular do ativador alcalino, apresentando comportamentos similares.

(iii) Os resultados dos ensaios mecânicos e microestruturais dos compósitos, demonstraram que a casca de café moída através do moinho de facas apresentou melhores condições para ser adicionada do que aquela *in natura*, com redução nas granulometrias de 50% para D10, 74% para D50 e 75% para D90.

(iv) Os compósitos com 2% de adição de CCT apresentaram uma maior resistência à tração na flexão do que aqueles sem, sendo esse aumento de 4 a 51%. E, na resistência à compressão, esses mesmos compósitos com adição de 2% de CCT apresentaram, em alguns casos, um aumento na resistência (de 22,5 a 33,3%), e em outros nenhuma diferença considerável quando comparados aos de referência.

(v) Os resultados de durabilidade demonstraram que, ao serem submetidos a solução de ácido sulfúrico, os compósitos com adição de CC perderam mais massa do que aqueles sem. Em relação a absorção a água, os compósitos de referência e àqueles com adição de 2% de CC apresentaram valores condizentes com a literatura.

Dessa forma, conclui-se que a casca de café possui potencial para ser aplicada em geopolímeros, o que pode proporcionar uma alternativa para a destinação desse resíduo e a aplicação de aglomerantes mais sustentáveis.

### **CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Dada as propriedades identificadas e analisadas dos geopolímeros com adição de casca de café, essas propostas de aglomerantes sustentáveis com adição de resíduos agroindustriais podem ser investigadas em possíveis novos trabalhos. Uma vez que a casca de café adicionada com tratamento mecânico através do moinho de facas apresentou melhor resultado do que aquela *in natura*, pode ser viável aplicá-la com uma granulometria ainda menor, a fim de se obter uma melhor interação dessa com a matriz principal geopolimérica.

No que diz respeito a solução alcalina utilizada, foi possível observar que a molaridade de 10 mol/L apresentou os melhores resultados, ao contrário daquela de 4 mol/L, que não foi suficiente para dissolver os produtos aluminossilicatos e proporcionar as propriedades básicas de resistência mecânica e durabilidade dos geopolímeros. Por conta disso, seria viável a aplicação de uma solução alcalina de maior molaridade, como a de 12 mol/L e 16 mol/L, para ser analisado os comportamentos físicos, químicos, mecânicos e microestruturais dos geopolímeros produzidos com essas soluções.

E, ainda com relação a solução alcalina, também seria indicada a utilização do NaOH misturado com o silicato de sódio (em proporções de 1:1 e 1:2), para se obter um maior teor de sílica nos produtos aluminossilicatos para a sintetização geopolimérica.

## REFERÊNCIAS

ABNT NBR NM 52, 2009. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 16916, 2021. Agregado miúdo - Determinação da densidade e da absorção de água, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 7211, 2021. Agregados para concreto - Especificações, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 13276, 2016. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 13279, 2005. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 9778, 2009. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 16607, 2018. Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 5739, 2018. Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT NBR 12142, 2010. Concreto – Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by

differential scanning calorimetry: D3418-21. American Society for Testing and Materials, 2021.

ADJEI, S., Elkatatny, S., Ayranci, K., Sarmah, P., 2022. Evaluation of Qusaiba Kaolinitic Shale as a Supplementary Cementitious Material in Lightweight Oil-Well Cement Formulation. *ACS Omega* 7 (17), 15090–15097.

ALGHOONEH, A.; Amini, A.M.; Behrouzian, F.; Razavi, S.M.A. Characterisation of cellulose from coffee silverskin. *Int. J. Food Prop.* 2017, 20, 2830–2843.

ALVES, Caroline Vieira. Avaliação da resistência mecânica em geopolímeros a base de cinza pesada mediante otimização de cura térmica. 2016.

AZEVEDO, AG de S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 64, p. 388-396, 2018.

BAKHAREV, Tanya. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and concrete research*, v. 35, n. 4, p. 658-670, 2005.

BARBOSA, G.; LANGER, M. Uso de biodigestores em propriedades rurais: uma alternativa à sustentabilidade ambiental. *Unoesc & Ciência*, Joaçaba, v. 2, n. 1, p. 87-96, 2011.

BARBOSA, Valéria Figueiredo Felisbino; MACKENZIE, Kenneth JD; THAUMATURGO, Clelio. Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: *Geopolymer'99 International Conference*, France. 1999.

BARCELOS, A. F. et al. Características fermentativas de silagens de polpa de café com diferentes proporções de casca de café. *Boletim de Indústria Animal*, Nova Odessa, v. 70, n. 3, p. 206-214, 2013.

BRAND, D., Pandey, A., Roussos, S., Soccol, C.R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 27, n. 1-2, p. 127-133, 2000.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of the type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, p. 251-260, 2011.

BORGES, Paulo Henrique Ribeiro et al. Reuse of iron ore tailings in the production of geopolymer mortars. *REM-International Engineering Journal*, v. 72, p. 581-587, 2019.

CANFIELD, G., Eichler, J., Griffith, K. & Hearn, J., 2014. The role of calcium in blended fly ash geopolymers. *Journal of Materials Science*, Volume 49, pp. 5922-5933.

CASTRO, Eliziane Denize de. Análise da aplicação de casca de café nas propriedades de tijolos de solo-cimento. 2017.

CASTRO, G. R. Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2019/2020. Brasília, 2021.

COSTA, Helson Moreira da; RAMOS, Valéria Dutra; DEBOSSAM, Pedro Paulo Souza. Propriedades mecânicas e morfologia de composições de polipropileno (PP) e cascas de café (CC). *Acta Scientiae et Technicae*, v. 4, n. 2, 2016.

CRIADO, M., Fernández-Jiménez, A. & Palomo, A., 2007. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 106, pp. 180-191.

CRUZ, Glauber; CRNKOVIC, Paula Manoel. Evaluation of the combustion process of coffee husk samples in a drop tube furnace (DTF). *Revista de Engenharia Térmica*, v. 14, n. 2, p. 9, 2015.



DA ROCHA, Guilherme Gallo Neves. Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade. 2005.

DA SILVA ROCHA, T., Dias, D.P., França, F.C.C., De Salles Guerra, R.R., De Oliveira, L.R.D. C., 2018. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>). *Constr. Build. Mater.* 178, 453–461.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained. United States Patent 5.342.595, 30 August 1994.

DEMISSEW, Abebe; FUFA, Fekadu; ASSEFA, Sintayehu. Partial replacement of cement by coffee husk ash for C-25 concrete production. *Journal of Civil Engineering, Science and Technology*, v. 10, n. 1, p. 12-21, 2019.

DE WEERDT, Klaartje et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 3, p. 279-291, 2011.

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

DULTRA, E. J. V. Adição de subprodutos da cinza da casca de café (*Coffea canephora*) em massa cerâmica para porcelanato. 2013. 135 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, C. G.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

EMMA, Addisu Frinjo; ALANGAR, Sathyabhama; YADAV, Ajay Kumar. Extraction and characterization of coffee husk biodiesel and investigation of its effect on performance, combustion, and emission characteristics in a diesel engine. *Energy Conversion and Management*: X, v. 14, p. 100214, 2022.

FELIZARDO, Vanderlei et al. Desenvolvimento de geopolímeros de baixa condutividade térmica. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, p. 429-436, 2016.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1204-1209, 2005.

FERREIRA, Saulo Rocha et al. Effect of microcrystalline cellulose on geopolymer and Portland cement pastes mechanical performance. *Construction and Building Materials*, v. 288, p. 123053, 2021.

FRANCO DE CARVALHO, José Maria et al. Low environmental impact cement produced entirely from industrial and mining waste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, n. 2, p. 04018391, 2019.

GHOLAMPOUR, Aliakbar et al. Mechanical and durability properties of natural fiber-reinforced geopolymers containing lead smelter slag and waste glass sand. *Construction and Building Materials*, v. 352, p. 129043, 2022.

GIOMO, Gerson Silva. Informações eletrônicas. In: Instituto Agrônômico De Campinas, 2006, Campinas. Anais [...]. Campinas, 2006.

GONÇALVES, Bárbara Maria Mateus et al. Surface treatments of coffee husk fiber waste for effective incorporation into polymer biocomposites. *Polymers*, v. 13, n. 19, p. 3428, 2021.

HOSSAIN, Sk S.; ROY, P. K.; BAE, Chang-Jun. Utilization of waste rice husk ash for sustainable geopolymer: A review. *Construction and Building Materials*, v. 310, p. 125218, 2021.

HUANG, Yuantian et al. Study on untreated and alkali treated rice straw reinforced geopolymer composites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 262, p. 124304, 2021.

KARTHIK, S.; RAO, P. Ram Mohan; AWOYERA, P. O. Strength properties of bamboo and steel reinforced concrete containing manufactured sand and mineral admixtures. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, v. 29, n. 4, p. 400-406, 2017.

KAZE, R. C. et al. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. *Applied Clay Science*, v. 138, p. 48-62, 2017.

KLAARTJE, De Weerd. Geopolymers – State of the art. En: Consortium Concrete Innovation Centre, 2011.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007.

KONNEH, Morris et al. Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. *Heliyon*, v. 7, n. 11, p. e08458, 2021.

KUA, Teck-Ang et al. Stiffness and deformation properties of spent coffee grounds based geopolymers. *Construction and Building Materials*, v. 138, p. 79-87, 2017.

LEMOUGNA, P., MacKenzie, K., Jameson, G., Rahier, H., Chinje Melo, U., 2013. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy study. *Journal of Materials Science*, Volume 48, pp. 5280-5286.

LI, C. ; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cement and Concrete Research*, vol. 40 ,p.1341–1349, 2010.

LIMA, Felipe Silva; GOMES, Thiago Costa Ferreira; DE MORAES, João Claudio Bassan. Novel one-part alkali-activated binder produced with coffee husk ash. *Materials Letters*, v. 313, p. 131733, 2022.

LIMA, Mariana de Jesus. Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. 2018.

LINS, LUCIANA NASCIMENTO. Estudo da aplicação da casca de café na indústria da construção. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense.

MACEDO, C. F.; TAVARES, L. H. S. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações. *Botânica Instituto de Pesca*, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 149-163, 2010.

MATALKAH, Faris et al. Characterization of alkali-activated nonwood biomass ash-based geopolymer concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 4, p. 04016270, 2017.

MBOKOU, Serge Foukmeniok et al. Electroanalytical Performance of a Carbon Paste Electrode Modified by Coffee Husks for the Quantification of Acetaminophen in Quality Control of Commercialized Pharmaceutical Tablets. *International Journal of Electrochemistry*, [S. l.], 2016.

MEDINA, Engler Apaza. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. São Paulo, 2011.

MEHTA, B. R. et al. High energy heavy ion induced changes in the photoluminescence and chemical composition of porous silicon. *Thin Solid Films*, v. 289, n. 1-2, p. 95-98, 1996.

MOBILI, A., Belli, A., Giosu`e, C., Telesca, A., Marroccoli, M., Tittarelli, F., 2017. Calcium sulfoaluminate, geopolymeric, and cementitious mortars for structural applications. *Environments* 4 (3), 64.

MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. Técnicas Alternativa para Modificação do Caulim. Rio de Janeiro: Cento de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, Vol 8, 50 p., 2003.

NAENUDON, Sakchai et al. Enhancing the properties of fly ash-based geopolymer concrete using recycled aggregate from waste ceramic electrical insulator. *Journal of Building Engineering*, p. 106132, 2023.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, n. 24, p. 7395–7401, 2011.

OBENG, Jacqueline et al. Effect of calcium carbide residue on the sulphate resistance of metakaolin-based geopolymer mortars. *Cleaner Materials*, p. 100177, 2023.

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

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

RASHAD, Alaa M. et al. Valorization of sugar beet waste as a foaming agent for metakaolin geopolymer activated with phosphoric acid. *Construction and Building Materials*, v. 344, p. 128240, 2022.

RISDANARENI, P., Ekaputri, J.J., Al Bakri Abdullah, M.M., 2015. Effect of alkaline activator ratio to mechanical properties of geopolymer concrete with trass as filler. In: *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publ, vol. 754, pp. 406–412.

SCHERB, Sebastian et al. Reactivity of metakaolin in alkaline environment: correlation of results from dissolution experiments with XRD quantifications. *Materials*, v. 13, n. 10, p. 2214, 2020.

SUMAJOUW, Marthin; RANGAN, B. Vijaya. Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: reinforced beams and columns. 2006.

SABOGAL-OTÁLORA, Aura María; PALOMO-HERNÁNDEZ, Luisa Fernanda; PIÑEROS-CASTRO, Yineth. Sugar production from husk coffee using combined pretreatments. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 176, p. 108966, 2022.

SANTA, R.A.A.B. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca et al. Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos. 2016.

SEFFF L., HOTZA D., REPETTE W. L., FERREIRA V. M. E. LABRINCHA J. A. Rheological characterisation of cement pastes with nanosilica, silica fume and superplasticiser. p. 213, 2010.

SILVA, Isabela Magalhães O. da. Estudo de resíduos agroindustriais para utilização como substituto de um modificador de rede vítrea. 2020.

SILVA, Keoma Defáveri do Carmo. A study on geopolymerization of iron ore tailings. 2019.

SOMNA, Rattapon et al. Rice husk ash and fly ash geopolymer hollow block based on NaOH activated. *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, p. e01092, 2022.

TAHWIA, Ahmed M. et al. Properties of ultra-high performance geopolymer concrete incorporating recycled waste glass. *Case Studies in Construction Materials*, v. 17, p. e01393, 2022.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, Jannie SJ; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, n. 1-3, p. 63-73, 2002.

VEIGA, Tais Regina Lima Abreu. Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto. 2016.

WANG, Q., Guo, H., Yu, T., Yuan, P., Deng, L., Zhang, B., 2022. Utilization of Calcium Carbide Residue as Solid Alkali for Preparing Fly Ash-Based Geopolymers: Dependence of Compressive Strength and Microstructure on Calcium Carbide Residue, Water Content and Curing Temperature. *Materials* 15 (3), 973.

WANG, Hongling; LI, Haihong; YAN, Fengyuan. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 268, n. 1-3, p. 1-6, 2005.

YADAV, Ankur Laxman et al. Synthesis and characterization of geopolymer from metakaolin and sugarcane bagasse ash. *Construction and Building Materials*, v. 258, p. 119231, 2020.

ZHANG, Lianyang; AHMARI, Saeed; ZHANG, Jinhong. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 9, p. 3773-3781, 2012.

ZHU, Xingyi et al. Recycling and utilization assessment of steel slag in metakaolin based geopolymer from steel slag by-product to green geopolymer. *Construction and Building Materials*, v. 305, p. 124654, 2021.