

Comportamento no estado fresco e no estado endurecido de argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante curadas em temperatura ambiente

Behavior in the fresh state and in the hardened state of alkali-activated fly ash-based mortars cured at ambient temperature

Lucas Pereira Lima¹, Daniel Gomes Diógenes^{1,3}, Eduardo Bezerra Cabral³,
Ricardo Emílio F.Q. Nogueira², Heloína Nogueira da Costa^{1,2}

¹Universidade Federal do Ceará, Campus Crateús. BR 226, 63700-000, Crateús, Ceará, Brasil.

²Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Av. Mister Hall, s/n Pici, 60455-670, Fortaleza, Ceará, Brasil.

³Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-graduação Engenharia Civil: Estruturas e Construção Civil. Av. Mister Hall, s/n Pici, 60455-670, Fortaleza, Ceará, Brasil.

e-mail: lukkaslim11@gmail.com, danielgdiogenes@gmail.com, heloína@crateus.ufc.br, eduardo.cabral@ufc.br, emílio@ufc.br

RESUMO

A aplicação de materiais álcali-ativados em obras de engenharia ainda é limitada, principalmente, porque alguns precursores necessitam de cura térmica para que ocorra a ativação alcalina. Nessa perspectiva, o objetivo desta pesquisa é avaliar o comportamento no estado fresco e no estado endurecido de argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante, curadas em temperatura ambiente. Para a produção das argamassas, utilizou-se um ativador alcalino composto de silicato e hidróxido de sódio, variou-se a relação entre solução ativadora e precursor (s/p) em 0,45, 0,55 e 0,65. Os produtos da reação de álcali-ativação foram identificados por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análises térmicas. No estado fresco foram executados os ensaios *Flow Table* e *Squeeze Flow* e no estado endurecido foram realizados ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão. Os resultados indicam a formação do gel N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado) como principal produto de reação. A trabalhabilidade e a resistência mecânica das argamassas álcali-ativadas foram influenciadas pela quantidade de solução alcalina e água adicional. Os resultados foram satisfatórios, registrou-se resistências à tração entre 5,4 MPa e 11,1 MPa e resistências à compressão entre 11,1 MPa e 33,3 MPa, aos 28 dias.

Palavras-chave: álcali ativação; resíduos; construção civil.

ABSTRACT

Knowledge and technology in alkali-activated materials has grown in recent years. However, the application in engineering works is still limited, mainly because some precursors require thermal curing for alkaline activation to occur. In this perspective, the objective of this research is to evaluate the behavior in the fresh state and in the hardened state of alkali-activated mortars based on fly ash, cured at ambient temperature. For the production of mortars, an alkaline activator composed of silicate and sodium hydroxide was used, the ratio between activator solution and precursor (s/p) was varied in 0.45, 0.55 and 0.65. Additionally, a conventional mortar was produced for comparison. The products of the alkali-activation reaction were identified by infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis. In the fresh state, the Flow Table and Squeeze Flow tests were carried out and in the hardened state, tests of compressive strength and tensile strength in bending were carried out. The results indicate the formation of N-A-S-H gel (hydrated sodium aluminum silicate) as the main reaction product. The workability and mechanical strength of alkali-activated mortars were influenced by the amount of alkaline solution and additional water. The results were satisfactory, with tensile strengths between 5.4 MPa and 11.1 MPa and compressive strengths between 11.1 MPa and 33.3 MPa, at 28 days. These values increased as the s/p ratio increased and the additional water decreased. The conventional mortar presented flexural tensile strength

of 3.3 MPa and compressive strength of 18.5 MPa. Therefore, alkali-activated mortars based on fly ash have characteristics and properties that enable their application in loco in civil construction.

Keywords: alkali activation; waste; construction.

1. INTRODUÇÃO

Aglomerantes alternativos ao cimento Portland são vistos como oportunidade de amenizar o impacto ambiental causado pela indústria da construção civil. Somente a indústria cimenteira responde por mais de 5% das emissões de CO₂ na atmosfera, além do alto consumo de recursos naturais. Em suma, são necessárias em torno de três toneladas de matéria-prima para produzir duas toneladas de aglomerante [1–2].

Os ligantes álcali-ativados são considerados materiais promissores no quesito sustentabilidade. São gerados a partir de diferentes tipos de precursores ricos em aluminossilicatos, oriundos de fontes diversas, disponíveis em todo o mundo, incluindo resíduos industriais. Isso os torna materiais versáteis e adaptáveis localmente [3]. Dentro dessa categoria, os mais conhecidos são os geopolímeros, também definidos como sistemas ativados por álcalis com baixo teor de cálcio [4] ou como polímeros inorgânicos semelhantes à cerâmica produzidos em baixa temperatura, geralmente abaixo de 100 °C [5].

Dependendo da matéria-prima e do processamento empregado, podem exibir uma grande variedade de propriedades, como alta resistência à compressão, rápido ou lento tempo de pega, baixa retração, entre outros [6]. Portanto, as mais variadas fontes de aluminossilicatos são investigadas com o objetivo de produzir compósitos cimentícios mais sustentáveis [7–10]. Um resíduo com crescente utilização é a cinza volante, produzida durante a queima do carvão mineral em usinas geradoras de eletricidade. Estima-se uma geração mundial anual de 1,2 bilhão de produtos da queima do carvão, dos quais mais de 85% são de cinza volante [11]. Grande parcela é consumida como adição suplementar ao cimento Portland, no entanto, ainda há muito resíduo não utilizado, portanto, disponível para a produção de ligantes álcali-ativados.

O desempenho de cimentos álcali-ativados à base de cinzas volantes é relatado em pesquisas diversas [12–13]. No entanto, é comum a utilização de cura térmica nas primeiras idades, devido ser uma fonte com baixo teor de cálcio [14]. Isso é necessário para acelerar a reação química e otimizar o desenvolvimento da resistência mecânica. Todavia, em aplicações *in loco*, como argamassas para contrapiso, revestimentos ou reparos, a cura térmica é inviabilizada. Neste caso, a saída é recorrer às adições suplementares de fontes de cálcio, como escória de alto forno e cimento Portland [15].

Os estudos sobre comportamento de compósitos à base de cinza volante com baixo teor de cálcio em temperatura ambiente ainda são limitados [16–19]. Vale salientar que tal comportamento pode variar conforme as características da cinza, que além da composição química, deve-se considerar a finura e a presença de fases vítreas. As quais variam conforme a fonte do carvão, a planta industrial, entre outros fatores [7]. Portanto, é importante investigar o comportamento desses materiais submetidos à cura ambiente, esse fato ganha maior relevância para o reaproveitamento de subprodutos locais. Nesse contexto, surge a necessidade de investigar compósitos produzidos com as cinzas volantes produzidas na Região Metropolitana de Fortaleza-RMF, cuja disponibilidade alcança 60% do total produzido [20].

Portanto, o propósito desse trabalho é avaliar o comportamento no estado fresco e no estado endurecido de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas, sem uso de agentes de cura ou material aditivo, curadas em temperatura ambiente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A cinza volante empregada é oriunda da Usina Termoelétrica do Pecém, Ceará-Brasil. A sua composição química e as características de tamanho de partícula e massa específica estão na Tabela 1.

A cinza volante em estudo é classificada como Classe F, segundo a ASMT C618:2018, visto que o teor de óxido de ferro somado aos óxidos de silício e de alumínio (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) igual a 80,93% e o

Tabela 1: Características químicas e físicas da cinza volante.

CINZA	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	SO ₃ (%)	M.E (g/cm ³)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _{MÉDIO} (µm)
Volante	41,5	14,5	9,5	24,9	4,5	0,2	0,3	2,2	1,6	7,3	30,5	13,1

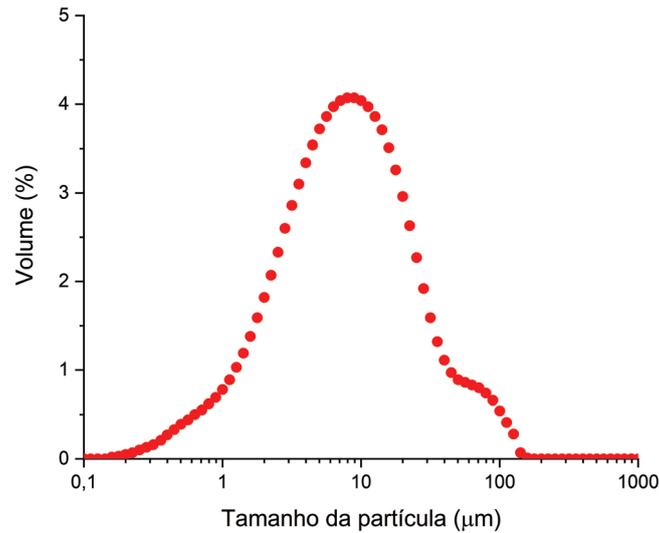


Figura 1: Distribuição granulométrica das partículas de cinza volante.

conteúdo de óxido de cálcio é inferior a 18%. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é igual a 2,86, esse valor está próximo aos valores apresentados pelas cinzas volantes empregadas em projetos de mistura de compósitos álcali-ativados [13, 21–23]. O tamanho médio da partícula é 13,1 μm , evidenciando a finura das partículas, como pode ser visualizado na distribuição granulométrica da Figura 1.

Para a preparação da solução ativadora foram utilizados silicato de sódio líquido comercial, com módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) igual a 2,17 e solução de hidróxido de sódio, com concentração molar de 11,8 mol/L, preparado com água destilada com 24 horas de antecedência.

O agregado miúdo empregado foi areia natural com dimensão máxima das partículas de 2,36 mm, módulo de finura de 1,92, material pulverulento igual a 2,36% e massa específica igual a 2,6 g/cm^3 . Por fim, o cimento Portland foi utilizado para produzir a argamassa de referência. Conforme a ABNT NBR 16697:2018, classifica-se como cimento composto com adição pozolânica (CP II Z – 32), com área de superfície específica de 3871 cm^2/g e massa específica de 2,76 g/cm^3 .

2.2. Métodos

As argamassas foram produzidas mantendo fixa a proporção entre silicato de sódio e hidróxido de sódio em 1:1. A relação entre solução ativadora e precursor (s/p) foi variada em 0,65, 0,55 e 0,45, baseado nos trabalhos de Naghizadeh e Eklou [9] e Junaid et al. [21]. A proporção dos componentes da argamassa foi fixada em 1:3:0,48 (cimento: agregado miúdo: água). No entanto, o total de sólidos da solução ativadora varia de acordo com a relação s/p, por esta razão foi realizado o ajuste de água para garantir a relação água total/ cimento ou precursor (a/c) de 0,48. Os percentuais adicionados estão na Tabela 2.

A mistura foi realizada em argamassadeira planetária, conforme a ABNT 7215 [24]. Depois disso, foram realizados os ensaios de consistência e plasticidade (Figura 2a), pelo método *Flow Table* [25] e a caracterização reológica pelo método *Squeeze Flow* [26] em Máquina Universal de Ensaio EMIC DL, com capacidade de 300 kN nas velocidades de deslocamento 0,1 mm/s e 3 mm/s até atingir a carga de 1kN (Figura 2b).

Na sequência, os corpos de prova prismáticos foram moldados nas dimensões 40 mm \times 40 mm \times 160 mm e curados em temperatura ambiente. Os ensaios de resistência à flexão e à compressão foram realizados em três

Tabela 2: Composições das argamassas.

MISTURAS	A1	A2	A3	AR
Solução/ligante (s/p)	0,45	0,55	0,65	0%
Água adicional	45,29%	33,31%	20,98%	100%
Cinza volante	100%	100%	100%	0%
Cimento Portland	0%	0%	0%	100%

Legenda: A1 – Argamassa álcali-ativada 1; A2 – Argamassa álcali-ativada 2; A3 – Argamassa álcali-ativada 3; AR – Argamassa de cimento Portland.

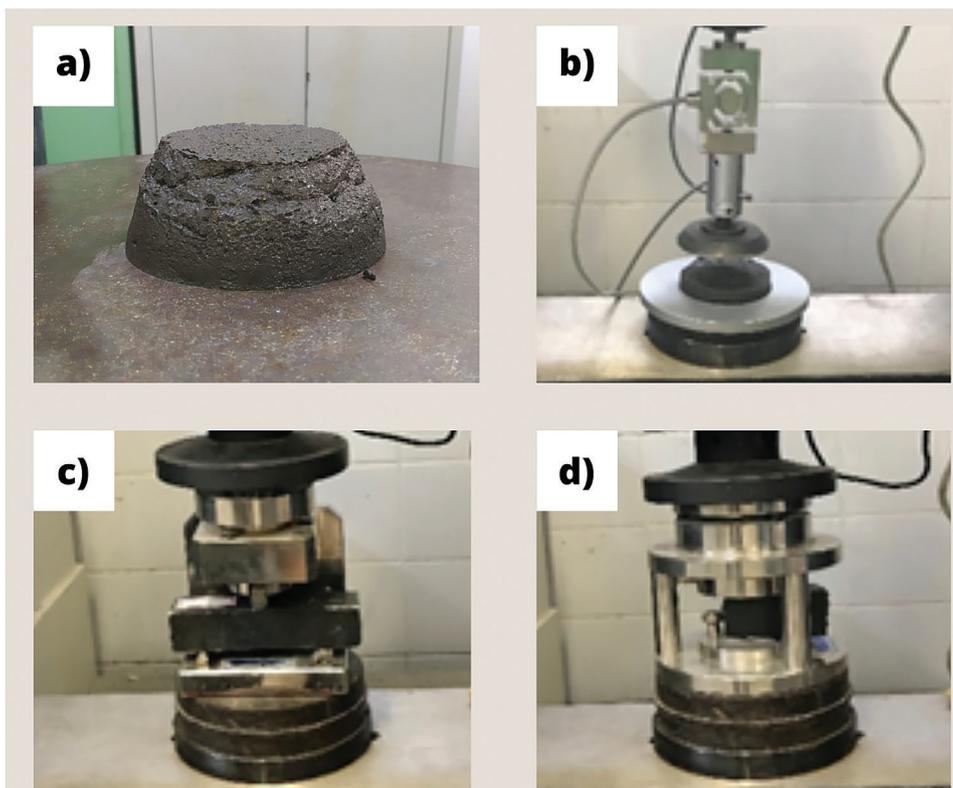


Figura 2: Ensaios realizados na argamassa: a) *Flow Table*; b) *Squeeze Flow*; c) resistência à flexão; d) compressão.

exemplares nas idades de 7 e 28 dias [27], na Máquina Universal de Ensaios EMIC DL com velocidade de aplicação de carga de 500 N/s (Figuras 2d e 2e).

Aos 28 dias, também, foram executados os ensaios de absorção de água, índice de vazios e massa específica [28]. Também nesta idade, as amostras foram preparadas para as análises subsequentes. Neste procedimento, os fragmentos resultantes do ensaio de compressão foram reduzidos até a forma de pó, em seguida, submetidos ao procedimento de interrupção da reação química, por meio de imersão em acetona por 2 horas e secagem a 50°C por 24 horas [29].

Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar grupos funcionais pertinentes aos produtos da reação da geopolimerização. Para isto, a quantidade de 1 mg da amostra foi misturada a 100 mg de KBr (brometo de potássio) e a análise espectral realizada na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300. Complementarmente, a Termogravimetria (TG) e a Calorimetria de Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para identificar os processos de transição e os padrões de decomposição dos produtos de reação. Nesta análise foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 449F3, modelo STA449F3A-1067-M com temperatura variando de 0°C a 900°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com atmosfera de nitrogênio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Comportamento no estado fresco

No estado fresco dos compósitos cimentícios, a trabalhabilidade é uma propriedade importante para a aplicação em obras de engenharia. Como pode ser visto na Figura 3, a melhor trabalhabilidade das argamassas álcali-ativadas é evidenciada pelo ensaio *Flow Table*, que determina o diâmetro médio de espalhamento das argamassas. A argamassa AR, composta com cimento Portland, registrou 96,7 mm, enquanto as argamassas álcali-ativadas apresentaram valores entre 213,3 mm e 218,3 mm. Além disso, é possível visualizar, qualitativamente, melhores aspectos de coesão e homogeneidade das argamassas A1, A2 e A3 nas imagens do ensaio na Figura 3.

O melhor desempenho das argamassas à base de cinza volante álcali-ativada é atribuído à característica dispersante do silicato de sódio [30], associado à maior finura da cinza volante, uma vez que a relação água/cimento ou precursor (a/c) foi mantida constante. As razões entre líquido e precursor sólido (a/c e s/p) são

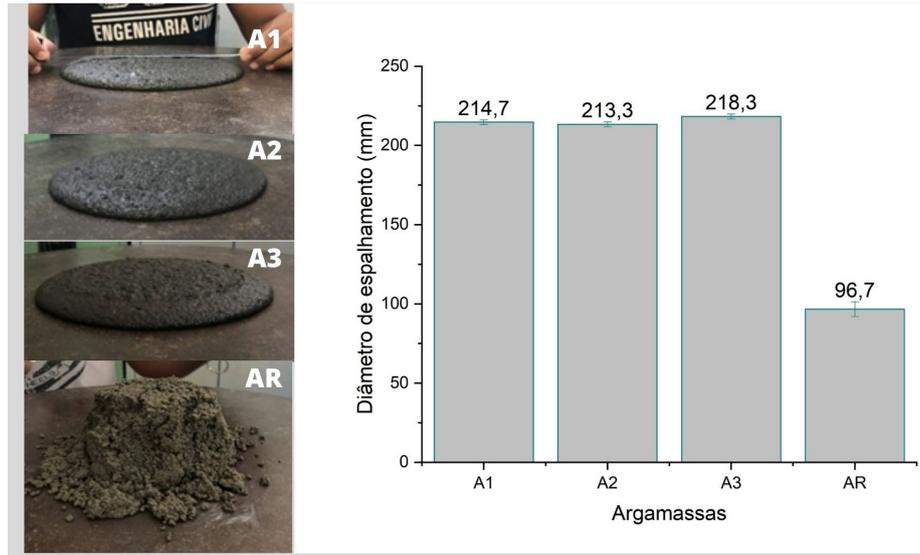


Figura 3: Diâmetro médio de espalhamento no ensaio no Flow Table.

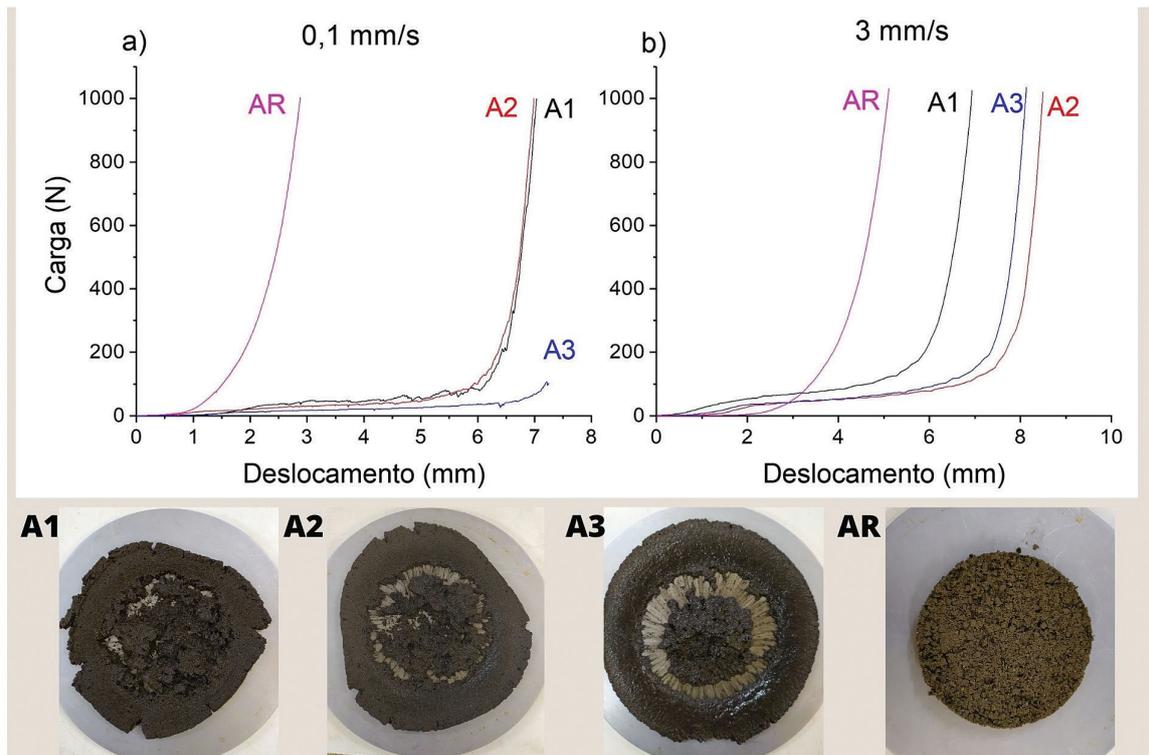


Figura 4: Curvas de carga vs deslocamento e amostras de ensaio.

apontadas como os principais parâmetros influentes na trabalhabilidade [31]. Geralmente, é observada uma melhora nesse aspecto quando é maior a quantidade de líquido [32]. Entretanto, nas argamassas álcali-ativadas, a relação s/p aumenta de 0,45 para 0,65, resultando em um aumento de apenas 5 mm no diâmetro. Isto está relacionado ao maior conteúdo de sólidos presente na mistura, quando se aumenta a razão s/p, consequentemente, diminuindo a água total. Além disso, a alta viscosidade da solução de silicato de sódio pode contribuir para este resultado [18].

Durante a aplicação das argamassas, mudanças de geometria e variação nas taxas de solicação podem ocorrer. Por esta razão, o ensaio Squeeze Flow, mostrado na Figura 4, permite observar a magnitude das deformações variando a taxa de solicação. O comportamento da curva carga vs. deslocamento das argamassas

A2 e A1 na velocidade de aplicação de carga de 0,1 mm/s (Figura 4a) e nas curvas de A2 e A3 na velocidade de 3 mm/s (Figura 4b) são similares. Contudo, a argamassa AR apresenta menor capacidade de deformação em ambas as velocidades de ensaio. Enquanto, A1 deforma menos na velocidade 3 mm/s.

As curvas carga vs. deslocamento apresentam três estágios característicos [33]. No primeiro, ocorre uma pequena deformação elástica, quase imperceptível nas curvas da argamassa AR, enquanto nas argamassas álcali-ativadas é possível visualizá-la entre 2 mm e 4 mm na Figura 4a, e entre 1 mm e 3 mm na Figura 4b. No segundo, ocorre uma deformação plástica, o material sofre grandes deformações sem aumento significativo das forças. Também não é possível identificá-lo na argamassa AR, no entanto, nas argamassas A1 e A2, na Figura 4a, é perceptível entre 4 mm e 5 mm. Na Figura 4b, ocorre entre 3 mm e 6 mm na argamassa A1 e entre 3mm e 7 mm para as argamassas A2 e A3.

No terceiro estágio, ocorre o enrijecimento por deformação. Nos gráficos da Figura 3, inicia-se no intervalo de carga de 100N a 200N, percebe-se o aumento da carga de forma expressiva sem aumento no deslocamento. Isso ocorre devido ao espalhamento do material pelo disco (base do ensaio), dificultando a movimentação das partículas, por causa do atrito dos grãos de areia entre a prensa e o disco, formando uma estrutura quase estável. Na Figura 4 é possível visualizar as características das amostras após o ensaio realizado com velocidade de 3 mm/s. Nota-se o maior deslocamento nas argamassas álcali-ativadas, enquanto a argamassa AR pouco se desloca. Portanto, em situações práticas, as deformações plásticas das argamassas favorecem a aplicabilidade, aumentando a produtividade e qualidade do serviço.

O comportamento das argamassas álcali-ativadas é favorável à aplicação *in loco*. Em baixas taxas de aplicação de carga, A1 e A2 comportam-se de forma similar. A argamassa A3, como visto na Figura 4a, apresenta maior capacidade de deformação. Contudo, o ensaio foi finalizado automaticamente no início do terceiro estágio: isso ocorre para evitar a pressão diretamente sobre o disco inferior da prensa, quando há grande taxas de deformações. Para esses casos, indica-se adaptar o ensaio para um recipiente confinado, que foi inviável sua execução nessa pesquisa. Por fim, verifica-se que em altas taxas de aplicação de carga, as argamassas A2 e A3 apresentaram melhor comportamento que a argamassa A1.

3.2. Comportamento no estado endurecido

Os dados dos ensaios de resistência à compressão e de resistência à tração na flexão são mostrados na Figura 5.

De modo geral, a argamassa álcali-ativada A3 apresenta resistências superiores às demais, com destaque aos 28 dias, alcançado 33,3 MPa de resistência à compressão e 11,1 MPa de resistência à tração na flexão. Aos 7 dias, as resistências da argamassa A3 e da argamassa AR apresentam valores próximos, com variação máxima de 0,9 MPa em seus valores. Contudo, ao longo do tempo, o ganho de resistência da argamassa A3 é superior à argamassa AR, com variação de 14,8 MPa na resistência à compressão e de 7,8 MPa na resistência à tração na flexão. Nesta última propriedade, observa-se um comportamento atípico na argamassa AR, cujo valor sofreu um leve decréscimo ao longo do tempo. Vale ressaltar que o mecanismo de reação química dos dois compósitos é diferente, o que inviabiliza uma comparação direta [15].

O melhor resultado da argamassa A3, em relação a A1 e A2, está relacionado ao menor percentual de água adicional necessário para atingir a relação a/c 0,48 (Tabela 2), ocasionando a diminuição do volume de poros, aumentando os espaços vazios preenchidos pelos produtos da álcali-ativação [34]. Além disso, A3 possui maior

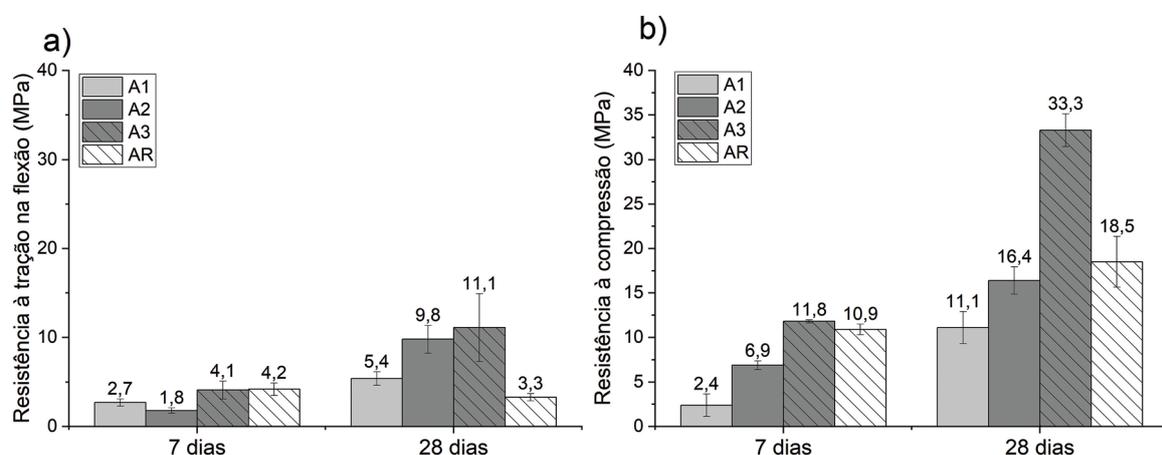


Figura 5: Resistência mecânica: a) tração na flexão; b) compressão.

teor de sólidos, Na₂O e SiO₂, devido à maior quantidade de solução ativadora utilizada. A razão s/p 0,65 propicia uma maior concentração de álcalis e de sílica solúvel, provenientes da solução ativadora, isso resulta numa taxa de reação mais alta e maior resistência mecânica [35–36]. Este comportamento é validado por Junaid *et al.* [21], que observou um aumento de 30% na resistência, alterando a relação s/p de 0,35 para 0,50 e mantendo a relação a/c constante. Além disso, vale destacar que a resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas apresenta grande faixa de variação, geralmente, registrada na literatura entre 7 MPa e 60 MPa [37–38]. Essa propriedade sofre influência de vários fatores, entre eles, o tipo de precursor e de ativador, além dos parâmetros de dosagem.

O comportamento da argamassa A3 também é destacado nas propriedades físicas vistas na Figura 6. Essa mistura apresenta as menores taxas de absorção de água e de índice de vazios, corroborando com seus melhores resultados nos ensaios mecânicos.

Conforme a Figura 6a, a absorção de água das argamassas A1, A2 e A3, quando comparadas à AR, apresentam uma redução de 27,68%, 35,40% e 41,62%, respectivamente. Os índices de vazios decaíram 24,28%, 30,98% e 36,6%, respectivamente. A absorção de água e o volume de vazios das argamassas álcali-ativadas aumentam na medida que a relação s/p diminui, isto ocorre porque a quantidade de água adicional aumenta. Portanto, esses dois parâmetros físicos são função da relação a/c, como é reportado na literatura [39].

O aumento do teor de água adicional permite que uma maior quantidade de água livre evapore durante a cura, propiciando maior porosidade capilar e conseqüente absorção de água [40]. Também, associado à porosidade da matriz, o fenômeno da eflorescência é comumente relatado nas misturas álcali-ativadas [41]. A Figura 7 mostra a presença de manchas brancas nas faces superiores dos corpos de prova aos 28 dias.

As faces das argamassas A1 e A2, qualitativamente, possuem maior área coberta por manchas brancas, características da eflorescência. Isso está relacionado aos maiores conteúdos de vazios presentes nessas amostras. Assim como na absorção de água, a porosidade capilar contribui diretamente na migração de álcalis livres para a superfície do corpo de prova [42]. Esses álcalis são lixiviados e reagem com CO₂, e a estrutura porosa possibilita que sejam transportados [41].

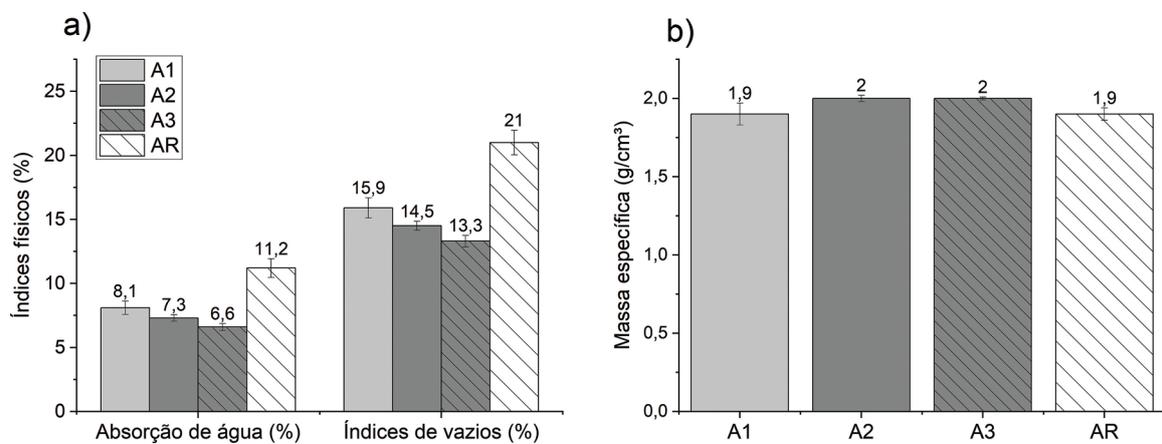


Figura 6: Propriedades físicas das argamassas: a) absorção de água e índices de vazios; b) massa específica.



Figura 7: Presença de eflorescência nos corpos de prova aos 28 dias.

Finalmente, na Figura 6b é visto que a massa específica das argamassas está entre 1,9 g/cm e 2,0 g/cm³, esses valores podem ser atribuídos ao uso do mesmo agregado na mesma proporção em todas as misturas [43–44], portanto, o efeito do tipo de ligante e da solução ativadora não é expressivo.

Em termos gerais, as argamassas álcali-ativadas apresentam propriedades macroestruturais semelhantes às argamassas de cimento Portland [45]. A trabalhabilidade obtida mostra-se adequada para aplicação na construção civil, além disso, as resistências mecânicas apresentam valores próximos ou superiores às argamassas convencionais. Vale salientar que as argamassas álcali-ativadas podem ser consideradas materiais ambientalmente amigáveis, visto que têm subprodutos industriais como matéria-prima principal [46]. Por esta razão, também podem ser consideradas como uma alternativa sustentável para uso na construção civil e contribuir para o desenvolvimento da economia circular, que visa tornar subprodutos e resíduos em matéria-prima de valor agregado, sendo incluído em um novo ciclo produtivo.

3.3. Análises química e térmica

Os produtos de reação da álcali-ativação influenciam diretamente as propriedades físicas e mecânicas do compósito. Principalmente, o gel N-A-S-H, que pode ser identificado nos espectros obtidos na espectroscopia de infravermelho (FTIR) apresentados na Figura 8.

A banda principal 1023 cm⁻¹ nas argamassas álcali-ativadas (Figura 8a) está associada a vibrações de alongamento simétrico de Si-O ou Al-O no gel N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado). A maior intensidade do pico em A1 e A2 indica rede mais desordenada da fase de aluminossilicato [47–48]. As bandas de absorção relacionadas às vibrações de alongamento Si-O ou Si-Al são geralmente identificadas entre 996 cm⁻¹ e 1085 cm⁻¹. Esses valores se movem para números de onda mais baixos à medida que o grau de substituição de silício por alumínio aumenta [47; 49], que é uma consequência da menor força de ligação da banda Al-O, além dessa ligação ser mais longa que a ligação Si-O [50]. No caso das argamassas A1, A2 e A3 não há deslocamento da banda, uma vez que não há alterações significativas na relação Si/Al das misturas. O pico correspondente a 778 cm⁻¹ está relacionado à vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O-Si [51], indicando a presença de quartzo, oriunda da areia natural.

A banda de absorção em 455 cm⁻¹ está relacionada às vibrações de dobramento de Si-O em tetraedros de SiO₄ [47]. A banda de absorção em 1486 cm⁻¹ (Figura 8a) indica a presença de carbonatação relacionada à vibração de alongamento antissimétrico do CO₃ [52]. As bandas em 1439 cm⁻¹ e outra menor em 874 cm⁻¹ (Figura 8b) relacionadas ao alongamento antissimétrico e ao dobramento do CO₃ são vistas somente na argamassa AR.

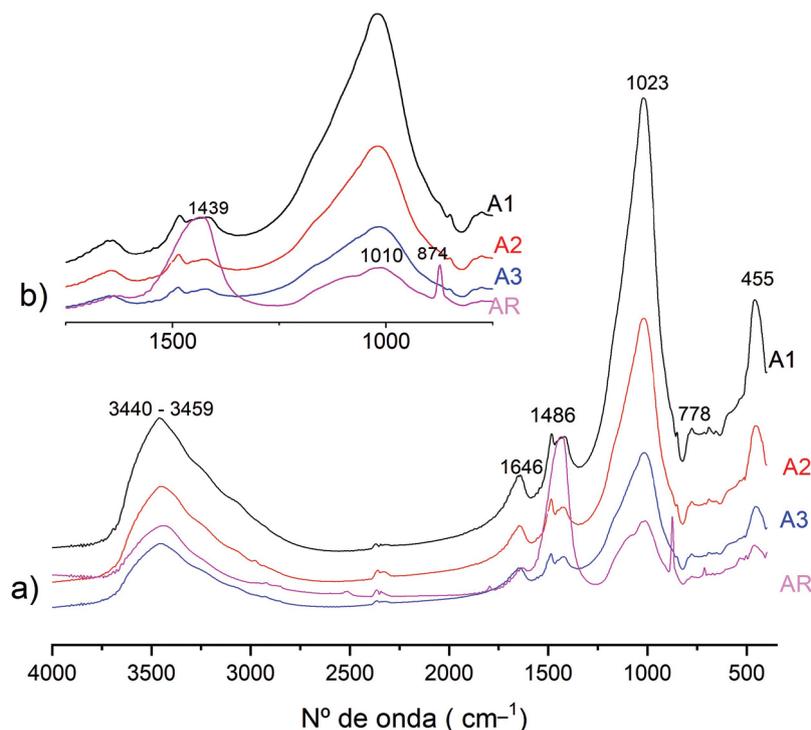


Figura 8: Espectros de absorção de radiação infravermelho: a) picos das argamassas álcali-ativadas; b) picos da argamassa AR.

Essas bandas são observadas perto de 1450 cm^{-1} e 870 cm^{-1} em espectros de cimento Portland e escórias ativadas, ricas em cálcio [47]. O C-S-H (silicato de cálcio hidratado), componente dos cimentos Portland, também está presente na região entre 930 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} [53]. Na argamassa AR é possível identificar a banda correspondente ao C-S-H em 1010 cm^{-1} (Figura 8b), a menor intensidade dessa banda é devido à estrutura mais ordenada do C-S-H.

As bandas $3440\text{ cm}^{-1} - 3459\text{ cm}^{-1}$ e 1646 cm^{-1} (Figura 8a) estão relacionadas ao alongamento do grupo O – H e vibrações de dobramento da água molecular, respectivamente [52], estão presentes em todas as argamassas. Entretanto, a maior intensidade dos picos nas argamassas A1 e A2 significa maior incorporação de água molecular [8], efeito da maior quantidade de água suplementar adicionada a essas misturas.

As variações de massa e de energia obtidas nas análises térmicas podem ser visualizadas nas curvas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) das argamassas na Figura 9.

A perda de massa mais acentuada da argamassa A1 (6,18%) ocorre até aproximadamente 300°C , conforme a curva de TGA (Figura 9a), enquanto nas argamassas A2 (Figura 9b) e A3 (Figura 9c), as perdas de massa de 8,3% e 9,4%, respectivamente, ocorrem até aproximadamente 200°C . Nessa faixa de temperatura, dois picos endotérmicos são identificados na curva DSC. O primeiro, que aparece entre 96°C e 97°C , corresponde à evaporação da água livre. O segundo pico, que está entre 180°C e 182°C , é referente à perda de água estrutural ligada ao produto de reação das argamassas álcali-ativadas, gel N-A-S-H [17]. Indiretamente, a perda de água estrutural dá uma estimativa da presença de produto da reação: quanto maior a perda de massa, mais produtos de reação foram formados [29]. Desse modo, a argamassa A3 apresentou maior perda de massa na faixa de temperatura relacionada a desidratação de gel de aluminossilicato, isso reforça os dados observados nas análises de resistência mecânica e de FTIR.

Na argamassa AR, a maior perda de massa (11,5%) está na faixa de temperatura de 600°C a 800°C na curva de TG (Figura 9d). Um pico endotérmico correspondente é identificado em $764,1^{\circ}\text{C}$, que representa a descarbonatação da calcita (CaCO_3) [54]. O pico endotérmico em $387,4^{\circ}\text{C}$ corresponde à desidroxilação da Portlandita $-\text{Ca}(\text{OH})_2$, geralmente observada próxima a 400°C [55]. Conforme visto na Figura 8, esses picos estão presentes somente nessa argamassa AR, devido à maior presença de óxido de cálcio no cimento Portland.

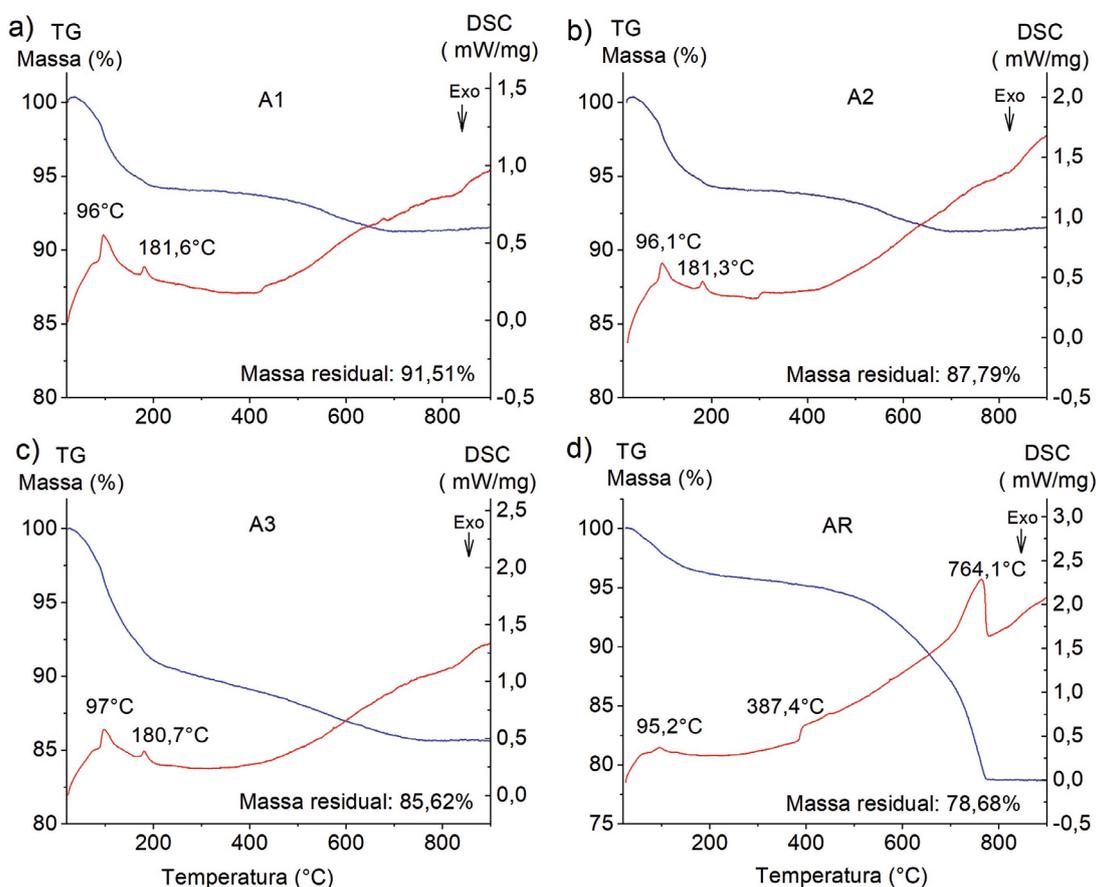


Figura 9: Análises térmicas: a) argamassa A1; b) argamassa A2; c) argamassa A3; d) argamassa AR.

As análises reforçam o melhor resultado da argamassa A3, associada à formação de gel N-A-S-H. Essa perspectiva é fundamentada na menor intensidade do pico da banda de absorção relacionada ao gel N-A-S-H no espectro de FTIR, assim como, na maior perda de massa vista na região do pico endotérmico referente ao mesmo gel nas análises térmicas.

4. CONCLUSÃO

O comportamento no estado fresco e no estado endurecido de argamassas álcali-ativadas e uma argamassa convencional, curadas em temperatura ambiente, foi avaliado nesse estudo. As principais contribuições são sumarizadas a seguir:

As argamassas álcali-ativadas demonstraram maior trabalhabilidade que a argamassa convencional, conforme os parâmetros definidos no estudo. Esse comportamento está relacionado com a natureza dispersante do silicato de sódio presente na solução ativadora, assim, quanto maior a disponibilidade de solução alcalina na mistura, mais trabalháveis eram as argamassas. Portanto, o comportamento reológico das argamassas álcali-ativadas se mostrou favorável à aplicação em obras;

As propriedades no estado endurecido, como a resistência mecânica e os índices físicos das argamassas álcali-ativadas foram influenciadas pela quantidade de água adicional, visto que, quanto menor a água adicionada maior a resistência obtida, em função da maior disponibilidade de álcalis e de sílica solúvel da solução alcalina. Devido à natureza das reações químicas das argamassas álcali-ativadas e da argamassa convencional, uma comparação direta é impossibilitada. Por fim, a argamassa A3 apresentou os melhores resultados alcançando resistência à tração na flexão igual a 11,1 MPa e resistência à compressão igual a 33,8 MPa, aos 28 dias;

As análises de FTIR e TGA/DSC indicam a formação do gel N-A-S-H, principal produto da álcali-ativação. A menor intensidade do pico na FTIR, assim, como a maior perda de massa na curva de TGA na região do pico endotérmico relacionado ao gel indicam que a argamassa A3 teve maior formação de produto de reação. Isso corrobora com os resultados das propriedades físicas e mecânicas, justificando o seu melhor desempenho.

O comportamento das argamassas álcali-ativadas satisfaz as necessidades de manuseio no estado fresco, assim como apresenta bons resultados no estado endurecido. Em suma, a cura em temperatura ambiente é viável para aplicações *in loco* de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC), Laboratório de Materiais Avançados, Laboratório de Química de Ligantes, Laboratório de Raios-X, Laboratório de Caracterização de Materiais, Laboratório de Cerâmicas e Laboratório de Solos, pertencentes à Universidade Federal do Ceará e ao Laboratório da Fábrica de Cimento Apodi. Por fim, agradecem à CAPES.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ALY, A.M., EL-FEKY, M.S., KOHAIL, M., *et al.*, “Performance of geopolymer concrete containing recycled rubber”, *Construction and Building Materials*, v. 207, pp. 136–144, 2019.
- [2] MOHAMED, O.A., “A review of durability and strength characteristics of alkali-activated slag concrete”, *Materials (Rio J.)*, v. 12, n. 8, 1198, 2019.
- [3] PROVIS, J.L., “Alkali-activated materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 114, pp. 40–48, 2018.
- [4] PROVIS, J.L., VAN DAVENTER, J.S.J., *Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM. Nova York: Springer, 2014.
- [5] DAVIDOVITS, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*. 5 ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020.
- [6] DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J.L., *et al.*, “Geopolymer technology: The current state of the art”, *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [7] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, v. 82, n. 18, pp. 2259–2265, 2003.
- [8] KUMAR, S., KUMAR, R., “Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer”, *Ceramics International*, v. 37, n. 2, pp. 533–541, 2011.
- [9] NAGHIZADEH, A., EKOLU, S.O., “Method for comprehensive mix design of fly ash geopolymer mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 202, pp. 704–717, 2019.
- [10] RYU, G.S., LEE, Y.B., KOH, K.T., *et al.*, “The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators”, *Construction and Building Materials*, v. 47, pp. 409–418, 2013.

- [11] HARRIS, D., HEIDRICH, C., FEUERBORN, J., “Global aspects on coal combustion products”, *Coaltrans*, 2019. <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products>
- [12] GUO, X., SHI, H., DICK, W.A., “Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer”, *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 2, pp. 142–147, 2010.
- [13] PAVITHRA, P., REDDY, M.S., DINAKAR, P., *et al.*, “A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash”, *Journal of Cleaner Production*, v. 133, pp. 117–125, 2016.
- [14] ZHANG, P., ZHENG, Y., WANG, K., *et al.*, “A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar”, *Composites Part B: Engineering*, v. 152, pp. 79–95, 2018.
- [15] FAHIM HUSEIEN, G., MIRZA, J., ISMAIL, M., *et al.*, “Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, pp. 54–74, 2017.
- [16] XIE, T., OZBAKKALOGLU, T., “Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature”, *Ceramics International*, v. 41, n. 4, pp. 5945–5958, 2015.
- [17] KHAN, M.Z.N., SHAIKH, F.U.A., HAO, Y., *et al.*, “Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash”, *Construction and Building Materials*, v. 125, pp. 809–820, 2016.
- [18] SOMNA, K., JATURAPITAKKUL, C., KAJITVICHYANUKUL, P., *et al.*, “NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature”, *Fuel*, v. 90, n. 6, pp. 2118–2124, 2011.
- [19] LI, Q., XU, H., LI, F., *et al.*, “Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes”, *Fuel*, v. 97, pp. 366–372, 2012.
- [20] ALCÂNTARA, M.R.G., *Estudo da utilização de cinzas pesadas de termoeletricas para produção de blocos de concreto para pavimentos intertravados*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- [21] JUNAID, M.T., KAYALI, O., KHENNANE, A., *et al.*, “A mix design procedure for low calcium alkali activated fly ash-based concretes”, *Construction and Building Materials*, v. 79, pp. 301–310, 2015.
- [22] PHOO-NGERNKHAM, T., MAEGAWA, A., MISHIMA, N., *et al.*, “Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer” *Construction and Building Materials*, v. 91, pp. 1–8, 2015.
- [23] PILEHVAR, S., CAO, V.D., SZCZOTOK, A.M., *et al.*, “Physical and mechanical properties of fly ash and slag geopolymer concrete containing different types of micro-encapsulated phase change materials”, *Construction and Building Materials*, v. 173, pp. 28–39, 2018.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*. NBR 7215. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência*. NBR 13276. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- [26] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método squeeze-flow*. NBR 15839. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- [27] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão*. NBR 13279. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- [28] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*. NBR 9778. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- [29] NATH, S.K., MAITRA, S., KUMAR, S., “Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers”, *Construction and Building Materials*, v. 111, pp. 758–765, 2016.
- [30] LINK, M., BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P., “Influência da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas”, *Cerâmica Industrial*, v. 18, n. 1, pp. 25–28, 2013.
- [31] GOMAA, E., SARGON, S., KASHOSI, C., *et al.*, “Fresh properties and compressive strength of high calcium alkali activated fly ash mortar”, *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, v. 29, n. 4, pp. 356–364, 2017.
- [32] LEONG, H.Y., ONG, D.E.L., SANJAYAN, J.G., *et al.*, “The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer”, *Construction and Building Materials*, v. 106, pp. 500–511, 2016.

- [33] CARDOSO, F.A., PILEGGI, R.G., JOHN, V.M., *BT/PCC/545: Squeeze-flow aplicado a argamassas de revestimento: Manual de utilização*. Coimbra: Consitra, 2010.
- [34] PROVIS, J.L., VAN DAVENTER, J.S.J., *Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications*. Sawston: Woodhead Publishing, 2008.
- [35] RAVIKUMAR, D., NEITHALATH, N., “Cement & concrete composites effects of activator characteristics on the reaction product formation in slag binders activated using alkali silicate powder and NaOH”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 7, pp. 809–818, 2012.
- [36] YADOLLAHI, M.M., BENLI, A., DEMIRBOG, R., “The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites”, *Construction and Building Materials*, v. 94, pp. 767–774, 2015.
- [37] GOMAA, E., SARGON, S., KASHOSI, C., *et al.*, “Fresh properties and compressive strength of high calcium alkali activated fly ash mortar”, *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, v. 29, n. 4, pp. 356–364, 2017.
- [38] TEMUJIN, J., VAN RIESSEN, A., MACKENZIE, K.J.D., “Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 10, pp. 1906–1910, 2010.
- [39] ABDOLLAHNEJAD, Z., PACHECO-TORGAL, F., FÉLIX, T., *et al.*, “Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam”, *Construction and Building Materials*, v. 80, pp. 18–30, 2015.
- [40] IZQUIERDO, M., QUEROL, X., PHILLIPART, C., *et al.*, “The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1–3, pp. 623–628, 2010.
- [41] LONGHI, M.A., ZHANG, Z., RODRIGUEZ, E.D., *et al.*, “Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures: a critical analysis”, *Frontiers in Materials*, v. 6, 89, 2019.
- [42] ZHUANG, X.Y., CHEN, L., KOMARNENI, S., *et al.*, “Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications”, *Journal of Cleaner Production*, v. 125, pp. 253–267, 2016.
- [43] SHADNIA, R., ZHANG, L., LI, P., “Experimental study of geopolymer mortar with incorporated PCM”, *Construction and Building Materials*, v. 84, pp. 95–102, 2015.
- [44] STEINEROVA, M., “Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure”, *Ceramics – Silikaty*, v. 55, n. 4, pp. 362–372, 2011.
- [45] ZHANG, P., ZHENG, Y., WANG, K., *et al.*, “A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar”, *Composites Part B*, v. 152, pp. 79–95, 2018.
- [46] SHI, C., QU, B., PROVIS, J. L., “Recent progress in low-carbon binders”, *Cement and Concrete Research*, v. 122, pp. 227–250, 2019.
- [47] LECOMTE, I., HENRIST, C., LIÉGEOIS, M., *et al.*, “(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 16, pp. 3789–3797, 2006.
- [48] ROŽEK, P., KRÓL, M., MOZGAWA, W., “Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers”, *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 198, pp. 283–289, 2018.
- [49] PALOMO, A., GRUTZECK, M.W., BLANCO, M.T., “Alkali-activated fly ashes A cement for the future”, *Cement and Concrete Research*, v. 29, pp. 1323–1329, 1999.
- [50] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, n. 1–3, pp. 207–214, 2005.
- [51] MUCSI, G., KUMAR, S., CSÓKE, B., *et al.*, “Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 143, pp. 50–58, 2015.
- [52] LEE, N.K., LEE, H.K., “Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste”, *Construction and Building Materials*, v. 81, pp. 303–312, 2015.
- [53] VARAS, M.J.T., BUERGO, M.A., FORT, R., “Natural cement as the precursor of Portland cement : Methodology for its identification”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 11, pp. 2055–2065, 2005.
- [54] CANFIELD, G.M., EICHLER, J., GRIFFITH, K., *et al.*, “The role of calcium in blended fly ash geopolymers”, *Journal of Materials Science*, v. 49, pp. 5922–5933, 2014.
- [55] DOLLIMORE, D., GUPTA, J.D., LERDKANCHANAPORN, S., *et al.*, “A thermal analysis study of recycled portland cement concrete (RPCC) aggregates”, *Thermochimica Acta*, v. 357–358, pp. 31–40, 2000.