


Estudo das propriedades reológicas e microestruturais de ligante geopolimérico à base de cinza volante


Study of the rheological and microstructural properties of a geopolymer binder based on fly ash

Lucas Benício Rodrigues Araújo 

Ana Karoliny Lemos Bezerra 

Leonária Araújo Silva 

Andressa Cristina Borges Chaves 

Heloina Nogueira da Costa 

Lucas Feitosa de Albuquerque Lima Babadopulos 

Resumo

Os geopolímeros figuram como uma alternativa potencial aos ligantes de cimento Portland em algumas aplicações. Contudo, existem muitas lacunas de pesquisa a serem preenchidas dentro dessa temática. Assim, este estudo teve como objetivo investigar as propriedades reológicas e mecânicas de pastas geopoliméricas à base de cinza volante Classe F ativadas por uma solução de NaOH e Na₂SiO₃, com relações ativador/precursor de 0,5, 0,6 e 0,7, em massa. Além disso, foram realizadas análises microestruturais e químicas. As propriedades reológicas foram determinadas a partir de ensaios de fluxo com taxas de cisalhamento variando de 0 s⁻¹ a 100 s⁻¹ a 25 °C. A análise mecânica foi realizada a partir de ensaios de resistência à compressão simples nas pastas endurecidas. Os resultados de resistência à compressão simples indicaram melhores valores para menores relações de ativador/precursor. Nos ensaios de fluxo, o material comportou-se como um fluido pseudoplástico e, com o aumento da relação ativador/precursor, houve redução dos valores de viscosidade aparente. Assim, avaliando-se os resultados mecânicos e reológicos, percebeu-se que a pasta que apresentou melhores propriedades foi a de relação ativador/precursor 0,6.

Palavras-chave: Geopolímero. Cinza volante. Reologia. Microestrutura.

Abstract

Geopolymers are a potential alternative substitute for Portland cement binders in some applications. However, there are many unexplored research topics to be conducted on this subject. Thus, this study aimed to investigate the rheological and mechanical properties of geopolymer pastes based on Class F fly ash activated by a solution of NaOH and Na₂SiO₃, with activator/precursor ratios of 0.5, 0.6 and 0.7, by mass. Furthermore, microstructural and chemical analyses. Rheological properties were determined from flow tests with shear rates between 0 s⁻¹ and 100 s⁻¹ at 25°C. Mechanical analysis was performed from simple compressive strength tests on the hardened pastes. The results of simple compression indicated better strength values for lower activator/precursor ratios. In flow tests, the material behaved as a pseudoplastic fluid, and, with the increase of the activator/precursor ratio, there was a reduction of apparent viscosity values. Therefore, by evaluating the mechanical and rheological results, it was noticed that the paste that presented the best properties was the one with activator/precursor ratio 0.6.

Keywords: geopolymer. Fly ash. Rheology. Microstructure.

¹Lucas Benício Rodrigues Araújo
¹Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - CE - Brasil

²Ana Karoliny Lemos Bezerra
²Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - CE - Brasil

³Leonária Araújo Silva
³Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - CE - Brasil

⁴Andressa Cristina Borges Chaves
⁴Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - CE - Brasil

⁵Heloina Nogueira da Costa
⁵Universidade Federal do Ceará
Crateús - CE - Brasil

⁶Lucas Feitosa de Albuquerque
Lima Babadopulos
⁶Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - CE - Brasil

Recebido em 22/07/22
Aceito em 02/10/22

Introdução

Geopolímeros são tidos como uma nova geração de ligantes cimentícios que surgiram como uma alternativa ao cimento Portland convencional, sendo capazes de reduzir as emissões de CO₂ e os custos associados à produção de cimentos (SUMESH *et al.*, 2017). Esse novo compósito apresenta alta resistência à compressão, alta estabilidade térmica, baixa permeabilidade e boa resistência a ataques químicos, quando comparado com as matrizes produzidas com cimento Portland comum (KURI; KHAN; SARKER, 2021).

Na literatura explorada para o presente estudo, observou-se não haver consenso a respeito da diferenciação entre os materiais geopoliméricos e os álcali-ativados. Porém, de acordo com Provis e Van Deventer (2009), a concentração de cálcio dos precursores é o fator diferenciador, sendo considerados geopolímeros os que contêm baixo teor de cálcio e que formam o gel N-A-S-H com estruturas zeolíticas, enquanto os ligantes álcali-ativados contêm alto teor de cálcio e formam o gel C-A-S-H. Ainda assim, é comum a utilização dos termos geopolímero e ligante “álcali-ativado” como sinônimos.

Os materiais geopoliméricos são normalmente produzidos a partir da reação entre um precursor de aluminossilicato e uma solução alcalina de elevado pH, tendo uma estrutura amorfa a semicristalina (ZERZOURI *et al.*, 2021). Os ativadores químicos comumente usados para iniciar a reação são hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos ou aluminatos (REVATHI; JEYALAKSHMI, 2021). Já os precursores mais utilizados são produzidos a partir de resíduos industriais, como as escórias de alto forno e as cinzas volantes provenientes de termelétricas, ou ainda o metacaulim, além de subprodutos agrícolas, incluindo as cinzas de casca de arroz, de óleo de palma e de bagaço de cana-de-açúcar (AZEVEDO; STRECKER, 2017; ELAHI *et al.*, 2020). Os principais constituintes dos ligantes geopoliméricos estão ilustrados na Figura 1.

A cinza volante (CV) tem sido amplamente utilizada como fonte de aluminossilicato na formação de geopolímeros, já que apresenta uma composição química adequada para a síntese desses materiais (HUITENG *et al.*, 2021). A CV é um subproduto industrial da produção de energia, sendo um resíduo oriundo da combustão de carvão, produtos de petróleo ou outros materiais em usinas termelétricas (AL-GHOUTI *et al.*, 2021).

A combustão do carvão mineral, responsável por mais de 40% da energia elétrica mundial (ORGANISATION..., 2016), gera uma grande quantidade de resíduos sólidos (10% a 15% em massa). O Brasil, em 2019, produziu 0,1% (7,8 milhões de toneladas) do carvão mineral comercializado no mundo (BP, 2020), gerando uma quantidade significativa de cinzas volantes que correspondem a aproximadamente 50% dos subprodutos da combustão (PERON, 2019). Nas últimas décadas, foram buscadas alternativas para o reúso desse resíduo, principalmente na indústria da construção, a fim de evitar seu descarte inadequado. Assim, o uso desse subproduto industrial para produção de geopolímeros tende a aliviar impactos negativos no meio ambiente.

Figura 1 - Principais constituintes dos ligantes geopoliméricos



De acordo com a classificação da *American Society for Testing Materials* (AMERICAN..., 2019), cinzas volantes são classificadas ou como cinzas volantes de Classe C ($\text{CaO} > 18\%$) ou como cinzas volantes de Classe F ($\text{CaO} < 18\%$). A cinza volante de classe F é considerada uma fonte ideal de aluminossilicatos, considerando sua abundância e preço, estrutura esférica e presença significativa de fases amorfas, que são altamente reativas (ELAHI *et al.*, 2020). Já as cinzas volantes com alto teor de cálcio, Classe C, não são amplamente utilizadas como precursor devido à baixa disponibilidade e por formarem silicato de cálcio hidratado (CSH), quando entram em contato com água, sendo mais adequadas para substituir parcialmente o cimento no concreto (AHMARUZZAMAN, 2010).

Embora vários estudos tenham avaliado as propriedades mecânicas e de durabilidade de geopolímeros à base de CV, há poucas pesquisas que relacionem à sua resposta reológica, ou seja, que analisem as relações entre as propriedades do estado fresco, que interferem na fabricação desses materiais, com seu comportamento no estado endurecido. A compreensão das propriedades reológicas é um fator-chave para a aplicabilidade do geopolímero no campo, pois esse conhecimento pode ser utilizado para produzir concretos geopoliméricos com diferentes comportamentos de fluxo, para diversas aplicações, como bombeamento, fluxo autonivelante, lançamento e cura (KONDEPUDI; SUBRAMANIAN, 2019). Além disso, a trabalhabilidade impacta nas propriedades mecânicas dos geopolímeros (WU *et al.*, 2019).

As pesquisas sobre reologia de geopolímeros abordaram principalmente a determinação da tensão de escoamento e da viscosidade, usando os modelos de *Bingham* ou *Herschel-Bulkley*. Os resultados de Puertas, Vargas e Alonso (2014) mostraram que a reologia da pasta de escória de alto-forno alcalina ativada é afetada pela natureza do ativador, pois o comportamento reológico das pastas somente com NaOH ou combinado com Na_2CO_3 foi semelhante à reologia observada em pastas de cimento Portland, ajustando-se bem por um modelo de *Bingham*. Isso significa que seu comportamento reológico em fluxo pode ser descrito por dois parâmetros de comportamento: a tensão de escoamento (abaixo da qual não há fluxo) e a viscosidade plástica (que representa a proporcionalidade entre incrementos de tensão e correspondentes incrementos de taxa de deformação). Já as pastas ativadas com silicato de sódio precisaram de 3 parâmetros para terem seu comportamento em fluxo bem representado, encaixando-se bem em um modelo de *Herschel-Bulkley*. Já Güllü *et al.* (2019) observaram que o tipo de modelo reológico de geopolímeros é afetado pela natureza do precursor, uma vez que suas pastas se comportaram como fluido dilatante, pseudoplástico ou de *Bingham*, de acordo com a concentração de cinza volante e sílica ativa.

A caracterização do comportamento reológico em várias taxas de cisalhamento também pode revelar as mudanças químicas e físicas durante o período de cura de materiais geopoliméricos (RIFAAI *et al.*, 2019). Além disso, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica indicam a resistência ao movimento e a força de interferência entre partículas nas pastas geopoliméricas no estado fresco (ZHANG *et al.*, 2020).

Entender as características microestruturais dos geopolímeros também é importante, uma vez que a composição física e morfológica dos aluminossilicatos (tamanho, forma e a distribuição granulométrica das partículas) é um dos fatores mais importantes para ativação alcalina (BEZERRA *et al.*, 2019). Dessa forma, estudos são necessários para destacar a importância das propriedades e das dosagens de precursor e de ativador sobre a reologia dos geopolímeros, e para relacionar essas propriedades no estado fresco com a resistência mecânica no estado endurecido. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi investigar as propriedades microestruturais, químicas, reológicas e mecânicas de geopolímeros à base de cinza volante Classe F ativados por uma solução de NaOH e Na_2SiO_3 com diferentes relações ativador/precursor (*solution/binder – S/B*). As análises microestrutural e química foram feitas com o intuito de identificar e entender as reações de geopolimerização, que devem estar associadas às propriedades reológicas e mecânicas.

Métodos e materiais

Materiais constituintes

O geopolímero avaliado no presente estudo tem como sólido precursor a cinza volante Classe F, utilizada *in natura*, oriunda do Complexo Termoelétrico no Pecém, e como ativadores alcalinos o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3). Os materiais foram misturados em relações, em massa, de 0,5, 0,6 e 0,7 entre ativador/precursor, conforme Azevedo e Strecker (2017), sendo as proporções dos ativadores alcalinos de 50% de NaOH e 50% de Na_2SiO_3 , em massa de solução. De acordo com informações dos fabricantes, a quantidade de água do hidróxido de sódio é de 54,5% e no silicato de sódio é de 52,23%. Assim, considerando essas informações e para cada 100 g de geopolímero, uma solução com relação ativador/precursor 0,5; 0,6 e 0,7 tem 26,68%, 32,02% e 37,36% de água, respectivamente. A Tabela 1 apresenta o consumo dos materiais utilizados neste estudo de acordo com as relações ativador/precursor.

Métodos de caracterização

Caracterização da cinza volante

As partículas da cinza volante tiveram sua avaliação física realizada por meio da distribuição granulométrica e a área de superfície específica, utilizando-se difração de raios laser com o equipamento *Mastersizer 2000* da empresa *Malvern Instruments*. Além disso, a massa específica desses constituintes foi determinada de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017), utilizando-se frasco volumétrico de Le Chatelier.

A distribuição granulométrica da cinza volante pode ser observada na Figura 2. Na Tabela 2, são mostrados os resultados de diâmetro médio, área superficial específica e massa específica. Na ciência dos ligantes, essas determinações são fundamentais para estabelecer correlações com as propriedades do material nos estados fresco e endurecido, uma vez que a área superficial e a dimensão das partículas têm influência na demanda por água da mistura e na cinética das reações (AIQIN; CHENGZHIA; NINGSHENG, 1999).

A cinza volante utilizada apresentou elevada finura e variabilidade do diâmetro das partículas menores que 1 mm, com diâmetro médio equivalente igual a 13,16 μm . Geralmente, isso implica uma maior reatividade com a solução ativadora, e conseqüentemente uma expectativa de melhores propriedades mecânicas no produto final (LIVI; REPETTE, 2015). Comparada ao cimento Portland, a CV possui maior superfície específica, sendo um dos benefícios da sua substituição como alternativa para precursor de geopolímeros (SAMPAIO, 2017). Além disso, a partir dos resultados de granulometria, foi possível determinar o gap (espaço necessário entre as placas de ensaio) no teste reológico, adotando-se a regra de que o espaçamento entre as placas deve ser, no mínimo, 5 a 10 vezes maior que o diâmetro da maior partícula (FERRARIS; MARTYS, 2001; KISSA, 2017), resultando em pelo menos cerca de $30 \times 30,5 \mu\text{m} \approx 301,5 \mu\text{m}$, o que justifica largamente o emprego de gaps da ordem de 1 mm.

Tabela 1 - Consumo de materiais dos geopolímeros

S/B	CV (kg/m ³)	NaOH (kg/m ³)	Na ₂ SiO ₃ (kg/m ³)
0,5	1257,43	314,36	314,36
0,6	1159,36	347,79	347,79
0,7	1075,43	376,43	376,43

Figura 2 - Distribuição granulométrica a laser da CV

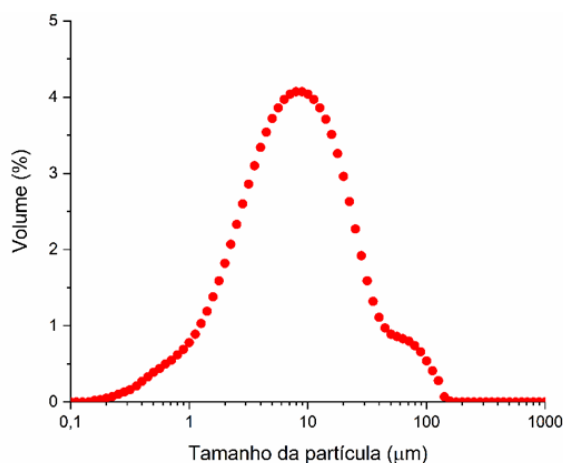


Tabela 2 - Diâmetros equivalentes (D10%, D50%, D90%, Dmédio), área superficial específica e massa específica da CV

Característica	Diâmetro equivalente	Partícula (μm)
Distribuição de partículas	D _{10%}	1,61
	D _{50%}	7,38
	D _{90%}	30,51
	D _{médio}	13,16
Área superficial específica		17.300 cm ² /g
Massa específica (ABNT, 2017)		2,18 g/cm ³

A microestrutura da cinza volante foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura, associada à espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS), realizada com o microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG – FEI. A técnica fornece simultaneamente informações sobre a morfologia e composição química semiquantitativa do material (informação na superfície observada). Além disso, utilizou-se a fluorescência de raios X (FRX), com o equipamento *Rigaku ZSX Mini II*, para identificação das proporções de óxidos a fim de classificar a cinza volante entre Classe C ou Classe F, uma vez que a quantidade de cálcio na mistura tem influência significativa nos produtos formados na geopolimerização, bem como na trabalhabilidade da mistura (ELAHI *et al.*, 2020).

A composição química da CV é mostrada na Tabela 3. Os resultados indicam os elementos inorgânicos presentes na forma de óxido mais estável realizado pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). O resultado em porcentagem de cada óxido é apresentado de forma decrescente.

Conforme visto na Tabela 2, a CV utilizada na pesquisa é formada predominantemente por SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃. Vale destacar que Costa (2022), ao estudar cinzas volantes com a mesma origem, verificou a presença de halo amorfo, indicando a presença de fases vítreas. Além disso, a cinza volante apresentou partículas com pequeno diâmetro se comparado à literatura, o que indica uma alta superfície específica (SOUTSOS *et al.*, 2015). A partir desses componentes, é possível analisar a reatividade da cinza e assim classificá-la como um aluminossilicato de boa reatividade, segundo Azevedo e Strecker (2017). Além disso, percebeu-se que a CV é da Classe F, pois o somatório dos três óxidos de maior porcentagem (80,93%) foi superior a 50%, e o teor de óxido de cálcio (9,54%) foi inferior a 18% (AMERICAN..., 2019).

Para os ativadores alcalinos, os valores adotados foram fornecidos pelo laudo técnico dos fabricantes. O Na₂SiO₃ utilizado, da fabricante *Kalim*, apresentou massa específica de 1,57 g/cm³, viscosidade de 1,074 cP e composição de 15,08% de Na₂O e 32,69% de SiO₂, em massa. A solução de NaOH foi preparada com micropérolas de NaOH, da fabricante *NOX*, sendo composta por 54,5% de H₂O e 45,5% de Na₂O, em massa, com concentração molar de 16 mol/L e massa específica de 1,41 g/cm³.

Caracterização do geopolímero

Propriedades reológicas

O comportamento reológico das pastas geopoliméricas foi caracterizado por meio do ensaio de fluxo, realizado no reômetro AR2000 da empresa *TA Instruments*, na geometria placa-placa, com diâmetro de 40 mm, distância entre placas (gap) de 1 mm e temperatura de 25,0 °C. O procedimento de ensaio foi composto por um pré-cisalhamento a uma taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹ durante dois minutos, seguida de quatro ciclos de aceleração e desaceleração, com duração de 2 minutos para cada aceleração ou desaceleração e taxa de cisalhamento variando de 0 s⁻¹ a 100 s⁻¹ em cada etapa. Tal metodologia é semelhante à adotada por Revathi e Jeyalakshmi (2021). Antes do ensaio, os materiais foram misturados por 2 minutos até homogeneização e ficaram em repouso por 1 minuto.

Com os resultados do ensaio, é possível investigar a resposta de fluxo do material em diferentes taxas de cisalhamento. Com os eles, é possível estimar a tensão de escoamento (τ_0) e a viscosidade plástica (μ_p) de um modelo de Bingham, para cada etapa do ensaio de fluxo, assim como observar possíveis efeitos de tixotropia da mistura. Tixotropia é um fenômeno reversível que provoca mudança de viscosidade aparente, sendo a combinação de dois subfenômenos: breakdown (defloculação da microestrutura sob ação do cisalhamento) e build-up (refloculação da microestrutura com diminuição do cisalhamento) (MEWIS; WAGNER, 2009; LASKAR; BHATTACHARJEE, 2011; KONDEPUDI; SUBRAMANIAM, 2019). Tais propriedades podem ser representadas na equação de comportamento que descreve o modelo de Bingham, dada abaixo pela Equação 1.

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 1}$$

Para compreender se o efeito do tempo de pega do material influencia os resultados reológicos, foi realizado o ensaio de início de pega, seguindo as diretrizes da NBR 16607 (ABNT, 2018). Como após 24 horas o material não apresentou indícios de pega a temperatura ambiente, descartou-se essa possibilidade.

Tabela 3 - Composição química da CV - Óxidos mais estáveis (%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SrO	P ₂ O ₃	SO ₃	MnO	ZnO	CuO
41,49	24,95	14,49	9,54	4,54	3,26	0,55	0,44	0,29	0,17	0,14	0,11

Propriedades mecânicas

Foram avaliadas as resistências à compressão simples nas idades de 1 dia, 7 dias e 28 dias a fim de se acompanhar o ganho de resistência do material ao longo do tempo, ensaiando-se três amostras cúbicas com arestas de 4,0 cm para cálculo da resistência à compressão simples média e desvio padrão dos resultados.

Os corpos de prova foram preparados seguindo a sequência de procedimentos apresentada na Figura 3. A etapa 07 auxilia o começo da reação de geopolimerização (ASLANI, 2016) e também pode gerar ganho de resistência (ZANNERNI; FATTAH; AL-TAMIMI, 2020).

Caracterização química e microestrutural

A microestrutura do geopolímero foi avaliada por meio do ensaio com MEV-EDS, sendo utilizado um equipamento de modelo Quanta 450-FEG (FEI), para caracterização morfológica da superfície da pasta, visualização de partículas de cinza não reativa e concomitante identificação semiquantitativa (na superfície observada) da composição química dos componentes gerados no processo de geopolimerização.

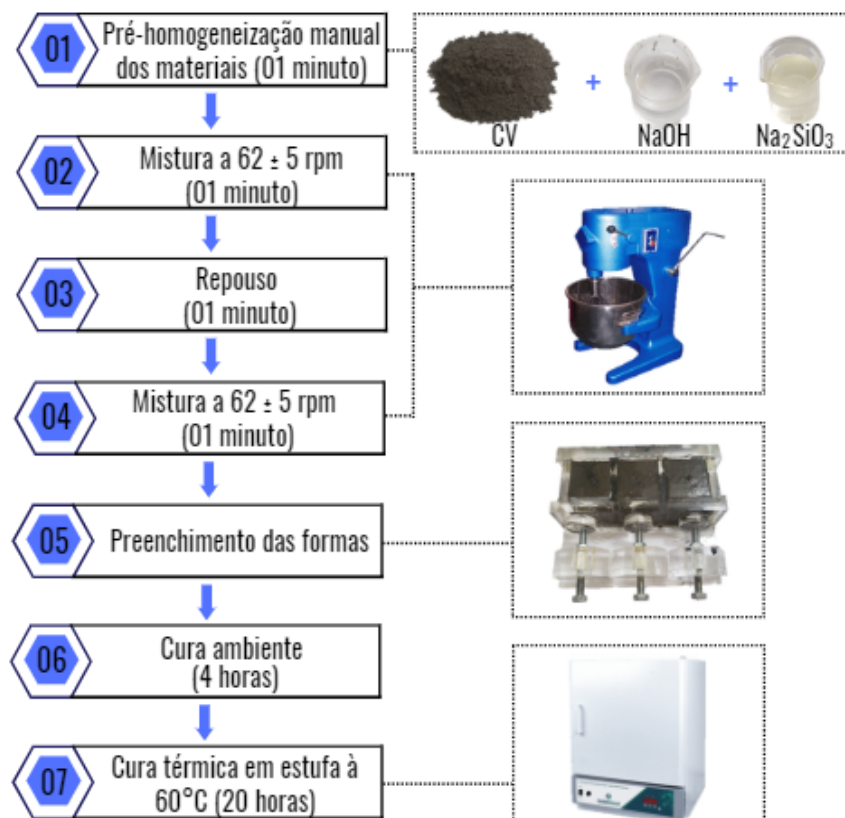
A amostra utilizada no ensaio foi coletada da parte central dos corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à compressão, aos 28 dias. Após a coleta, o material foi destorroado e peneirado na peneira com abertura de 150 μm . Por fim, foi adicionado acetona PA para parar as reações químicas.

Resultados e discussões

Análises química e microestrutural

Os resultados, apresentados a seguir, são referentes à CV antes e depois da ativação, utilizando diferentes relações S/B. É apresentada uma comparação entre CV pura e a ativada com três relações S/B diferentes (0,5, 0,6 e 0,7). A Figura 4a mostra o aspecto morfológico das partículas de CV no seu estado original, a partir da micrografia obtida no MEV. É possível observar que as partículas, em sua maioria, são esféricas e de diâmetro variado, estando de acordo com o apresentado na análise granulométrica (cf. Figura 2). As esferas podem ser ocas ou podem conter partículas de menor dimensão (cenosferas) no seu interior (CAMACHO; CAMACHO; MANCIO, 2018).

Figura 3 - Etapas da produção dos ligantes geopoliméricos



Nas Figuras 4b a 4d, é possível perceber o aparecimento de uma superfície densificada que se forma após o processo de ativação da CV. A formação dessa estrutura se relaciona principalmente com o ganho de resistência mecânica da amostra. As partículas dos precursores se apresentam parcialmente reagidas e esse fenômeno foi mais perceptível nas relações S/B menores. Todavia, maiores quantidades de água, como as para a relação S/B de 0,7, apresentam maiores quantidades de vazios e consequentemente menores resistências (CUI *et al.*, 2019; ZHANG; WANG, 2015; ZHANG; YAO; ZHU, 2010). Essa maior porosidade está associada à água que não participou das reações e que foi liberada na etapa de condensação dos géis, sendo retirada de forma total ou parcial durante o processo de cura térmica, o que ocasiona a estrutura de poros (LLOYD *et al.*, 2009; PROVIS; VAN DEVENTER, 2013; WANG; ALREFAE; DAI, 2019).

Os resultados apresentados na Figura 4 estão de acordo com o estudo apresentado por Azevedo e Strecker (2017), que utilizaram a relação entre sólido precursor e ativador igual a 0,5. Os referidos autores apontam que a utilização de soluções de NaOH de elevada concentração molar promove a obtenção de poucas partículas de CV não reagidas. Além disso, existem alguns espaços vazios entre as partículas de cinza parcialmente reagidas e os géis formados, todavia acredita-se que os vazios podem estar ligados ao processo de preparação da amostra ou a saída de água durante a cura (SOUTSOS *et al.*, 2015; AZEVEDO; STRECKER, 2017).

A Tabela 4 mostra as composições químicas retiradas da análise semiquantitativa das partículas de CV a partir de EDS. Por meio dos resultados, pode-se constatar que as cenosferas são ricas em Si e Al. Ao reagir com o ativador, o produto formado na mistura é composto predominantemente de O, Si, Al e Na, sugerindo a formação de géis do tipo N-A-S-H, característica dos geopolímeros (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; WALKLEY *et al.*, 2015; CHEN; LIN; LIU, 2021). A relação Si/Al média foi de 2,65, valor situado entre 1 e 3, faixa com maior potencial de aplicação à construção civil, além de apresentar melhores propriedades mecânicas (ZHANG; AHMARI; ZHANG, 2011; WILLIAMS.; HART.; RIESSEN, 2011; PROVIS; VAN DEVENTER, 2013). Assim, de acordo com Provis e Van Deventer (2009), o material formado com esse tipo de cinza deve ser denominado de geopolímero.

A relação Al/Na na pasta reagida decresceu de 4,31 até 0,81 com o acréscimo do ativador ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$), que implicou um aumento da concentração de Na.

Figura 4 - Micrografias (MEV) 5.000x (a) CV pura (b) CV ativada - S/B 0.5 (c) CV ativada - S/B 0,6 (d) CV ativada - S/B 0,7

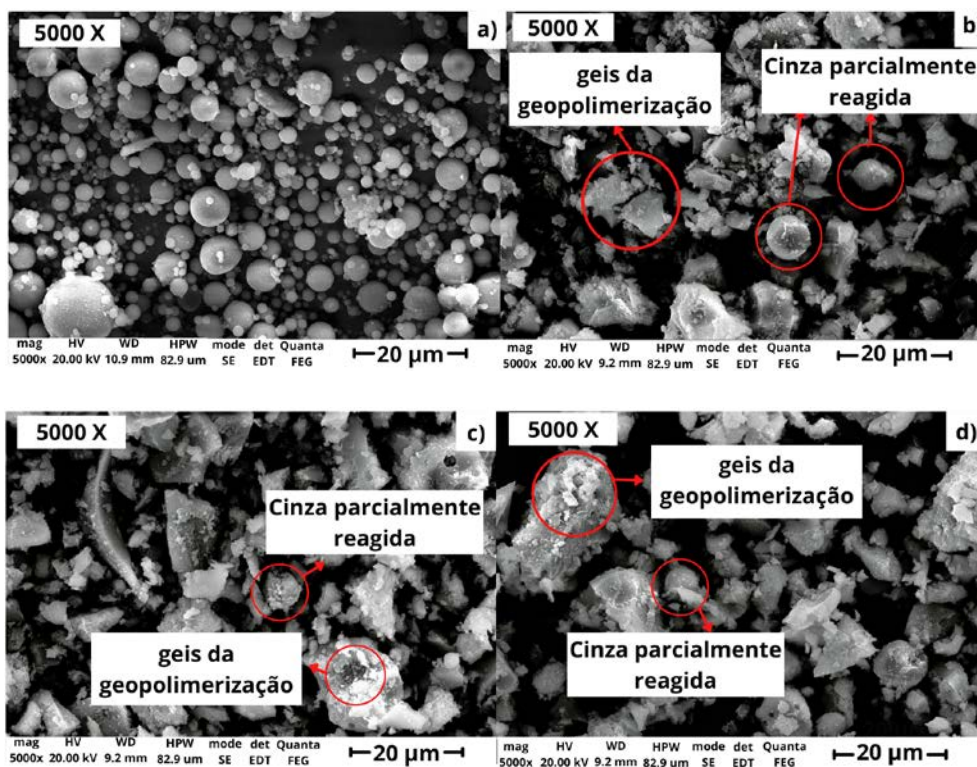


Tabela 4 - Composições químicas da CV e dos geopolímeros a partir de EDS (%)

Elemento	O	Si	Al	C	Fe	Ca	Na	K	Si/Al	Al/Na
Cinza volante (CV)	52,1	19,4	9,5	9,1	3,9	2,5	2,2	1,3	2,0	4,3
CV ativada (S/B 0,5)	53,0	23,1	8,9	-	2,7	1,5	8,7	1,1	2,6	1,0
CV ativada (S/B 0,6)	50,8	24,3	8,8	-	2,8	1,7	9,4	1,2	2,8	0,9
CV ativada (S/B 0,7)	49,6	23,1	8,9	-	3,2	1,7	11,0	1,2	2,6	0,8

Análise reológica

O comportamento reológico das pastas foi avaliado pela curva de fluxo obtida por meio de ensaios com controle da taxa de cisalhamento aplicada conforme mostrado na Figura 5. Vale destacar que as reações de ganho de resistência e endurecimento apresentam pouco efeito nas propriedades reológicas para as idades das pastas analisadas (menos de 1 hora), visto que o tempo de pega do geopolímero foi superior a 24 horas. Vale destacar que elevado tempo de pega é comum em precursores com baixo teor de cálcio (HADI; ZHANG; PARKINSON, 2019; COSTA, 2022), como as cinzas volantes.

Os dados obtidos foram relevantes para identificar que o geopolímero não possui um comportamento tixotrópico, no qual o material se caracteriza por apresentar uma área de histerese (área entre as curvas ascendentes e descendentes). Em cada amostra, os quatro ciclos de carregamentos apresentaram comportamento semelhante (não foi observada a histerese característica de materiais tixotrópicos). Além disso, o material em estudo não apresentou mudanças significativas no decorrer do ensaio para nenhuma das composições analisadas.

A fim de verificar as possíveis diferenças ao mudar as relações ativador/precursor, a Figura 6 mostra os resultados das curvas de fluxo (tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento) considerando apenas o 4º ciclo (1 ida e 1 volta, após o condicionamento) de cada amostra. Quanto ao comportamento da pasta, ainda que com diferentes relações ativador/precursor, percebe-se que ela apresenta comportamento semelhante ao de um fluido pseudoplástico (sem limite de escoamento, com tensão de escoamento nula, mas com ligeira não linearidade). No comportamento pseudoplástico, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, podendo ser observada na Figura 7, em que os valores de viscosidade aparente, entre as taxas de 8 (1/s) a 100 (1/s), caíram de 22,6 Pa.s a 15,4 Pa.s, de 7,4 Pa.s a 5,2 Pa.s e de 6,0 Pa.s a 5,2 Pa.s para a composições com S/B de 0,5, de 0,6 e de 0,7, respectivamente. Nesse caso, as partículas assumem uma orientação preferencial na direção do escoamento, reduzindo assim sua resistência a esse escoamento (IRGENS, 2014), mas isso deve acontecer de maneira praticamente instantânea, visto que não foi observada tixotropia. Com a tensão de escoamento nula, ainda é possível afirmar que esse material está apto para escoar sob o seu próprio peso. Percebeu-se que o aumento da relação S/B ocasionou uma redução do comportamento pseudoplástico do material, indicando que maiores relações S/B poderiam alterar o tipo de comportamento.

A partir dos resultados, percebe-se que, à medida que se aumenta a quantidade de ativador na relação ativador/precursor, as amostras claramente apresentam tensão de cisalhamento (e consequentemente viscosidade aparente) mais baixa, indicando maior fluidez. O aumento na proporção do ativador e consequentemente da quantidade de água, implica uma estrutura menos aglomerada que age como um agente dispersor. Tais estruturas vão apresentar no estado fresco menor resistência ao cisalhamento interno, devido aos vazios presentes (ZHANG *et al.*, 2020). Essa avaliação permitirá facilitar processos de dosagem de materiais incluindo o geopolímero como constituinte, de maneira a talhar a reologia do compósito gerado em função da necessidade.

Resistência à compressão simples

A Tabela 5 apresenta a média dos resultados da resistência à compressão simples e o desvio padrão dos geopolímeros produzidos. Observa-se que houve pouca variação da resistência à compressão nos tempos de cura de 1 dia e de 7 dias da relação 0,5, havendo um ganho significativo de resistência mecânica com 28 dias de cura. Estudos anteriores mostram que, normalmente, as reações de geopolimerização continuam ocorrendo e, consequentemente, aumentando a resistência do material ao longo do tempo, como pode ser observado nas três relações analisadas (ABDULLAH *et al.*, 2018; KUSHWAH; MUDGAL; CHOUHAN, 2021).

Figura 5 - Curvas de fluxo para taxa de cisalhamento variando de 0 a 100 s⁻¹: (a) taxa de cisalhamento imposta em função do tempo; (b) tensão de cisalhamento medida em função do tempo para a composição com S/B de 0,5, (c) com S/B de 0,6, e (d) com S/B de 0,7

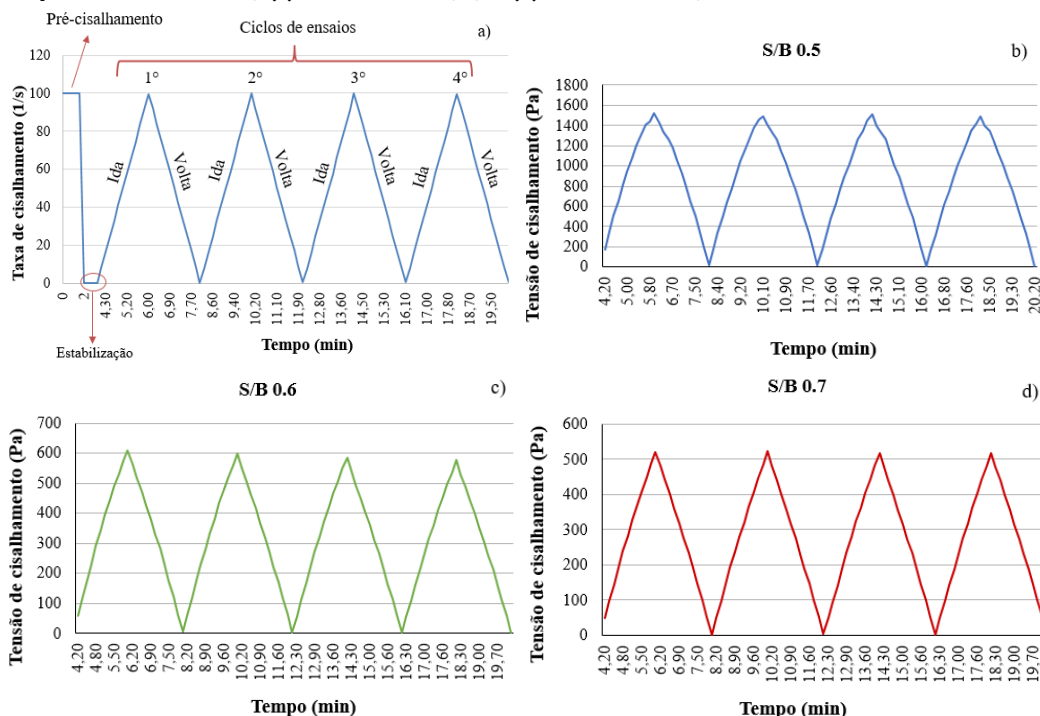


Figura 6 - Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) das pastas geopoliméricas de todas as relações ativador/precursor

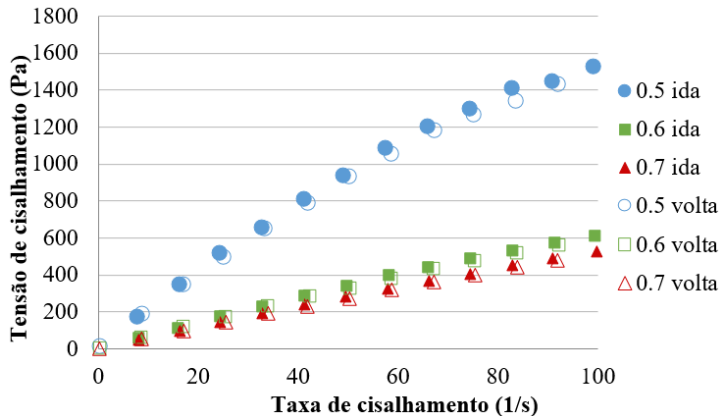


Figura 7 - Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para todas as relações ativador/precursor

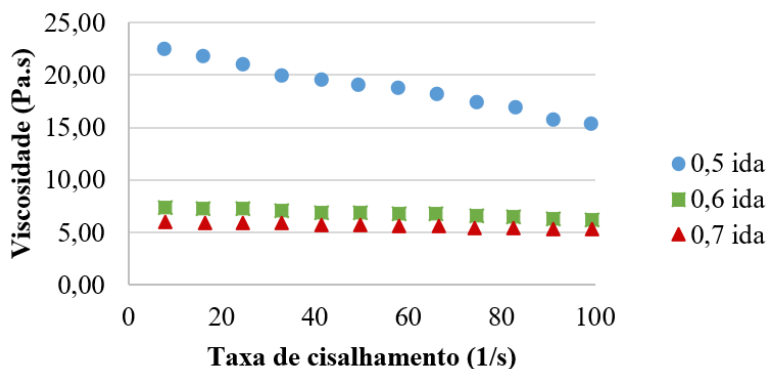


Tabela 5 - Resultados da resistência à compressão simples (MPa)

Idade	Parâmetros	S/B		
		0,5	0,6	0,7
1 Dia	Média	57,10	27,59	28,73
	desvio padrão	3,15	1,56	5,39
7 Dias	Média	56,55	44,04	39,42
	desvio padrão	0,83	6,61	3,61
28 Dias	Média	67,29	48,61	39,96
	desvio padrão	4,54	5,19	2,38

Além disso, percebe-se que a relação S/B de 0,5 apresenta os maiores valores de resistência nos três períodos analisados, sendo 38,41% e 68,39% superior às relações 0,6 e 0,7, aos 28 dias, respectivamente. Percebe-se que relação S/B ótima para ativação de cinzas volantes é a de 0,5 com resistência à compressão simples igual a 67,29 MPa, aos 28 dias, valor em conformidade com que foi apresentado no estudo de Hadi, Al-Azzawi e Yu (2018). Tais autores afirmam que a utilização de uma relação S/B maior que o valor ótimo resulta na diminuição da resistência à compressão de geopolímeros. A redução de desempenho pode ocorrer devido à quantidade em excesso de ativador alcalino, que possui maior quantidade de água, inibindo o processo de geopolimerização (KOMNITSAS *et al.*, 2015). Além disso, a diminuição da resistência pode ocorrer devido ao aumento indireto do teor de álcalis disponível (SOUTSOS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018). Essa redução também pode ter sido causada devido ao aumento significativo da porosidade da pasta geopolimérica, principalmente quando a cura das amostras é realizada em alta temperatura (OLIVIA; NIKRAZ, 2012).

Conclusões

Esta pesquisa atingiu o seu objetivo ao desenvolver um geopolímero à base de cinza volante Classe F ativado por uma solução de NaOH e Na₂SiO₃, além de apresentar uma caracterização microestrutural, química, reológica e mecânica dos materiais testados. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- na distribuição e tamanho das partículas da cinza volante pura, é possível constatar que o material apresenta variabilidade no tamanho de suas partículas de 1,6 a 30,5 µm, confirmada a partir da micrografia das cinzas;
- na microestrutura avaliada por MEV, verificou-se que as partículas de CV podem ser ocas ou podem conter cenosferas. O acréscimo do ativador permite a formação do gel, mas em alguns pontos a CV não reage totalmente;
- o estudo de micrografia foi complementado com a determinação dos compostos químicos na superfície observada e que influenciam na formação do gel. Isso foi feito por meio de EDS, que indicou que a CV avaliada é rica em Si e Al, e que, após a ativação, a concentração de Na aumenta;
- o tempo de cura influencia o ganho de resistência mecânica, já que as reações de geopolimerização continuam ocorrendo à medida que se aumenta o tempo de cura, principalmente depois de 7 dias de cura. Além disso, a resistência mecânica da pasta está diretamente ligada à composição química e à concentração da solução ativadora;
- pelos resultados obtidos nos testes reológicos, observou-se que o material apresenta uma curva de fluxo não linear no diagrama de tensão de cisalhamento medida vs. taxa de cisalhamento aplicado, característico de fluidos pseudoplásticos. Com os resultados obtidos, conclui-se que com o aumento na dosagem de ativador na relação ativador/precursor, o material perde resistência ao cisalhamento se tornando menos viscoso, sendo assim, mais fluido. O material não apresenta tensão de escoamento, podendo fluir sob ação do próprio peso. Além disso, não apresentou tixotropia. Essas informações facilitarão a dosagem de compósitos contendo o geopolímero em sua composição, de maneira a talhá-los para diferentes métodos de fabricação;
- em relação ao ensaio de resistência à compressão, percebeu-se que a relação S/B de 0,5 apresenta as maiores resistências nos três períodos analisados, tendo atingido 67,29 MPa, aos 28 dias. Enquanto isso, as relações S/B de 0,6 e de 0,7 apresentaram 48,61 MPa e 39,96 MPa, respectivamente, no mesmo período;
- ao correlacionar propriedades mecânicas e reológicas, foi visto que a influência dos ativadores, quanto à resistência à compressão, é mais significativa em misturas com menor relação ativador/precursor, tal mistura apresenta maior viscosidade, considerando o comportamento reológico; e

- (h) as viscosidades aparentes das pastas com relação S/B de 0,6 e de 0,7 foram semelhantes. Porém, tais relações se diferenciam ao se considerar a resistência à compressão, em que a pasta com S/B de 0,6 apresentou resistência maior.

Assim, esta pesquisa contribuiu para mostrar que existe relação entre as propriedades mecânicas e reológicas, principalmente no que diz respeito à associação conjunta dessas propriedades com a relação ativador/precursor. Relações S/B menores produzem pastas mais rígidas (maior viscosidade) e também com maior resistência à compressão.

Referências

- ABDULLAH, S. F. A. *et al.* Effect of alkali concentration on fly ash geopolymers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 343, n. 012013, 2018.
- AHMARUZZAMAN. M. Uma revisão sobre a utilização de cinzas volantes Prog. **Energy Combust**, v. 36, p. 327-363, 2010.
- AIQIN, W.; CHENGZHI, Z.; NINGSHENG, Z. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. **Cement and Concrete research**, v. 29, n. 11, p. 1721-1726, 1999.
- AL-GHOUTI, M. A. *et al.* Development of industrially viable geopolymers from treated petroleum fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, n. 124808, 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C618**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. West Conshohocken, 2019.
- ASLANI, F. Thermal performance modeling of geopolymer concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 1, n. 04015062, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: cimento portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.
- AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K. Brazilian fly ash based inorganic polymers production using different alkali activator solutions. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9012-9018, 2017.
- BEZERRA, A. C. D. S. *et al.* Alkaline activation of high-calcium ash and iron ore tailings and their recycling potential in building materials. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 19, n. 3, p. 99-112, jul./set. 2019.
- BP. **Statistical Review of World Energy**. London. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Acesso em: 9 abr. 2020.
- CAMACHO, A. L. D.; CAMACHO, D. L. D.; MANCIO, M. Avaliação do aumento da reatividade da cinza volante através do método sonoquímico. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, 2018.
- CHEN, K.; LIN, W.; LIU, W. Effect of NaOH concentration on properties and microstructure of a novel reactive ultra-fine fly ash geopolymer. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 8, p. 2929-2939, 2021.
- COSTA, H. N. **Cimentos álcali-ativados à base de cinzas do carvão mineral e de escórias siderúrgicas**. Fortaleza, 2022. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.
- CUI, Y. *et al.* Effects of the n (H₂O: Na₂O_{eq}) ratio on the geopolymerization process and microstructures of fly ash-based geopolymers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 511, p. 19-28, 2019.
- ELAHI, M. M. A. *et al.* A review on alkali-activated binders: materials composition and fresh properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 260, n. 119788, 2020.
- FERRARIS, C.; MARTYS, N. De la pâte de ciment au béton: modélisation et mesures expérimentales des propriétés rhéologiques. **Rhéologie Génie Civil et Environment**, v. 36, p. 10-12, 2001.
- GÜLLÜ, H. *et al.* On the rheology of using geopolymer for grouting: a comparative study with cement-based grout included fly ash and cold bonded fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 196, p. 594-610, 2019.

- HADI, M. N. S.; AL-AZZAWI, M.; YU, T. Effects of fly ash characteristics and alkaline activator components on compressive strength of fly ash-based geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 41-54, 2018.
- HADI, M. N. S.; ZHANG, H.; PARKINSON, S. Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability. **Journal of Building engineering**, v. 23, p. 301-313, 2019.
- HUI-TENG, N. *et al.* Formulation, mechanical properties and phase analysis of fly ash geopolymer with ladle furnace slag replacement. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1212-1226, 2021.
- IRGENS, F. **Rheology and non-newtonian fluids**. New York: Springer International Publishing, 2014.
- KISSA, E. **Dispersions: characterization, testing, and measurement**. New York: Routledge, 2017.
- KOMNITSAS, K. *et al.* Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 368-376, 2015.
- KONDEPUDI, K.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Rheological characterization of low-calcium fly ash suspensions in alkaline silicate colloidal solutions for geopolymer concrete production. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 690-701, 2019.
- KURI, J. C.; KHAN, M. N. N.; SARKER, P. K. Fresh and hardened properties of geopolymer binder using ground high magnesium ferronickel slag with fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 272, n. 121877, 2021.
- KUSHWAH, S.; MUDGAL, M.; CHOUHAN, R. K. The process, characterization and mechanical properties of fly ash-based Solid form geopolymer via mechanical activation. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 104-114, 2021.
- LASKAR, A. I.; BHATTACHARJEE, R. Rheology of fly-ash-based geopolymer concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 5, p. 536, 2011.
- LI, N. *et al.* A mixture proportioning method for the development of performance-based alkali-activated slag-based concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 93, p. 163-174, 2018.
- LIVI, C. N.; REPETTE, W. L. Ligante geopolimérico produzido com cinza volante e hidróxido de sódio. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2015.
- LLOYD, R. R. *et al.* Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1-2, p. 32-39, 2009.
- MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in colloid and interface science**, v. 147, p. 214-227, 2009.
- OLIVIA, M.; NIKRAZ, H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. **Materials & Design**, v. 36, p. 191-198, 2012.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD Factbook 2015-2016: Economic, Environmental and Social Statistics**, OECD Publishing. Paris, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1787/factbook-2015-en>. Acesso em: 9 abr. 2021.
- PERON, D. V. **Síntese de zeólita do tipo ZSM-5 a partir de cinzas volantes de carvão mineral para aplicação em catálise**. Porto Alegre, 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (ed.). **Alkali activated materials: state-of-the-art report**. New York: Springer, vol. 13, 2013.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (ed.). **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. New York: Woodhead, 2009.
- PUERTAS, F.; VARGA, C.; ALONSO, M. M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 279-288, 2014.
- REVATHI, T.; JEYALAKSHMI, R. Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: a study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR. **Construction and Building Materials**, v. 267, n. 120965, 2021.

- RIFAAI, Y. *et al.* Rheology of fly ash-based geopolymer: effect of NaOH concentration. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 583-594, 2019.
- SAMPAIO, B. R. Florianópolis, 2017. **Comportamento reológico de pastas geopoliméricas com o uso de aditivos dispersantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.
- SOUTSOS, M. *et al.* Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 110, p. 355-368, 2015.
- SUMESH, M. *et al.* Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar—A review. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 62-84, 2017.
- WALKLEY, B. *et al.* Stoichiometrically controlled C–(A)–S–H/N–A–S–H gel blends via alkali-activation of synthetic precursors. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 7, p. 372-377, 2015.
- WANG, Y. S.; ALREFAEI, Y.; DAI, J. G. Silico aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers: A comparative review. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 106, 2019.
- WILLIAMS, R. P.; HART, R. D.; RIESSEN, A.V. Quantification of the extent of reaction of metakaolin-based geopolymers using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2663–2670, 2011.
- WU, Y. *et al.* Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 930-949, 2019.
- ZANNERNI, G. M.; FATTAH, K. P.; AL-TAMIMI, A. K. Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 23, e00131, 2020.
- ZERZOURI, M. *et al.* Physico-chemical and mechanical properties of fly ash based-geopolymer pastes produced from pre-geopolymer powders obtained by mechano-synthesis. **Construction and Building Materials**, v. 288, n. 123135, 2021.
- ZHANG, D. *et al.* Effect of water-binding ability of amorphous gel on the rheology of geopolymer fresh pastes with the different NaOH content at the early age. **Construction and Building Materials**. v. 261, n. 120529, 2020.
- ZHANG, L.; AHMARI, S.; ZHANG, J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 9, p. 3773–3781, 2011.
- ZHANG, Z.; WANG, H. Analysing the relation between pore structure and permeability of alkali-activated concrete binders. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**, p. 235-264, 2015.
- ZHANG, Z.; YAO, X.; ZHU, H. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: II. Microstructure and anticorrosion mechanism. **Applied clay science**, v. 49, n. 1-2, p. 7-12, 2010.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Lucas Benício Rodrigues Araújo

Revisão Bibliográfica, Metodologia, Análise de dados, Validação de dados e experimentos, Redação e Formatação do manuscrito.

Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil | Universidade Federal do Ceará | Campus do Pici, s/n, Bloco 733 | Fortaleza - CE - Brasil | Tel.: (88) 99667-4831 | E-mail: lucasbenicio@alu.ufc.br

Ana Karoliny Lemos Bezerra

Revisão Bibliográfica, Metodologia, Análise de dados, Validação de dados e experimentos, Redação e Formatação do manuscrito.

Departamento de Engenharia de Transportes | Universidade Federal do Ceará | Tel.: (88) 99603-8362 | E-mail: anakarolinylemos@alu.ufc.br

Leonária Araújo Silva

Revisão Bibliográfica, Metodologia, Análise de dados, Validação de dados e experimentos, Redação e Formatação do manuscrito.

Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil | Universidade Federal do Ceará | Tel.: (88) 99675-7558 | E-mail: leonaria@alu.ufc.br

Andressa Cristina Borges Chaves

Revisão Bibliográfica, Metodologia, Análise de dados, Validação de dados e experimentos, Redação e Formatação do manuscrito.

Departamento de Engenharia de Transportes | Universidade Federal do Ceará | Campus do Pici, s/n, Bloco 703 | Fortaleza - CE - Brasil | CEP 60440-900 | Tel.: (98) 991851742 | E-mail: andressacristina@alu.ufc.br

Heloina Nogueira da Costa

Conceitualização, Administração do projeto, Supervisão, Revisão e Edição do manuscrito.

Engenharia Civil, Campus Crateús | Universidade Federal do Ceará | Av. Profª Machadinho Lima, s/n | Crateús - CE - Brasil | CEP 63700-000 | Tel.: (85) 99147-0802 | E-mail: heloina@ufc.br

Lucas Feitosa de Albuquerque Lima Babadopulos

Conceitualização, Administração do projeto, Supervisão, Revisão e Edição do manuscrito.

Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil | Universidade Federal do Ceará | Campus do Pici, s/n, Bloco 733 | Fortaleza - CE - Brasil | CEP 60440-900 | Tel.: (85) 3366-9607 | E-mail: babadopulos@ufc.br

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

www.scielo.br/ac

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.