

Luís Urbano Durlo Tambara Júnior

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS AUTONIVELANTES  
COM ATIVAÇÃO ALCALINA DE PRECURSORES RESIDUAIS**

Dissertação de Mestrado  
submetido ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Civil da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina na área de concentração  
em construção civil e linha de  
pesquisa em materiais e projetos  
construtivos para obtenção do Grau  
de Mestre em Engenharia Civil  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Janaíde  
Cavalcante Rocha.

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tambara Júnior, Luís Urbano

Desenvolvimento de argamassas autonivelantes com ativação alcalina de precursores residuais / Luís Urbano Durlo Tambara Júnior ; orientadora, Janaíde Cavalcante Rocha – Florianópolis, SC, 2016.

200 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Ativação Alcalina. 3. Cinza Pesada. 4. Argamassas autonivelantes. 5. Empenamento de placas. I. Cavalcante Rocha, Janaíde. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

“A ciência não é só compatível com a espiritualidade  
mas também é uma fonte de espiritualidade profunda.”  
Carl Sagan



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a professora Janaíde Cavalcante Rocha pelos ensinamentos, confiança e oportunidade de trabalhar com este material inovador em minha dissertação, abrindo meus olhos para o ambiente da pesquisa, sempre me instigando ao conhecimento através de questionamentos oportunos, espero ter mostrado uma evolução satisfatória ao findar desta etapa.

Ao professor Malik Cheriaf pelos conhecimentos transmitidos, seja em disciplinas, conversas informais e o fascínio compartilhado pelo cosmos, o levarei como exemplo de pessoa.

Aos meus pais, Cleuza e Luís, pela educação, amor incondicional, apoio, motivação e longas conversas ao telefone para matar a saudade. Tudo que tenho devo a vocês, minhas fontes de inspiração. Aos meus tios, tias, primos e primas pelo carinho e compreensão de minha ausência.

A minha avó Alda (in memoriam), por sua leveza de ver a vida, uma pessoa com a cabeça à frente de seu tempo, desprovida de preconceitos, sempre cheia de amor para todos seus filhos e netos.

Aos colegas do laboratório ValoRes, Tainã, Júlio, Caroline, Lidiane, Geannina, Gabriela, Geisiele pelas conversas, cafés e apoio sempre que necessário, especialmente a Tainã, sempre disponível e atenciosa, obrigado pela amizade.

Aos amigos que a pós-graduação colocou no meu caminho, me proporcionando um intercâmbio engrandecedor da cultura latina. Agradeço a grande amiga Madeleing, pela imensa felicidade e força que a alma dela transmite.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais e Construção Civil e ao funcionário Roque Medeiros pela descontração durante o trabalho pesado realizado no laboratório.

Aos amigos antigos que mesmo distantes não se esqueceram de mim, pelos lindos reencontros seja em Alegrete, seja me visitando em Florianópolis. Aos novos amigos que a ilha da magia me forneceu. A esta cidade que me acolheu e me encantou.

Ao CAPES pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de mestrado e ao CNPq através de projeto de pesquisa.

Por fim ao universo, por conspirar a meu favor.



## RESUMO

Utilizar novas classes de ligantes cimentícios se faz recorrente atualmente, sendo os cimentos ativados alcalinamente, com valorização de precursores residuais, um tema que necessita de maiores pesquisas e investigações. Estes cimentos são formados a partir da ativação de minerais aluminossilicatos amorfos em soluções alcalinas. Resíduos industriais como cinza pesada (CZP) são utilizados como minerais aluminossilicatos em ativações alcalinas, motivando uma valorização dos mesmos. Para solução ativadora são difundidos os hidróxidos de sódio, potássio e silicatos solúveis. Nesta pesquisa foi realizado estudo de ativações alcalinas híbridas, em razão da baixa reatividade apresentada para ativações apenas para CZP, foram realizadas misturas binárias com cimento Portland (CP) nas proporções de 2,5, 5, 10 e 30% de substituição de CZP moída por 540' e calcinada a 600°C por CP e ternárias, substituindo na porcentagem de 10% de CP por cinza de casca de arroz (CCA) em 25, 50 e 75%. A cura foi feita em estufa a 80°C por 24 horas. Buscou-se obter composições que pudessem ser aplicadas em argamassas autonivelantes para uso em sistemas de revestimento de pisos. Para tanto, foram analisados os comportamentos de espalhamento em estado fresco das argamassas para a obtenção de um material autonivelante (espalhamento > 250 mm). No estado endurecido para as misturas binárias foi observado maiores resistências à tração na flexão e à compressão para maiores presenças de CP, amostra contendo 30% de CP obteve resistência de 7,53 MPa à tração e 33,5 MPa à compressão, entretanto o acréscimo de cimento acarretou em maiores perdas de trabalhabilidade e espalhamento. Foram realizadas análises por meio das técnicas de DRX e MEV, observando formação de géis N-A-S-H e (N,C)-A-S-H. Nas ternárias observou-se decréscimo de resistência à tração e à compressão para maiores substituições de CCA. Para todas as amostras constatou-se durabilidade similares as de argamassas comuns, havendo melhores resultados para ensaios de ataques ácidos, devido menores quantidades de cálcio. Houve menores valores de retração linear e empenamento de placas, absorção capilar e porosidade aberta para as ativações alcalinas quando comparadas a cimento Portland comum, havendo incremento da porosidade com o acréscimo da substituição de CP. Por fim, constatou-se a viabilidade na produção de produto autonivelante nas composições de ativações alcalinas híbridas binárias de CZP e CP, sendo a melhor mistura a contendo 10% de CP.

**Palavras-chave:** Ativação alcalina, cinza pesada, cimento Portland, argamassas autonivelantes.



## ABSTRACT

Using new classes of cementitious binders is frequently today, the alkali-activated cements with residual precursors valorization is a topic that needs further research and investigation. These cements are formed from aluminosilicate minerals amorphous activated in an alkaline solution. Industrial waste, as bottom ash (CZP) are used as aluminosilicate minerals in alkaline activation, encouraging their valorization. Sodium and potassium hydroxides and sodium silicate are used as activating solution. This research was conducted of hybrid alkaline activation, due low reactivity presented from bottom ash, binary mixtures were made of bottom ash and Portland cement in proportions of 2.5%, 5%, 10% and 30% substitution of bottom ash grounded 450' and calcined 600°C of Portland cement, for ternary mixtures CP was replaced by rice husk ash (CCA) in proportions of 25%, 50% and 75% of Portland cement to rice husk ash, to the reference of binary 10% OPC (Ordinary Portland Cement). Curing was at 80°C for 24 hours. Was attempted to obtain compositions that could be applied in self-leveling mortars for coating systems. To this end, the spreading behavior were analyzed in the fresh mortar to obtain a self-leveling material (spreading > 250 mm). In the hardened state for binary mixtures was observed in greater tensile and compressive strength for higher CP amount, mortars with 30% CP obtained tensile resistance of 7,53 MPa and to compressive strength 33.5 MPa, however, the cement increasing resulted workability and spreading losses. Techniques SEM and XRD analyses were performed to observing the formation of N-A-S-H and (N,C)-A-S-H gels. In ternaries mixtures were observed resistance decrease with higher substitutions of CCA. For all samples were founded similar durability, with better results for acid attack test when compared with normal mortars, due lower amount of calcium. There were lower values of linear shrinkage, curling, capillary absorption and open porosity for alkaline activations compared to ordinary Portland cement, with increasing porosity with higher replacement of CP. Finally, it was viable the production of self-leveling products in the composition of binary hybrid alkaline activation of CZP600 and CP. The best mixture was the binary containing 10% CP.

**Keywords:** Alkali-activation, bottom ash, Portland cement, self-leveling mortar.



## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação de cimentos de ativação alcalina com Portland e sulfoaluminoso.....	26
Figura 2 - Relação de emissão de CO <sub>2</sub> versus uso de cimento Portland.....	27
Figura 3 - Estrutura dos polissialatos de acordo com razão Si/Al ..	32
Figura 4 - Mecanismo de reação de ativação alcalina para a formação do gel N-A-S-H.....	36
Figura 5 - Modelo de ativação alcalina para cimentos com híbridos de 70% cinza volante e 30% cimento Portland.....	37
Figura 6 - Materiais cimentantes anidros no sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (a) e seus produtos de hidratação em sistemas Me <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (b) .....	38
Figura 7 - Mecanismo de hidratação da partícula de clínquer.....	48
Figura 8 - Evolução do calor de hidratação para cimento Portland.	49
Figura 9 - Mecanismo do aditivo superplastificante.....	50
Figura 10 - Efeito da perda do espalhamento em ativação alcalina de 50% cinza volante e 50% escória. (a) superplastificante à base de policarboxilato (b) à base de naftaleno.....	53
Figura 11 - Retração de secagem para ativação alcalina e cimento Portland com relação água/aglomerante = 0,5.....	57
Figura 12 - Aspectos da CZP (a) sem tratamento (b) após moer por 450' (c) após calcinação em 600°C.....	65
Figura 13- Aspecto da argamassa de CZP 450' de 14M NaOH.....	66
Figura 14 - Argamassas pré-tratadas com presença interna de material precursor em forma solúvel após cura .....	68
Figura 15 - Fases do programa experimental para realização das misturas binárias e ternárias .....	71
Figura 16 - Esquema geral do programa experimental .....	72
Figura 17 - Recipientes contendo as amostras ensaiadas para o ensaio de calorimetria.....	77
Figura 18 - Ensaio de tempo de pega com aparelho de Vicat .....	78
Figura 19 - Dimensões internas do cone utilizado para espalhamento .....	79

Figura 20 - Aparato de retração linear.....	86
Figura 21 – Realização do Ensaio de Empenamento .....	87
Figura 22 - Cura em estufa das placas para realização do ensaio de empenamento .....	88
Figura 23 - Curva Granulométrica da Areia.....	89
Figura 24 - DRX da CZP moída por cinco ciclos de 90' e calcinada a 600°C.....	92
Figura 25 - DRX da cinza de casca de arroz .....	92
Figura 26 - MEV de partículas de cinza pesada na magnificação de x1500 .....	93
Figura 27 - MEV da cinza de casca de arroz para magnitudes de (a) x500 e (b) x1500.....	94
Figura 28 - EDX de filamento encontrado nas partículas de CCA .	95
Figura 29 - Distribuição granulométrica das partículas da CCA ....	96
Figura 30 - Distribuição granulométrica das partículas de CZP moída por 450 minutos e calcinada em 600°C .....	96
Figura 31 - Distribuição granulométrica das partículas de CP-V ...	96
Figura 32 - Distribuição granulométrica das partículas de LV calcinada em 900°C .....	97
Figura 33 - Resistências à compressão 4x4 cm para estudo de molaridade do hidróxido de sódio .....	99
Figura 34 - Resistências à flexão para estudo de molaridade do hidróxido de sódio .....	101
Figura 35 - Resistências à compressão 4x4 cm, modificando hidróxido .....	102
Figura 36 - Formação de géis C-A-S-H em misturas com pH elevado e presença de Ca .....	105
Figura 37 – Eflorescência das argamassas ativadas apenas com NaOH.....	106
Figura 38 - Fluxo de calor versus tempo de reação .....	108
Figura 39 - Tempo de pega ambiente e em 80°C por agulha de Vicat .....	110
Figura 40 - Período de dormência das amostras binárias e ternárias .....	111
Figura 41 - Calorimetria à 80°C de pasta de CP-V .....	112
Figura 42 - Espalhamento em mesa em relação ao teor de aditivo	114

Figura 43 - Comparação uso de aditivo policarboxilato e naftaleno .....	116
Figura 44 - Manutenção do espalhamento em 120 minutos para as ativações alcalinas híbridas .....	117
Figura 45 - Manutenção do espalhamento nas argamassas ternárias .....	118
Figura 46 – Massa específicas e teor de ar incorporado das misturas binárias (a) e ternárias (b) .....	120
Figura 47 - Resistências a compressão das misturas binárias .....	121
Figura 48 - Influência do conteúdo de CaO nas ativações alcalinas binárias no tempo de pega em estufa e resistência à compressão aos 28 dias.....	123
Figura 49 - Correlação entre resistência das argamassas e grau de reação das misturas binárias .....	123
Figura 50 - Resistências a compressão das misturas ternárias .....	124
Figura 51 - Influência do conteúdo de CaO nas ativações alcalinas ternárias no tempo de pega em estufa e resistência à compressão aos 28 dias.....	126
Figura 52 - Relação entre grau de reação e resistência à compressão das misturas ternárias .....	126
Figura 53 - Resistências a tração na flexão das amostras binárias de CZP e CP.....	127
Figura 54 - Resistências a flexão na tração das amostras ternárias de CZP, CP e CCA.....	129
Figura 55 – Módulos de elasticidade estáticos das amostras binárias .....	130
Figura 56 - Módulos de elasticidade estáticos das amostras ternárias de CZP, CP e CCA .....	131
Figura 57 – Comparação dos módulos de elasticidade dinâmico e estático das amostras .....	131
Figura 58 – Propriedades endurecidas das amostras binárias e ternárias.....	132
Figura 59 - DRX das amostras binárias de 0% CP, 2,5% CP, 5% CP, 10% CP e 30% CP.....	133
Figura 60 - DRX das amostras ternárias de 0% CCA, 25% CCA, 50% CCA, 75% CCA.....	134

Figura 61 - MEV para mistura 0% CP contendo somente NaOH como ativador.....	135
Figura 62 - MEV de partícula de ativação alcalina sem CP para magnitudes de (a) x50 e (b) x500 .....	136
Figura 63 - MEV das misturas binárias de 2,5% de CP nas magnitudes (a) x50 (b) x1500, 10% de CP nas magnitudes (c) x50 e (d) x5000 e das misturas ternárias de 25% de CCA nas magnitudes (e) x50 e (f) x500 .....	137
Figura 64 - Espectros de EDX característicos de géis de ativação alcalina sem a presença de cálcio (a) e com traços de cálcio (b) ..	138
Figura 65 - Análise MEV de (a) CZP e NaOH (b) 0 CP (c) 2,5 CP (d) 10 CP (e) 30 CP (f) 25 CCA (g) 50 CCA (h) 75 CCA aos 28 dias de idade .....	140
Figura 66 - Curvas de Absorção Capilar em água para 1 dia de cura .....	141
Figura 67 - Curvas de Absorção Capilar em água para 7 dias de cura .....	142
Figura 68 - Curvas de Absorção Capilar em água para 28 dias de cura.....	142
Figura 69 - Curvas de Absorção Capilar em água para 1 dia de cura das amostras ternárias.....	143
Figura 70 - Curvas de Absorção Capilar em água para 28 dias de cura das amostras ternárias.....	144
Figura 71 - Absorções Capilares em % das amostras binárias e ternárias para idades de 1, 7 e 28 dias .....	145
Figura 72 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 1 dia de cura.....	146
Figura 73 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 7 dias de cura.....	147
Figura 74 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 28 dias de cura .....	148
Figura 75 - Sorptividade em água em 1 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b).....	149
Figura 76 - Sorptividade em água em 7 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b).....	149

Figura 77 - Sorptividade em água em 28 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b).....	150
<i>Figura 78 - Sorptividade em água em 1 dia das argamassas ternárias</i> .....	151
Figura 79 - Sorptividade em água em 28 dia das argamassas ternárias .....	152
Figura 80 - Ângulo de molhamento para as amostras binárias.....	154
Figura 81 - Ângulo de molhamento para as amostras ternárias....	154
Figura 82 – Porosidade aberta e absorção das amostras binárias e ternárias.....	156
Figura 83 - Correlação entre resistência à compressão e porosidade aberta para 1 e 28 dias das amostras binárias (a) e ternárias (b) ...	157
Figura 84 – Perda de massa ao longo do tempo das misturas binárias em ácido acético e ácido clorídrico.....	158
Figura 85 – Perda de massa ao longo do tempo das misturas ternárias em ácido acético e ácido clorídrico.....	159
Figura 86 – Resistências à flexão e compressão das misturas binárias .....	160
Figura 87 – Resistências à flexão e compressão das misturas ternárias .....	161
Figura 88 – Índices de Resistência à Ataques Ácidos das misturas .....	162
Figura 89 - Amostras binárias e ACP após ataque de HCl .....	163
Figura 90 - Amostras ternárias após ensaio em HCl.....	164
Figura 91 - Amostras binárias e ternárias após término dos 28 ciclos de molhagem-secagem .....	166
Figura 92 - Variação dimensional das argamassas de ativação alcalina binárias.....	167
Figura 93 - Variação dimensional das argamassas de cimento Portland.....	168
Figura 94 - Variação dimensional das argamassas de ativação alcalina ternárias.....	169
Figura 95 – Aspecto das amostras para realização de retração linear (a) composições binárias e ACP e (b) composições ternárias .....	170
Figura 96 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 2,5 CP .....	171

Figura 97 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 5,0 CP .....	172
Figura 98 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 10,0 CP .....	172
Figura 99 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 30,0 CP .....	173
Figura 100 – Empenamento médio das argamassas de CP .....	173
Figura 101 - Variação de massa em gramas das placas de argamassas binárias e ACP.....	175
Figura 102 - Taxa de exsudação as amostras binárias de ativação alcalina.....	176

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relações molares dos compostos utilizados para ativação alcalina.....	33
Tabela 2 - Classificação de ativação alcalina conforme norma Ucraniana DSTU B V.2.7-181:2009.....	35
Tabela 3 - Propriedades de misturas de materiais ativados alcalinamente .....	39
Tabela 4 - Composição das amostras variando superplastificante ..	51
Tabela 5 - Características físicas e químicas dos superplastificantes estudados por Palacios et al. (2009).....	51
Tabela 6 - Especificações limites do hidróxido de sódio utilizado .	61
Tabela 7 - Testes preliminares de dosagens das ativações alcalinas	63
Tabela 8 – Segundo teste preliminar de dosagens das ativações alcalinas .....	67
Tabela 9 - Dados técnicos dos aditivos utilizados.....	70
Tabela 10 - Dados técnicos do silicato de sódio .....	70
Tabela 11 – Parâmetros analisados para o programa experimental.	73
Tabela 12 - Ensaio de caracterização das matérias-primas .....	75
Tabela 13 - Ensaio para obtenção das características reativas dos minerais precursores.....	75
Tabela 14 -Determinação das massas específicas e superfície específica dos materiais .....	90
Tabela 15 - Análise química dos materiais precursores .....	91
Tabela 16 - Porcentagem dos componentes presentes na CCA.....	95
Tabela 17 - Reatividade dos minerais precursores .....	98
Tabela 18 - Índice de atividade pozolânica para CCA.....	98
Tabela 19 - Análise de variância para resultados de compressão variando molaridade do hidróxido.....	100
Tabela 20 - Análise de variância para resultados de flexão variando molaridade do hidróxido .....	101
Tabela 21 - Análise de variância para resultados de compressão variando hidróxido.....	103
Tabela 22 - Composições e relações das argamassas realizadas ..	104
Tabela 23 - Grau de reação das pastas analisadas .....	113
Tabela 24 - Aspecto do espalhamento das argamassas .....	115

Tabela 25 - Tempo de espalhamento das misturas na marca de 25cm .....	119
Tabela 26 – Massas específicas no estado fresco e teor de ar incorporado .....	119
Tabela 27 - Análise de variância para resultados de compressão nas ativações binárias de CZP e CP.....	122
Tabela 28 - Análise de variância para resultados de compressão nas ativações ternárias.....	125
Tabela 29 - Análise de variância para tração na flexão para as ativações binárias de CZP e CP.....	128
Tabela 30 - Análise de variância para resultados de flexão nas ativações ternárias.....	129
Tabela 31 – Sorptividade e $R^2$ das absorções capilares para 1 dia de cura.....	146
Tabela 32 – Sorptividade e $R^2$ das absorções capilares para 7 dias de cura.....	147
Tabela 33 – Sorptividade e $R^2$ das absorções capilares aos 28 dias de cura.....	148
Tabela 34 – Sorptividade e $R^2$ das absorções capilares a 1 dia de cura das amostras ternárias.....	151
Tabela 35 – Sorptividade e $R^2$ das absorções capilares aos 28 dias de cura.....	152
Tabela 36 - Ângulos de molhamento das amostras binárias e ternárias estudadas .....	153
Tabela 37 – Porosidade ao longo do tempo para as argamassas binárias e ternárias .....	155
Tabela 38 - Taxa de degradação das argamassas binárias e ternárias de ativação alcalina .....	165

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AAS – Aglomerantes de Ativações Alcalinas  
AASC – Concreto de ativação alcalina de escória  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANOVA – Análise de variância  
CCA – Cinza de casca de arroz  
CZP- Cinza pesada  
CP – Cimento Portland  
CV – Cinza volante  
DRX – Difratometria de Raios-X  
EDX – Energia Dispersiva de Raios-X  
F – Distribuição F  
GDL – Graus de liberdade  
KOH – Hidróxido de Pótasio  
LCME – Laboratório Central de Microestrutura Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina  
LV – Lama vermelha  
LVDT – Linear variable differential transformer  
M – Molaridade da solução de hidróxido  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MQ – Quadrados médios  
NaOH – Hidróxido de sódio  
NANOTEC – Laboratório de Aplicação de Nanotecnologia em Construção Civil  
NBR – Norma Brasileira de Referência  
OPCC – Concreto de cimento Portland  
SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento  
SQ – Variação entre média amostral  
UR – Umidade relativa  
ValoRes – Laboratório de Valorização e Reciclagem de Resíduos Industriais na Construção Civil da Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	JUSTIFICATIVA.....	26
1.2	OBJETIVO DE ESTUDO.....	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	AGLOMERANTES DE ATIVAÇÃO ALCALINA (AAS) 31	
2.2	PROCESSOS DE ATIVAÇÃO .....	36
2.3	MATÉRIAS PRIMAS.....	41
2.3.1	Precursores .....	41
2.3.1.1	Cinza Pesada (CZP).....	42
2.3.1.2	Lama Vermelha (LV) .....	43
2.3.1.3	Cinza de Casca de Arroz (CCA) .....	44
2.3.2	Ativadores .....	45
2.3.3	Cimento Portland (CP) .....	46
2.4	COMPORTAMENTO DAS ATIVAÇÕES ALCALINAS 49	
2.5	CONDIÇÕES DE MISTURA E CURA .....	53
2.6	RETRAÇÃO .....	55
2.7	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
3.1	PRIMEIRO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR .....	61
3.1.1	Molaridade do ativador.....	62
3.1.2	Tratamento de materiais precursores.....	62
3.2	SEGUNDO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR .....	66

3.3	Materiais utilizados.....	69
3.3.1	Mineral precursor.....	69
3.3.2	Cimento .....	69
3.3.3	Agregado Natural.....	69
3.3.4	Aditivo .....	69
3.3.5	Solução Alcalina.....	70
3.4	PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	70
3.4.1	Caracterização dos Materiais .....	74
3.5	ENSAIOS REALIZADOS .....	74
3.5.1	Caracterização e Reatividade dos Materiais .....	74
3.5.2	Estudos em Pasta .....	76
3.5.2.1	Evolução de temperatura das reações .....	76
3.5.2.2	Tempo de pega.....	77
3.5.2.3	Grau de Reação das Pastas .....	78
3.5.3	Estudos em Argamassa.....	79
3.5.3.1	Ensaio no Estado Fresco .....	79
3.5.3.2	Ensaio Mecânicos no Estado Endurecido .....	80
3.5.3.3	Ensaio de Avaliação da Durabilidade .....	82
4	RESULTADOS E ANÁLISES.....	89
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	89
4.1.1	Distribuição Granulométrica da Areia.....	89
4.1.2	Massa Específica e Área Específica .....	90
4.1.3	Análise Química .....	90
4.1.4	Granulometria dos materiais precursores .....	95
4.1.5	Reatividade dos materiais precursores.....	97
4.2	ENSAIOS PRELIMINARES .....	99

4.2.1	Influência da modificação do hidróxido.....	102
4.3	COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS.....	104
4.4	EFLORESCÊNCIA.....	106
4.5	ESTUDO EM PASTAS .....	108
4.5.1	Evolução de temperatura de reação e tempo de pega 108	
4.5.2	Grau de Reação das Pastas .....	112
4.6	ESTUDO EM ARGAMASSAS .....	113
4.6.1	Ensaio no Estado Fresco .....	113
4.6.1.1	Espalhamento .....	113
4.6.1.2	Manutenção de Espalhamento.....	116
4.6.1.3	Tempo de Espalhamento .....	118
4.6.1.4	Massa Específica e Teor de Ar Incorporado .....	119
4.6.2	Ensaio Mecânico no Estado Endurecido .....	121
4.6.2.1	Resistência a Compressão .....	121
4.6.2.2	Resistência a Tração na Flexão .....	127
4.6.2.3	Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico.....	130
4.6.3	Ensaio de Microestrutura (MEV e DRX) .....	133
4.6.4	Identificação da Matriz Formada e Avaliação da Durabilidade .....	141
4.6.4.1	Absorção de Água por Capilaridade e Ângulo de Molhamento.....	141
4.6.4.2	Porosidade Aberta .....	155
4.6.4.3	Resistência à Ataque Ácido.....	157
4.6.4.4	Molhagem e Secagem .....	164
4.6.4.5	Retração Linear .....	166
4.6.4.6	Estabilidade Dimensional (curling).....	171

5	CONCLUSÕES .....	178
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	183

## 1 INTRODUÇÃO

Pesquisadores instigados com as diversas obras da antiguidade ainda em serviço, como as pirâmides do Egito, observaram que estas estruturas apresentavam poucos desgastes químicos e físicos (DAVIDOVITS e MORRIS, 1988). Investigações realizadas na Ucrânia na década de 50 expuseram através de análises químicas dos materiais destas construções a presença de bases alcalinas (sódio e potássio), além de sílica, alumina e ferro. Diferindo das composições das estruturas atuais feitas com cimento Portland (GLUKHOVSKY, 1994).

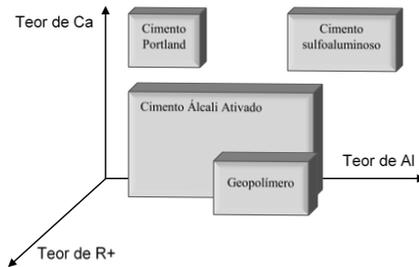
Atualmente o cimento Portland é uma das matérias-primas de maior utilização no planeta, sua produção no ano de 2013, superou a marca de 4 bilhões de toneladas (SNIC, 2014). Este elevado consumo impactua no desenvolvimento econômico, entretanto, gera cerca de 5% da representação de emissão global de CO<sub>2</sub>, devido a sua produção (IEA e WBCSD, 2009). Uma alternativa para reduzir esta emissão se dá através da utilização de outras fontes de materiais cimentícios.

Tendo em vista a grande durabilidade das estruturas antigas, pesquisas referentes a cimentos de base alcalina iniciaram, sendo estes denominados como ligantes “solo-cimentos” e posteriormente patenteados por Davidovits em 1976 com o nome de “geopolímeros”, sendo estes um tipo de aglomerante de ativação alcalina (AAS). Uma comparação dos AAS com cimentos Portland e sulfoaluminosos é apresentada na Figura 1.

Nesta figura em que é representado um diagrama da presença de cálcio (Ca), alumínio (Al) e teor alcalino (R<sup>+</sup>) é visualizado que os cimentos alcalinos apresentam menor conteúdo em cálcio e maiores teores de alumínio e alcalinidade quando comparados com os cimentos Portland e menores teores de Al quando comparado ao sulfoaluminoso. Os geopolímeros representam menores teores de cálcio, maior conteúdo de Al e álcalis dentro dos cimentos álcali ativados.

Os AAS surgem como uma alternativa de formar estruturas resistentes sem ou com baixa a necessidade de utilização de cimento Portland, sendo constituídos por materiais minerais ricos em alumino-silicatos (cinzas volantes, metacaulim, escória de alto-forno, cinza pesada (CZP), entre outros) e uma fonte de solução alcalina (silicato de sódio, hidróxido de sódio e/ou hidróxido de potássio), resultando em baixas emissões de CO<sub>2</sub> quando comparados aos cimentos Portland (YANG et al., 2008).

Figura 1 - Comparação de cimentos de ativação alcalina com Portland e sulfoaluminoso



Fonte: Adaptado de Puertas (2013)<sup>1</sup>

Estes materiais ricos em alumina e sílica quando em contato com uma solução alcalina, resultam em uma pasta similar à de cimento Portland, com capacidade de endurecer e apresentar resistência mecânica e durabilidade iguais ou até superiores a misturas com cimento Portland (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005). Porém, tratando de materiais com baixo teor de cálcio, são necessários cuidados especiais para dosagem de seus constituintes, necessitando realizar cura em temperaturas elevadas para a ativação da mistura, restringindo sua utilização a pré-fabricados (NATH e SARKER, 2015).

O uso de realização de misturas híbridas binárias ou ternárias é uma alternativa para melhorar a reatividade das ativações alcalinas com baixas resistências, possibilitando novas propriedades das amostras através do aumento de fontes de cálcio.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A emissão de CO<sub>2</sub> proveniente do cimento Portland é devido ao consumo de combustíveis fósseis, uso de energia elétrica e a decomposição do calcário durante a clinquerização, em que utilização temperaturas em torno de 1400°C, sendo esta última responsável por cerca de 60% das emissões de carbono provenientes dos cimentos Portland (CP's) e os 40%

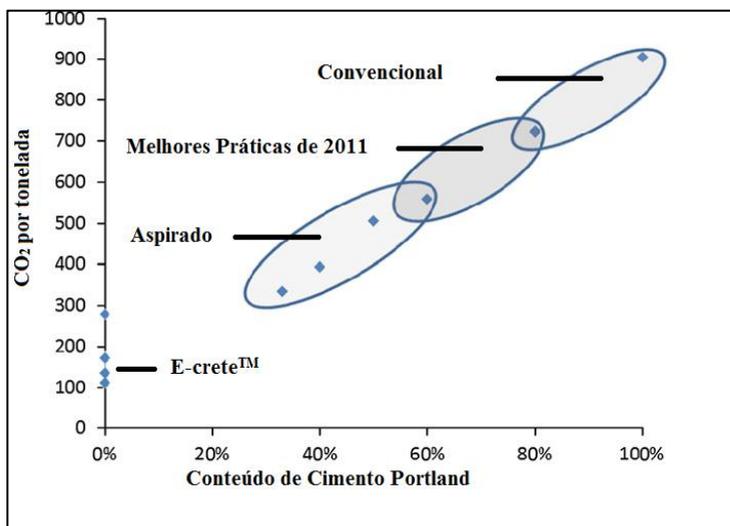
<sup>1</sup> Nota de Seminários de Fronteras de la Ciencia de Materiales da Universidad Politécnica de Madrid, apresentado por Puertas, F. sob o título de “Los Geles C-A-S-H” (2013).

restantes devido ao consumo energético sendo sua maioria atribuída a operação dos fornos para a fabricação do clínquer (VAN DEVENTER et al., 2012).

Uma opção para redução destas emissões está na utilização de composições de materiais cimentantes alternativos, como já ocorre com o uso de substituições em cimentos Portland CP-IV, substituído em até 50% por cinza volante e os CP-III, com substituição de cimento em até 70% por escória de alto-forno.

Van Deventer et al. (2012) apresentam a relação de emissão de CO<sub>2</sub> em função do uso de cimento Portland na Figura 2, referenciando a utilização do cimento Portland em obras convencionais, em práticas mais sustentáveis realizadas no ano de 2011, as porcentagens de conteúdo de CP almejadas e os cimentos de ativação alcalina, denominados E-crete™, atualmente comercializado, constituído por cinza volante e escória de alto-forno.

Figura 2 - Relação de emissão de CO<sub>2</sub> versus uso de cimento Portland



Fonte: VAN DEVENTER et al. (2012)

Materiais como a escória de alto-forno e cinza volante já possuem elevada destinação para substituição em cimentos Portland, podendo gerar escassez destes resíduos para outras aplicações. Também é constado a

ampla divulgação de pesquisas referentes a aplicação destes materiais em ativações alcalinas. Portanto, para uma utilização mais sustentável dos aglomerantes de ativação alcalina pode-se utilizar outros resíduos industriais ricos em alumino-silicatos, dando uma melhor destinação para estes materiais.

Um material alternativo para utilização em ativações alcalinas são as cinzas pesadas (CZP), resíduo gerado no processo da queima de carvão de termoelétricas, que por não serem leves acumulam no fundo da fornalha, na qual são removidas hidraulicamente.

Assim como a lama vermelha, que conforme Kumar et al. (2006) é um resíduo sólido formado devido a produção de alumina e representa uma geração cerca de 90 milhões de toneladas por ano e a cinza de casca de arroz (CCA), resíduo agroindustrial proveniente da produção do arroz, no qual em 2009 gerou aproximadamente 6,7 milhões de toneladas (FAO, 2016).

Estes resíduos apresentam uma grande porcentagem de aluminossilicatos, tendo a possibilidade de aplicação em novos materiais de AAS. Entretanto para se obter um grau de reatividade adequado, ou seja, materiais de ativação alcalina com adequada resistência mecânica e durabilidade, é necessário um elevado teor de sílica amorfa e menores dimensões de partículas, além da adequada relação de sílica e alumina na mistura, conforme observado por Fernandez-Jimenez e Palomo (2005), García-Londeiro et al. (2013a).

Há consideráveis publicações de trabalhos recentes relacionados à aglomerantes com ativação alcalina, como pesquisas realizadas na ativação de metacaulim (ROVNANÍK, 2010), cinza volante (ALBITAR et al., 2015; CHINDAPRASIRT et al., 2013; FAN et al., 1999), sendo estes materiais precursores os mais difundidos no meio, apresentando elevado grau de reatividade para obtenção de potenciais ativações alcalinas. Estes graus de reatividades estão associados a composição vítrea, sílica reativa e finura dos materiais precursores.

Shi et al. (2011) admitem ser complexa a substituição mundial de cimento Portland por tipos de ligantes álcali-ativados a curto prazo, sugerindo a elaboração de misturas de ativação alcalina híbridas (ativações alcalinas de minerais silicoaluminosos em conjunto com pequena parcela de cimento Portland). É visualizado grande necessidade exploratória para abordar esta tendência, conforme trabalhos de Nath e Sarker (2015), García-Londeiro et al. (2013a, 2013b, 2013c) e Palomo et al. (2013).

Há também trabalhos referentes ao uso de lama vermelha em conjunto com outras fontes para aumento de sua reatividade (BADANOIU et al., 2015; ZHIHUA et al., 2003), assim como o uso de cinza pesada de boa

reatividade (XIE, OZBAKKALOGLU, 2015) e cinza pesada com baixa reatividade combinada com metacaulim (SANTA, 2012).

Observa-se que para o emprego de um mineral alumino-silicato eficiente em ativação alcalina é necessário conhecer suas características físicas e químicas para analisar sua reatividade, podendo efetuar alguns tratamentos destes materiais, assim como a execução de misturas com outras fontes ricas em sílica, alumina ou cálcio, entretanto, publicações referentes a estes tipos de estudo para ativações de cinza pesada e lama vermelha, encontram-se escassas, impulsionando a realização deste estudo neste trabalho, como forma de contribuição.

A utilização de argamassas autonivelantes, que são sistemas de revestimento de piso de elevada fluidez, surgiram como alternativa capaz de reduzir a mão de obra e o ruído de vibração, fornecendo compactação adequada e adensando apenas com seu peso próprio (OKAMURA et al. 2000), além de não necessitar de nivelamento, propiciando um acabamento superficial liso. Esta tecnologia facilita a fabricação de pré-moldados, sendo esta uma das principais aplicações de ativações alcalinas.

Uma das principais aplicações de materiais autonivelantes está na execução de contrapisos. Sua função é simplificar a execução em obra, facilitando sua aplicação, entretanto são necessários alguns cuidados especiais para obtenção de suas propriedades. Um material autonivelante precisa apresentar resistência à segregação, capacidade de fluidez e nivelamento. O recorrente problema enfrentado por estas aplicações é a elevada retração por secagem, recorrente em materiais de pequenas espessuras e com grande presença de finos, ocasionando a geração de fissuras.

A retração por secagem acarreta em inúmeras patologias, como entrada de íons agressivos, decorrente da fissuração, ou deformações exageradas, resultando no encurvamento encontrado em bordas de placas, conhecido como “curling”, decorrentes aos momentos internos gerados pelo elevado gradiente de umidade nestes materiais.

## 1.2 OBJETIVO DE ESTUDO

Este trabalho tem como objetivo geral a aplicação da tecnologia de ativação alcalina utilizando resíduos industriais, para desenvolver argamassa autonivelante híbrida contendo baixo teor de cimento Portland. Dentre os objetivos específicos estão:

- Verificar a reatividade potencial para composição contendo cinza pesada (CZP), lama vermelha (LV) para a produção de ativações alcalinas;
- Avaliar composições autonivelantes de ativações alcalinas com substituição de cinza pesada (CZP) por teores de 30, 10, 5 e 2,5% cimento Portland (CP) e misturas ternárias substituindo o teor de 10% de CP por 25, 50 e 75% de cinza de casca de arroz (CCA);
- Verificar nas ativações alcalinas estudadas seu comportamento mecânico e de durabilidade e a microestrutura dos materiais produzidos com o intuito de compreender os produtos e as reações das ativações.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas pesquisas referentes à composição de ativações alcalinas e estudos de retração.

Inicialmente, apresenta-se um levantamento com as principais matérias-primas utilizadas na confecção de produtos de ativação alcalina (AAS), apresentando suas características, comportamento, estudos recentes e influência dos materiais utilizados na ativação.

Em seguida são descritas as propriedades, comportamento e trabalhos recentes para argamassas autonivelantes. Por fim é descrito os mecanismos de retração para as argamassas.

### 2.1 AGLOMERANTES DE ATIVAÇÃO ALCALINA (AAS)

Shi et al. (2011) definem cimentos álcali-ativados em dois componentes: material cimentante de natureza silicoaluminosa e ativador alcalino. Uma grande variedade de produtos, subprodutos e resíduos industriais como escórias de alto forno, cinzas volantes e metacaulim são utilizados como silicoaluminosos e os ativadores alcalinos usualmente utilizado são os álcalis cáusticos e sais alcalinos como ativadores.

Palomo et al. (2014) classificam os cimentos de ativação alcalina com precursores de cinza volante em três principais categorias:

*Cimentos moderadamente ricos em cálcio [sistemas  $(Na, K)_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ]:* este modelo ocorre em materiais com presença de CaO superior a 10% sob condições alcalinas moderadas, como no caso da ativação de escórias de alto forno. O principal produto dessa hidratação é o gel C-S-H, parecido com o gel obtido da hidratação do cimento Portland, porém com pequena presença de Al na sua estrutura (gel C-A-S-H);

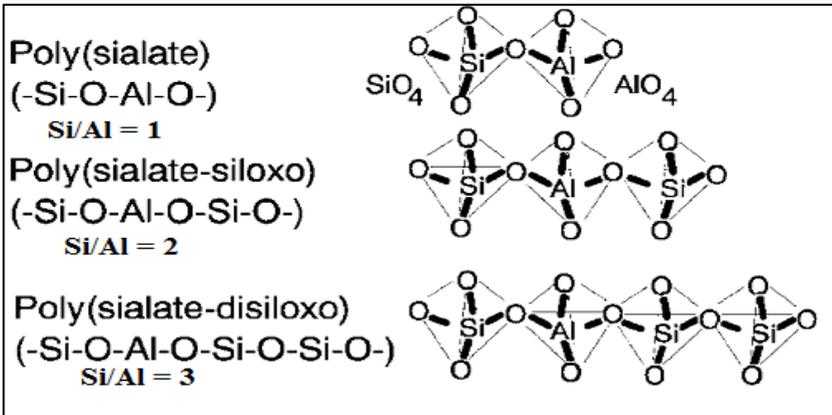
*Cimentos de baixo cálcio [sistemas  $(Na, K)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ]:* esta categoria possui materiais com baixo conteúdo de CaO (< 10%), como a cinza volante e o metacaulim, neste caso condições de trabalho mais agressivas são necessárias para um início de reação (meio alcalino forte e cura em temperaturas elevadas, entre 60° a 200°C). Os principais produtos de hidratação são polímeros alcalinos inorgânicos tridimensionais, conhecidos por zeólitos, sendo um gel N-A-S-H.

*Ativação alcalina mista ou cimento alcalino híbrido:* recebe esta nomenclatura devido a utilização de dois tipos de materiais, resultando na ativação alcalina de materias com mais de 20% de CaO. Esta categoria é dividida em dois grupos. Grupo A elevada proporção de adições minerais (>70%) e baixa proporção de clínquer de cimento Portland, como

exemplo misturas de cinza volante e cimento Portland. Grupo B não apresenta cimento Portland na sua composição, sendo compostos por cinza volante e escória de alto forno, por exemplo. Os produtos de hidratação desta categoria são complexos, incluindo C-A-S-H e (N,C)-A-S-H, sendo este último um gel de N-A-S-H com alto teor de cálcio.

Para a realização de AAS a relação de Si/Al é um parâmetro importante, uma vez que os minerais silicoaluminosos apresentam composições diferentes entre si. Davidovits et al. (1994) utilizaram o termo polissialatos (poli-silico-aluminatos) referente a relação silício e alumínio (Si/Al) na qual os valores não podem ser menores do que 1, em razão da repulsão eletrostática que os tetraedros de alumínio causariam. As estruturas destes polissialatos são caracterizadas como polímeros naturais. Sua formação e denominação varia de acordo com o arranjo e de sua relação Si/Al. A Figura 3 apresenta as estruturas do polissialato (Si/Al = 1), polissialato-siloxo (Si/Al = 2) e polissialato-disiloxo (Si/Al = 3).

Figura 3 - Estrutura dos polissialatos de acordo com razão Si/Al



Fonte: (Davidovits, 1994)

As relações molares de Si/Al menores geram estruturas tridimensionais, conhecidas como estruturas zeolíticas, capazes de gerar resistências mecânicas elevadas, entretanto, essas razões molares de Si/Al chegam até 35, produzindo materiais com ligações poliméricas mais extensas, na qual o alumínio liga longas cadeias de Si-O-Si-O, sendo que estas cadeias

amplas apresentam maiores resistência ao fogo e altas temperaturas (PINTO, 2004).

Conforme Davidovits (1982) para a execução da dosagem de um geopolímero outras relações molares além de Si/Al são importantes, sendo mencionado pelo autor que a melhor relação  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ficar em torno de 1,00 e superior a 0,80; relação  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  entre 0,20 e 0,48; a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3,30 e 4,50 e relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 10 e 25, pois se estes parâmetros forem inferiores o óxido de alumínio-silicato em excesso pode policondensar e permanecer em forma de pó branco no interior do produto endurecido. No entanto estas relações variam de acordo com autores, conforme visto na

Tabela 1, na qual são apresentadas as principais relações molares para as ativações alcalinas.

Tabela 1 – Relações molares dos compostos utilizados para ativação alcalina

Autor	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$	$\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Solução/Agglomerante
Davidovits (1982)	3,5 a 4,0	0,20 a 0,28	15 a 17,5	0,8 a 1,2 (1,0)	-
Barbosa et al. (2000)	3,3 a 4,5	0,2 a 0,48	10 a 25	-	-
Hardjito e Rangan (2004)	3,9	0,1	12,4	-	0,3 a 0,4
Detphan e Chindaprasirt (2009)	4,08 a 16,32	-	Variou (flow)	1 a 2,22	Variou (flow)
Vargas et al. (2011)	4,45	0,2; 0,3 e 0,4	8,51; 11,64; 18,11	-	0,52; 0,57; 0,62 argamassas
Kumar e Kumar (2011)	2,15	0	-	-	0,35

Continua...

....Continuação

Autor	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solução/Aglomerante
Zhang et al. (2012)	1	-	4,63 a 9,26	0,74 a 1,47	-
Bigonzi et al. (2014)	2,97 a 4,00	0,12; 0,16; 0,18; 0,20	-	-	0,45
Aydin, Baradnan (2014)	5,85	0; 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6	-	-	0,44 argamassa 0,33 pasta
Peng et al. (2015)	-	0,5	2,45	-	0,4
Ma e Ye (2015)	2,62	1; 1,5	12,96 e 19,44	-	0,35

Peng et al. (2015) afirmam que o grau de reação e formação de produtos em cimentos de baixo cálcio é mais elevado quando o material precursor utilizado é o metacaulim, devido ao alto teor de alumina e menores dimensões de partículas.

Foi observado para Detphan e Chindaprasirt (2009) relações Si/Al de 4,1, 6,1, 9,5 e 16,3, razões tão elevadas comparadas com outros trabalhos, em razão da substituição do material precursor por cinza de casca de arroz (CCA) rica em sílica, entretanto os autores obtiveram menores respostas de resistência para maiores relações de Si/Al.

Zhang et al. (2012) realizaram pesquisa variando as relações molares de Na/Al entre 0,74 até 1,47 e observaram que para relações molares de Na/Al superiores a 1 apresentaram um acréscimo de reações de geopolimerização de amostras de metacaulim ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio.

Para uma melhor padronização e conformidade de aplicação é necessário que os cimentos ativados alcalinamente atendam às exigências de técnicas normativas antes de sua comercialização. A Ucrânia é uma das pioneiras na qual normatiza a utilização de cimentos e concretos de ativação alcalina, conforme pode ser observado na norma DSTU B V.2.7-181

(2009), na qual regulamenta e classifica a aplicação de cimentos com ativação alcalina, conforme visto na Tabela 2.

*Tabela 2 - Classificação de ativação alcalina conforme norma Ucrâniana DSTU B V.2.7-181:2009*

Tipos de Cimento		Conteúdo (% em massa)				
		Componente Aluminossilicato				
Cimento Alcalino	Nomenclatura	Escória de Alto forno	Clínquer Portland	Cinza Volante	Basalto	Mistura alcalina (Na, K)
ACEM I	Cimento de escória alcalino	90-100	0-10	-	-	1,5 – 12
	Cimento alcalino de escória com adição de cinza volante	55-90	0-10	10-35	-	1,5 – 12
ACEM II	Cimento Portland alcalino	-	100	-	-	1,5 – 12
ACEM III	Cimento pozolânico alcalino ACEM III-B	20-64		36-80	-	1,5 – 12
		20-64		-	36-80	1,5 – 12
ACEM IV	Cimento de escória Portland alcalino	36-89	11,64	-	-	1,5 – 12
ACEM V	Cimento composto alcalino	30-50	5-10	40-65	-	1,5 – 12

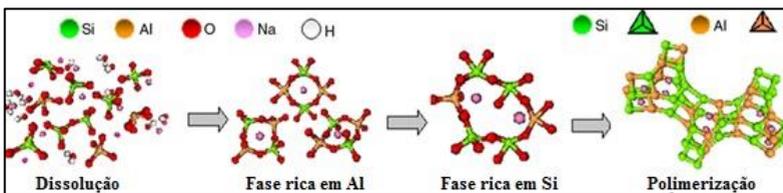
Fonte: DSTU B V.2.7-181 (2009)

Esta regulamentação representa um início de normatizações que podem ser seguidas por outros países, realizando maior divulgação e aplicação de ativações alcalinas em estruturas.

## 2.2 PROCESSOS DE ATIVAÇÃO

O principal objetivo das misturas de ativação alcalina corresponde na obtenção de uma fase inicial de gelatinização para então, polimerizar (PINTO, 2004). Palomo et al. (2004) propuseram um modelo de ativação alcalina de cinzas volantes, sendo constituído por dois estágios: *nucleação*, correspondente a dissolução de aluminatos presentes na cinza volante e na formação por polimerização de complexas espécies iônicas; e *crescimento*, que ocorre quando os núcleos apresentam tamanho máximo, aumentando os cristais. O resultando desta ativação é a formação do componente N-A-S-H, conhecido como “zeólita pioneira”. O modelo de forma mais detalhada para explicar a formação do gel N-A-S-H é visto na Figura 4. No primeiro estágio, quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina ocorre a sua *dissolução* em monômeros de sílica e alumina. Estes monômeros interagem para formar dímeros, no qual reagem com outros monômeros para formar trímeros, tetrâmeros, assim sucessivamente.

Figura 4 - Mecanismo de reação de ativação alcalina para a formação do gel N-A-S-H

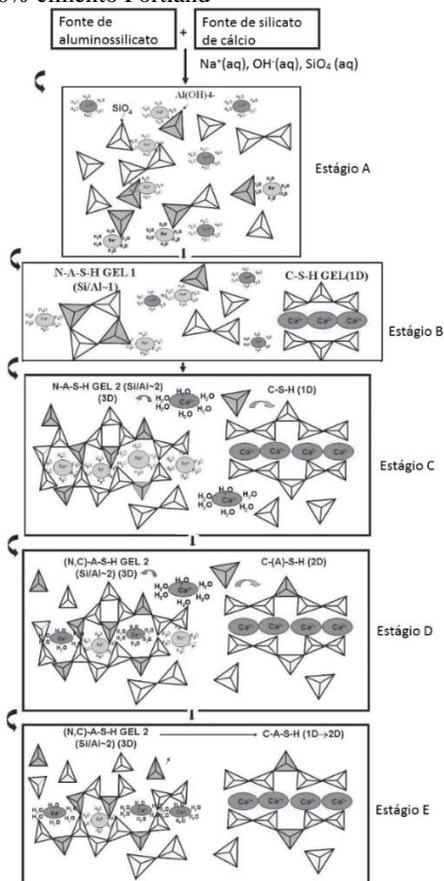


Fonte: Palomo et al. (2014)

Quando a solução satura, *precipita* um gel N-A-S-H metaestável, rico em Al, como um produto intermediário da reação. Esta formação pode ser explicada pelo alto conteúdo de Al<sup>3+</sup> no meio alcalino nas fases iniciais da reação (primeiros minutos até as primeiras horas), causando uma dissolução mais rápida das ligações Al-O por serem mais fracas que Si-O. Na medida que ocorrem as reações, mais grupos de Si-O do aluminossilicato dissolvem, aumentando a concentração de silício no meio e sua proporção no gel N-A-S-H. A reorganização final do polímero é determinada por esta composição final, assim como a distribuição dos poros na microestrutura do material.

Garcia-Londeiro et al. (2013a) realizaram modelo de sistemas de ativações alcalinas híbridas de 70% cinza volante, 30% cimento Portland e ativador composto por NaOH e silicato de sódio, visto na Figura 5, o modelo descreve desde as primeiras horas até um ano completo de reação.

Figura 5 - Modelo de ativação alcalina para cimentos com híbridos de 70% cinza volante e 30% cimento Portland



Fonte: García-Londeiro et al. (2010)

O modelo inicia similar a ativação alcalina de *cimentos de baixo teor de cálcio*, através da dissolução das fontes de aluminossilicatos e cálcio na

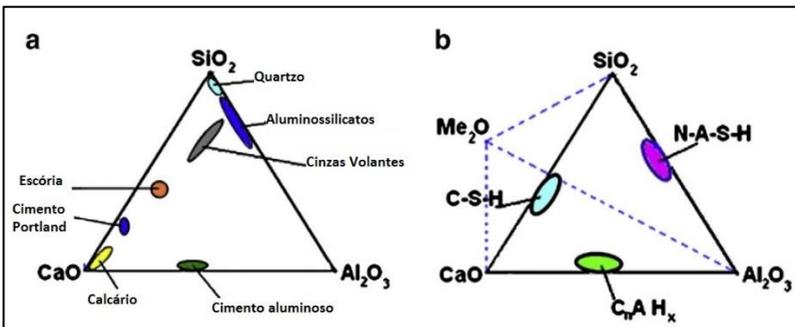
solução alcalina, rompendo as cadeias de Si e Al da cinza e de Ca-O e Si-O no cimento Portland (Estágio A).

Quando a solução se apresenta saturada inicia-se a precipitação de gel N-A-S-H e um tipo de gel C-S-H resultado da dissolução do cimento Portland (Estágio B). Com a evolução de tempo há a maior dissolução de Si, transformando as cadeias de géis N-A-S-H de tipo 1 (1D e Si/Al~1) em géis N-A-S-H tipo 2 (3D e Si/Al~2) (Estágio C).

Com a evolução das reações os íons de Ca e Al presentes no meio aquoso da solução se difundem através da matriz cimentícia formada, gerando o gel C(A)-S-H (2D). Uma pequena parcela de íons Ca que não formaram os géis C-S-H interagem com o gel N-A-S-H para formar um gel (N,C)-A-S-H, que conforme García-Londeiro et al. (2010) mantém a estrutura tridimensional. Esta situação se mantém até 28 dias de cura para os cimentos híbridos (Estágio D). O gel C-A-S-H formado recebe maiores quantias de sílica e alumina, sendo representado o cimento híbrido com tempo de cura de 1 ano no Estágio E.

Para melhor compreensão das reações ocorridas, Shi et al. (2011) elaboraram um diagrama de sistemas ternários entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , com o intuito da inovação e desenvolvimento de novos tipos de cimento, conforme visualizado na Figura 6(a), em que é possível observar o composto formado, Figura 6(b), de acordo com o mineral precursor utilizado na mistura.

Figura 6 - Materiais cimentantes anidros no sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (a) e seus produtos de hidratação em sistemas  $\text{Me}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (b)



Fonte: Shi et al. (2011)

Pinto (2004) afirma que a ordem de mistura dos componentes influencia na ativação alcalina, sendo indicado misturar primeiramente os materiais solúveis, sendo compostos por água, hidróxidos, silicatos e alumina solúvel, deixar maturar para somente depois adicionar os componentes insolúveis, formado pelos precursores.

Dentro do ambiente acadêmico, vários estudos já foram realizados sobre o emprego de materiais com ativação alcalina, conforme apresentado de forma resumida na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades de misturas de materiais ativadas alcalinamente

Fonte	Materia l	Na OH (M)	Slu mp/ Flow (mm )	Resistên cia a Compre ssão (MPa)	Resistê ncia a flexão (MPa)	Sol/ Agl	Tempera tura e tempo de Cura
Pinto (2004)	Argam assa	12, 15, 18	N.I.	27,15 – 50,90	N.I.	0,85 – 1,00	80°C, 2, 4, 6 h
Fernán dez- Jiméne z, Palomo (2005)	Argam assa	6 – 12	N.I.	32 – 91,6	4,4 – 12,3	0,35 – 0,40	85°C, 20 h
Fernán dez- Jimene z et al.(200 6b)	Concret o	8 e 12,5	N.I.	29 – 43,5	6,86	0,4 e 0,55	85°C, 20 h
Criado et al. (2007)	Pasta	7	N.I.	15-70	N.I.	0,4	85°C, 8 h e 7, 28, 60, 90, 180 d

Continua...

....Continuação

Fonte	Materi al	Na OH (M)	Slum p/ Flow (mm)	Resistê ncia a Compr essão (MPa)	Resistê ncia a flexão (MPa)	Sol/ Agl	Temper atura e tempo de Cura
Sathonsao waphak et al. (2009)	Argam assa	5 – 15	> Sol/A gl < SS/N aOH > flow	42 – 52	N.I.	0,42 9 – 0,70 9	75°C, 48 h
Diaz-loya et al. (2011)	Concr eto	14	100- 150	10-80	2,24 - 6,41	0,4- 0,94	60°C, 72 h
Kumar e Kumar (2011)	Pasta	6	N.I.	Maior resistên cia para 60°C	N.I.	0,35	27°C, 24 h e 60°C, 4 h
Chithiraput hiran, Neithalath (2013)	Argam assa	8	N.I.	20 – 25	N.I.	0,03 – 0,10 Na <sub>2</sub> O /pó	25, 35 e 40°C, 72 h

Legenda: Sol/Agl (relação de solução por aglomerante, em massa); N.I (Não informado).

É observado uma variação de molaridade do hidróxido de sódio NaOH entre 5 e 18 N e resistência superiores entre 10 e 90 MPa quando realizado ensaios a compressão das amostras. Há grandes variações de temperatura, entre 25 a 85°C, observando variações de tempos de cura térmica superiores a 72 horas.

Portanto é possível concluir que as realizações de ativações alcalinas apresentam grandes variações de tratamento para uma adequação para reatividade dos materiais utilizados.

## 2.3 MATÉRIAS PRIMAS

### 2.3.1 Precursores

Para a obtenção de ativações alcalinas são necessários materiais silicoaluminosos, também conhecidos como precursores, assim como uma solução alcalina. Os materiais mais difundidos para uso de componente silicoaluminoso nos compostos de ativação alcalina são: metacaulim, cinza volante, escória de alto forno, cinza pesada, sílica fume e cimento Portland.

Fernández-Jiménez e Palomo (2003) afirmam que é muito importante saber a quantidade de sílica reativa nas ativações alcalinas, já que é esta parcela que reagirá com a alumina para formar o material cimentante. O uso de cinza volante da classe F (baixo teor de cálcio) já é bem difundida na execução de ativações alcalinas (PALOMO et al., 2004), suas partículas têm formato esférico, e sua finura encontra-se na faixa de 200 – 1 µm, sendo estas características impactantes na propriedade do produto final (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005; VAN JAARSVELD e VAN DEVENTER, 1999).

Para pesquisa de Fernández-Jiménez e Palomo (2005) foram utilizadas cinzas volantes tipo F (baixo teor de cálcio), cinza volante mais indicada para confecção de ativação alcalina, sua constituição apresentou 50% de suas partículas com dimensão inferior a 50 µm. Quanto menor sua partícula e menor a taxa de cálcio presente mais reativa.

Conforme Wallah e Rangan (2006), o metacaulim é um material com alta taxa de dissolução em meio alcalino, com uma produção controlada de relação Si/Al na ativação alcalina, porém apresenta desvantagem por ser um produto oneroso, que necessita calcinação por várias horas em temperaturas entre 500 e 700°C para atingir alta reatividade, gerando mais materiais amorfos. A utilização do metacaulim também não contribui para o emprego de resíduos da construção civil.

As especificações de precursor com baixo teor de cálcio adequadas para uso em cimentos de ativação alcalina são: porcentual não queimado < 5%;  $Fe_2O_3 \leq 10\%$ ;  $CaO \leq 10\%$ ;  $SiO_2$  reativa > 40%; 80-90% das partículas < 45 µm; conteúdo de fase vítrea > 50%; relação  $SiO_{2\text{reativo}}/Al_2O_{3\text{reativo}} > 1,5$  (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2003; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006b). Estes fatores influenciam diretamente numa melhor reatividade do material precursor, ocasionando em estruturas com maiores resistências e durabilidade.

Quando não há a possibilidade de trabalhar com precursores dentro das especificações citadas anteriormente, pode-se realizar tratamentos para

uma melhoria na reatividade do mineral, dentre estes tratamentos é possível: realizar moagem para diminuição do tamanho das partículas do mineral precursor; realizar queima do mineral em altas temperaturas para aumentar o conteúdo de fase vítrea do mineral, realizar combinações do precursor com outros minerais para obter misturas mais próximas a necessária para realizar a álcali-ativação.

Os minerais visados para realização de ativação alcalina neste trabalho são: cinza pesada (CZP), lama vermelha (LV) e cinza de casca de arroz (CCA), sendo este último objetivado para obter maiores teores de sílica reativa na amostra. Características e propriedades destes materiais precursores são apresentadas nos tópicos a seguir.

Estes minerais revisados são de grande relevância devido à grande geração de cinzas pesadas e cinzas de casca de arroz para a região sul do Brasil.

#### 2.3.1.1 Cinza Pesada (CZP)

No procedimento de geração de energia através de queima de carvão dois tipos de resíduos são desenvolvidos: a cinza volante, sendo aproximadamente 60% da geração de resíduo de termoelétricas e de fácil valorização na produção de cimentos e concretos e a cinza pesada, representando os 40% restantes, material que é resfriado e transportado hidráulicamente para depósitos (CHERIAF et al., 1999).

Segundo Ranganath et al. (1998) a cinza pesada apresenta algumas frações de tamanho que podem ser consideradas pozolânicas, especialmente partículas abaixo de  $75\mu\text{m}$ , sendo este diâmetro presente em cerca de 65% das cinzas pesadas.

Provis et al. (2015) afirmam que as cinzas pesadas são potenciais precursores para aplicação em ativações alcalinas, seu grau de reação depender de sua morfologia, tamanho de partícula, propriedades de superfície e conteúdo de fase amorfa, entretanto podem apresentar significante conteúdo de metais pesados, característica preocupante quando analisado a lixiviação.

Comparativamente as cinzas pesadas tendem a apresentar granulometria mais grossa que as cinzas volantes, tendo tamanhos de partículas da escala de areias e britas, necessitando, portanto, de um tratamento para a diminuição de suas dimensões quando aplicados em ativações alcalinas, com o intuito de aumentar sua superfície específica e consequentemente sua reatividade.

Vargas (2006) pontua dois fatores para baixas reatividades de cinzas provenientes da queima de carvão, sendo a primeira provável razão a

configuração de uma camada superficial vítrea, densa e quimicamente estável, dificultando na sua dissolução e o segundo fator seria a existência de estáveis e extensas ligações de sílica-alumina com baixas quantias de Ca, necessitando uma quebra para o início da ativação.

Outro processo para realizar tratamento neste material é a realização da calcinação em altas temperaturas, com o intuito de aumentar o teor de mineral amorfo, elevando a reatividade deste material precursor.

#### 2.3.1.2 Lama Vermelha (LV)

Lama vermelha ou rejeito de bauxita é produzido durante a lixiviação alcalina de bauxita, sendo umas das principais preocupações da indústria de alumínio/alumina do ponto de vista da conservação e proteção do meio ambiente. Cada tonelada de alumina produzida gera cerca de 1,5 toneladas de resíduo de lama vermelha, sendo estimado que quase 90 milhões de toneladas de lama vermelha é produzida anualmente em todo o mundo (KUMAR et al., 2006).

A principal composição das lamas vermelhas são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo adequada para a produção de ativações alcalinas, embora talvez seja necessário um tratamento térmico prévio (PROVIS et al., 2015). Em razão da baixa reatividade da LV, estudos referentes a ativação alcalina são realizados em compostos binários em conjunto com material precursor.

Zhang et al. (2014) estudaram uma composição binária entre lama vermelha (composta por 22,82% de  $\text{SiO}_2$  e 15,06% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cinza volante com razão mássica de 1:4. Para a ativação alcalina foram fixadas as relações molares de  $\text{Si}/\text{Al} = 2,0$  e  $\text{Na}/\text{Al}$  entre 0,6 e 1. Os valores de resistência a compressão para as amostras variaram entre 11,3 a 21,3 MPa.

Pan et al (2002) produziram uma ativação alcalina com o uso de lama vermelha em conjunto com escória de alto forno, a lama utilizada pelos pesquisadores apresentou relação  $\text{Si}/\text{Al} = 2,48$ , sendo utilizado o silicato de sódio como ativador alcalino. A relação água/aglomerante utilizado na pesquisa foi de 0,5, sendo realizada cura nas primeiras 24 horas ao ambiente de 20°C e depois cura em ambiente de umidade relativa de 100%. Os autores obtiveram uma pasta com boa resistência a ataques químicos e a microestrutura das argamassas se apresentaram pouco porosas.

A utilização de LV em ativações alcalinas usualmente acarreta em resistências para ensaios mecânicos de compressão muito inferiores quando comparadas a ativação de resíduos de cinza volante.

### 2.3.1.3 Cinza de Casca de Arroz (CCA)

As cinzas de casca de arroz são resíduos agroindustriais da produção do arroz e sua geração no ano de 2009 foi aproximadamente de 6,7 milhões de toneladas conforme a Food and Agriculture Organization (FAO, 2007). Sua produção ocorre através da queima da casca de arroz, normalmente com controle de queima. A influência do conteúdo de sílica varia de acordo com o tratamento dado para a cinza, entretanto há a predominância da  $\text{SiO}_2$  amorfa (XU et al. 2012).

Detphan e Chindaprasirt (2009) estudaram a realização de mistura binária de cinza volante (CV) com cinza de casca de arroz (CCA) nas proporções de 100%, 80-20%, 60-40% e 40-60% de CV-CCA. Os autores observam que ao acrescentar CCA foi necessário aumentar a quantidade de água extra para produzir argamassas de mesma trabalhabilidade, consequentemente afetando a resistência e o sistema de poros das amostras. Conforme estudo químico a CCA apresentou 92% em massa de  $\text{SiO}_2$ , levando as misturas a obterem relações molares de Si/Al de 4,08 até 16,32.

Kusbiantoro et al. (2012) analisaram o efeito do incremento de CCA (90% de sílica) em concretos álcali-ativados baseados em cinza volante, substituindo a CV por 3% e 7% em massa de CCA. Os autores observaram um aumento da resistência a compressão em conjunto com o acréscimo de CCA e também afirmaram que a redução de CV por CCA causou atraso na dissolução e policondensação da alumina dos materiais precursores no qual afetou o processo de gelificação da solução. Este atraso gerou estruturas poliméricas de polissialatos com valores um pouco superiores comparados a ativação de cinza volante pura, justificando as maiores resistências.

A cinza de casca de arroz também pode ser utilizada como fonte de sílica solúvel para o ativador, conforme estudo realizado por Bouzón et al. (2014) em CCA com 85,58% de  $\text{SiO}_2$ . Os autores obtiveram solução de sílica solúvel a partir da CCA utilizando uma mistura de CCA, NaOH e água destilada, fervendo em um sistema de refluxo durante um intervalo de 5 a 240 minutos, filtrando, lavando com água quente o filtrante e secando em estufa a  $60^\circ\text{C}$  para obter seu peso, sendo a diferença de peso considerada a sílica solúvel obtida da CCA.

Processo similar também foi realizado na pesquisa de Bernal et al. (2012), em seu trabalho foi analisado a preparação de ativadores com sílica solúvel proveniente de sílica reativa e cinzas de casca de arroz.

### 2.3.2 Ativadores

O complemento da ativação alcalina é dado pela solução de ativadores alcalinos. Pinto (2004) define os ativadores alcalinos ou alcalino-terrosos em hidróxidos ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R}(\text{OH})_2$ ), sais de ácidos fracos ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$ ), sais de ácido fortes ( $\text{Na}_2\text{CO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou sais silicatos ( $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$ ). Em que: R representa um íon alcalino do tipo Na, K, Li, ou alcalino-terroso Ca.

A utilização de ativadores nas ativações alcalinas pode ser realizada de duas maneiras, sendo utilizando apenas um tipo de solução alcalina, como o NaOH, na qual é nomeada como ativação simples ou na realização de composições para o ativador, utilizando um tipo de hidróxido em conjunto com silicato, denominado de ativador composto.

Cheng e Chiu (2003) definem que nas fases líquidas das misturas álcali-ativadas com ativadores compostos, os silicatos de sódio atuam como ligantes e as soluções de hidróxido alcalino atuam como dissolventes dos materiais precursores. Entretanto, sabe-se que em ativadores simples, onde há somente a utilização de hidróxidos, o mesmo atuará na dissolução e na policondensação.

O emprego de ativador alcalino simples de hidróxido de sódio (NaOH) é devido ao baixo custo, disponibilidade e baixa viscosidade do mesmo, quando comparado a ativadores compostos. A formação de carbonado de sódio, conhecido como eflorescência, é um problema comum para ativações simples com altas concentrações de hidróxido de sódio reagindo com o  $\text{CO}_2$  da atmosfera (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

Utilizar hidróxido de potássio (KOH) é outra alternativa para a composição de ativações alcalinas, entretanto para Duxson et al. (2007) foi observado menor cristalização para ativação de KOH quando comparado com NaOH para a ativação de metacaulim, assim como o hidróxido de sódio, o KOH também apresenta eflorescência na presença de elevadas concentrações de potássio.

As dosagens com ativadores compostos se dão por um processo reativo mais rápido e completo, quando comparadas com ativadores simples, em razão da presença de sílica solubilizada presente no silicato, disponíveis desde o início da mistura, sendo capazes de reagir rapidamente com o alumínio presente no precursor, para iniciar a formação dos polissialatos (PINTO, 2004).

Granizo (1998) observou que para promover dissolução da sílica e alumina em cimentos ativados alcalinamente, é necessário no mínimo 12M de concentração de hidróxido. Davidovits (1999) afirma que a concentração máxima é 20M, já que concentrações superiores a estas influenciam negativamente na reatividade das misturas. As concentrações

de ativadores de hidróxido utilizadas por Pinto (2004) foram entre 12M e 18M, este mesmo autor observou que ao aumentar a concentração do hidróxido aumenta a viscosidade do material, podendo dificultar a homogeneidade da pasta.

Duxson et al. (2007) observaram em misturas alcalinas de ativadores simples que para qualquer composição houve acréscimo de resistência elevando a relação Si/Al de 1,15 até 1,90, este último apresentando melhor resistência, os autores observaram decréscimo de resistência para relações molares superiores a 1,90.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) realizaram estudo sobre o efeito dos ativadores NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em cinzas volantes com ativação alcalina, os autores observaram que o acréscimo da molaridade de 6M até 12 M, aumenta a resistência mecânica das amostras.

Wallah e Rangan (2006) testaram razões molares de 8 e 14 M de NaOH, constatando que as maiores resistências a compressão foram obtidas nas amostras com 14M, independente da temperatura de cura. Nath e Sarker (2015) utilizaram razão molar constante de 14M para misturas de cinza volante e cimento Portland.

Porém não são apenas os diferentes tipos de materiais silicoaluminosos e as soluções alcalinas que interferem na ativação de produtos alcalinos, mas também condições de mistura e o tipo de cura destes materiais, influenciando fortemente na maneira em que as reações acontecem.

### 2.3.3 Cimento Portland (CP)

Conforme a NBR 5732 (ABNT, 1991), o cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico, proveniente da moagem de clínquer Portland, na qual é constituído em sua maioria por silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas somada a quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Pode-se adicionar a mistura materiais pozolânicos, escórias e/ou materiais carbonários.

Para a fabricação do cimento Portland é feita a moagem de sua matéria-prima, constituída por calcário (CaCO<sub>3</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>) e misturada em proporções adequadas para haver a queima em forno rotativo até a temperatura de 1450°C. Nesta fusão ocorre à formação de pelotas denominadas clínquers, estas matérias esféricas são moídas após resfriamento, formando um pó fino, na qual é adicionado um pouco de gesso, formando o cimento Portland (NEVILLE, 1997).

Os silicatos de cálcio representam mais que 80% do peso da maioria das composições de cimento Portland. O silicato tricálcico ou alita (C<sub>3</sub>S) é

mais importante no ganho de resistência no primeiro mês, o silicato dicálcico ou belita ( $C_2S$ ) reage mais lentamente, contribuindo para a resistência de longo prazo. Ambos ao reagirem com água formam hidróxido de cálcio cristalino (CH), também conhecida como Portlandita e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme as equações 1 e 2:

Hidratação da alita:

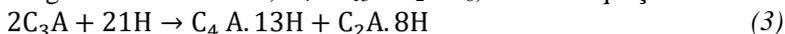


Hidratação da belita:



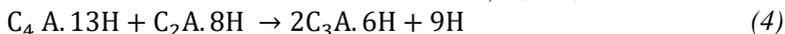
Porém observa-se que para a belita a quantidade de hidróxido de cálcio formado é três vezes menor que a alita.

A reação de hidratação do aluminato tricálcio é muito rápida, comparada com o  $C_3S$ . Ao reagir com a água o aluminato de cálcio gera cristais hexagonais metaestáveis,  $C_4AH_{13}$  e  $C_2AH_8$ , visto na equação 3:



Hidratos metaestáveis

Por sua vez, estes cristais metaestáveis se transformam espontaneamente em fase cúbica termodinamicamente estável,  $C_3AH_6$ .



Hidratos estáveis.

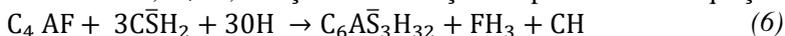
Ao reagir com a gipsita acrescentada ao clínquer do cimento Portland hidratado é formada a etringita, conforme a equação 5:



gipsita

etringita

Na fase ferrita,  $C_4AF$ , a reação de hidratação é representada na equação 6:



Para o processo de hidratação da pasta do cimento é importante considerar os períodos de início, meio e final de hidratação. A Figura 7 apresenta detalhadamente a evolução da hidratação das partículas de clínquer.

As partículas ainda em estado anidro (1) apresentam variada quantidade de compostos de matéria prima.

Nos primeiros instantes de hidratação das partículas, após a mistura, há a reação do  $C_3A$  com o sulfato de cálcio presente na solução, causando dissolução destes componentes na qual forma uma superfície de gel amorfo ao redor das partículas e alguns cristais de etringita (AFt) na borda deste gel, dispersos na solução, esta membrana será responsável pelo período de dormência (2).

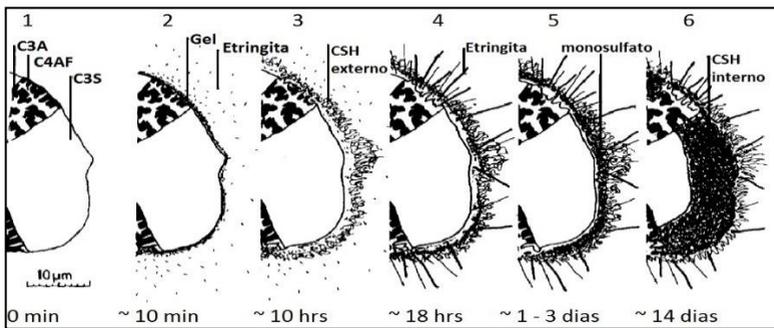
Em aproximadamente 10 horas ocorre a reação com o  $C_3S$  produzindo C-S-H externo sobre a malha de etringita (3).

Em 18 horas ocorre a hidratação secundária do  $C_3A$ , produzindo longos bastonetes de etringita, também há formação de C-S-H no interior da partícula devido a continuidade de hidratação do  $C_3S$  (4).

Entre 1 e 3 dias o  $C_3A$  reage com a etringita formando placas hexagonais de monossulfato de cálcio hidratado (AFm) (5).

Após 14 dias há formação suficiente de C-S-H interno para preencher o espaço entre a partícula e a camada externa (TAYLOR, 1990).

Figura 7 - Mecanismo de hidratação da partícula de clínquer



Fonte: Taylor (1990)

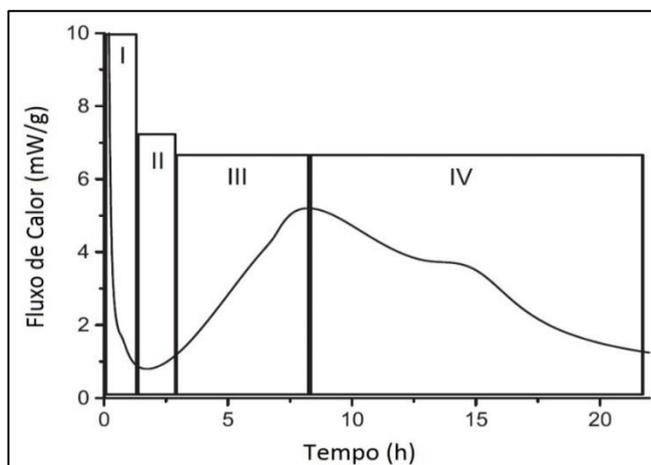
A evolução de calor no processo de hidratação de cimentos Portland é normalmente dividida em períodos, esquematizada na Figura 8. O período inicial (I) ocorre no instante em que as partículas de cimento entram em contato com a água, havendo o surgimento do primeiro pico na velocidade de hidratação na qual apresenta alta liberação de calor, correspondente à rápida dissolução do  $C_3A$ , visto através do mecanismo de hidratação da partícula do cimento Portland.

Na medida em que a superfície das partículas é hidratada a liberação de calor decresce, devido à formação do gel amorfo presente na superfície das partículas, mantendo-se baixa e constante, este período é conhecido como indução ou dormência (II).

O período de aceleração (III) corresponde a uma elevada evolução de calor em razão da retomada das reações nas partículas, através do  $C_3S$ , havendo rápida formação de CH e C-S-H, neste período usualmente encontram-se os tempos de início e fim de pega, assim como também é observada a formação de um segundo pico.

Após a formação deste pico a velocidade de hidratação decresce, conhecido como período de retardo ou pós-aceleração (IV), na qual ocorre após a extensa formação dos hidratos, diminuindo a liberação de calor da mistura. Nesta fase ocorre na maioria dos cimentos a formação de um terceiro pico, inferior aos anteriores e relacionado com a retomada da reação de formação de monossulfoaluminatos devido ao aumento na concentração de aluminatos, ocorrendo somente na disponibilidade de aluminato para reagir com a etringita.

Figura 8 - Evolução do calor de hidratação para cimento Portland



Fonte: Jansen et al. (2013)

## 2.4 COMPORTAMENTO DAS ATIVAÇÕES ALCALINAS

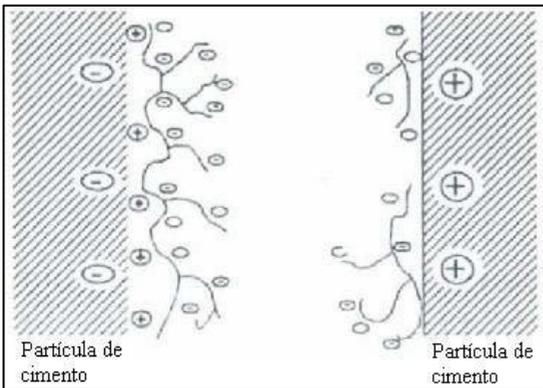
Conforme a NBR 11768 (2011) os aditivos são produtos adicionados durante o processo de preparação dos concretos, não excedendo 5% a massa de material cimentícios e com objetivo de modificar propriedades do concreto no estado fresco e/ou endurecido.

Neville (1997) afirma que os aditivos superplastificantes são de extrema relevância na utilização dos concretos autoadensáveis (CAA), pois tornam o concreto mais fluido. O principal efeito das moléculas dos superplastificantes é o de se enrolar em volta das partículas de cimento,

carregando negativamente, de modo a fazê-las se repelirem, resultando numa defloculação e dispersão das partículas de cimento, tornando possível a produção de concretos com elevada resistência ou trabalhabilidade. Para uma mesma relação a/c e mesmo teor de água na mistura, o uso de superplastificante aumenta trabalhabilidade do concreto, aumentando o abatimento de 75 mm para 200 mm, seguindo com a mistura coesiva.

Os policarboxilatos são os aditivos mais difundidos dentro os aditivos superplastificantes para utilização de materiais compostos por cimento Portland (MARTIN, 2005), capazes de retardar o tempo de pega de pastas de cimento, devido à repulsão eletrostática gerando uma maior dispersão das partículas de cimento, impedindo a formação de aglomerados localizados (TOLEDANO-PRADOS et al. 2013). O mecanismo de dispersão pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Mecanismo do aditivo superplastificante



Fonte: Aitcin (2000)

Para as misturas com superplastificantes existem teores limites que o aditivo influencia na fluidez, denominados pontos de saturação, na qual podem ser obtidos através do ensaio de teor de aditivo, entretanto estes limites diferem quando comparados a aplicação em ativações alcalinas ao invés de cimento Portland comum.

Demie et al. (2013) estudaram o efeito de diferentes proporções de superplastificantes policarboxilatos (3%, 4%, 5%, 6% e 7%) em concretos autoadensáveis compostos por aglomerante álcali-ativado de cinza

volante (baixo teor de cálcio). As composições das amostras são vistas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição das amostras variando superplastificante

Amostra	Cinzas volantes Kg/m <sup>3</sup>	Agr graúdo Kg/m <sup>3</sup>	Agr fino Kg/m <sup>3</sup>	NaOH		Silicato de sódio Kg/m <sup>3</sup>	Água extra		Superplast		Cura	
				Kg/m <sup>3</sup>	M		Kg/m <sup>3</sup>	%	Kg/m <sup>3</sup>	%	h	°C
S1	400	950	850	57	12	143	48	12	12	3	48	70
S2	400	950	850	57	12	143	48	12	16	4	48	70
S3	400	950	850	57	12	143	48	12	20	5	48	70
S4	400	950	850	57	12	143	48	12	24	6	48	70
S5	400	950	850	57	12	143	48	12	28	7	48	70

Fonte: Demie et al. (2013)

A cura foi realizada em estufa a 70°C por 48 horas. As características autoadensáveis só foram obtidas nas faixas de 6 e 7% de superplastificante, porém a amostra que apresentou melhor resistência a compressão para todas as idades foi a com 7% de superplastificante, os autores comentaram que a resistência aumenta devido a influência do aditivo na diminuição da espessura da zona de transição dos agregados. Palacios et al. (2009) analisaram a influência que superplastificantes (naftaleno, melamina e copolímero de vinil) tem sobre minerais de escória e ativador NaOH. Suas características são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características físicas e químicas dos superplastificantes estudados por Palacios et al. (2009)

Mistura	Base de melamina-	Base de naftaleno-	Copolímero de vinil
Teor de Sólidos (%)	40	40	25
pH	8,22	7,86	6,80
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,23	1.20	1.14

Continua...

...Continuação

Mistura	Base de melamina-	Base de naftaleno-	Copolímero de vinil
A viscosidade intrínseca (ml/g)	8,63	6,09	52,87
% C	29,03	46,59	34,05
Na (ppm)	39350	42400	38950
K (ppm)	2930	320	160

Fonte: Palacios et al. (2009)

Os tipos de aditivos superplastificantes, sua dosagem, o tipo de ligante e para as pastas de escória de alto forno estudadas o pH da solução alcalina influenciam nos parâmetros reológicos, para atingirem mesma tensão de escoamento as dosagens de superplastificantes para misturas Portland são dez vezes mais elevadas do que as de ativação alcalina, para pH do ativador NaOH de 11,7 e os aditivos copolímeros causaram maior redução da tensão de escoamento devido sua repulsão eletrostática e elevado peso molecular (PALACIOS et al., 2009).

Goldoni (2014) observou que ao adicionar superplastificante policarboxilato em matrizes de cimento, de ativação alcalina composto por metacaulim, obteve-se a melhor resistência para amostras com 1,5% de superplastificante. O autor observou maior viscosidade quando adicionado o superplastificante, sugerindo duas hipóteses sobre a influência do aditivo: queda do pH da mistura devido ao pH de 5,5 do superplastificante ou incompatibilidade do aditivo com os materiais da mistura.

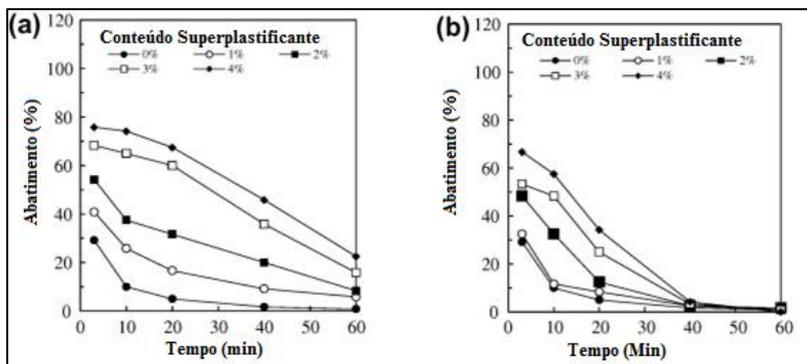
Palacios e Puertas (2005) estudaram o efeito dos superplastificantes policarboxilatos, copolímero de vinil, melamina e à base de naftaleno em argamassas e pastas de escória ativada alcalinamente. O ativador utilizado na pesquisa foi o hidróxido de sódio. O traço da argamassa utilizado foi 1:2 (aglomerante:areia). Os autores observaram que as misturas de escória com ativação de NaOH com o uso do superplastificante a base de naftaleno apresentou comportamento diferente das demais amostras, reduzindo significativamente a relação líquido/sólido e resultando numa melhor resistência mecânica. Sendo também observado um retardo do tempo de pega inicial e final comparada a escória sem aditivo.

Porém, conforme estudo de Sathonsaowaphak et al. (2009), a incorporação de aditivos superplastificantes com base de naftaleno não é eficaz para prover maior espalhamento de argamassas de ativação alcalina

constituídas de cinza pesada, sendo mais eficaz a incorporação de água, apesar de reduzir de forma pequena na resistência do material.

Jang et al. (2014) compararam a influência de superplastificante de naftaleno e policarboxilato em misturas de ativação alcalina com escória e cinza volante. Comparativamente é possível observar, conforme a Figura 10, que em meio alcalino o superplastificante naftaleno apresentou perda mais acentuada de espalhamento, assim como menor espalhamento comparado com o policarboxilato, sendo esta diferença explicada pelos autores devido ao efeito retardador do superplastificante.

Figura 10 - Efeito da perda do espalhamento em ativação alcalina de 50% cinza volante e 50% escória. (a) superplastificante à base de policarboxilato (b) à base de naftaleno



Fonte: Jang et al. (2014)

## 2.5 CONDIÇÕES DE MISTURA E CURA

As propriedades dos cimentos ativados alcalinamente variam de acordo com a categoria da ativação, o tipo de cura, assim como a temperatura de cura, restringindo a fabricação e utilização destes materiais. Em razão da maioria dos minerais precursores necessitarem trabalhar em condições de cura em temperaturas elevadas, para que haja o ganho de resistência esperado, seu emprego acaba restringido a pré-moldados (NATH e SARKER, 2015).

A ordem em que é feita a mistura dos materiais é relevante no resultado da ativação alcalina. Conforme Palomo e Glasser (1992) é aconselhável misturar inicialmente os materiais solúveis e posteriormente o restante.

Grande variedade de trabalhos prepara inicialmente a solução alcalina um dia antes da execução da mistura, para que a mesma fique em temperatura ambiente na execução da mistura (MA e YE, 2015; AYDIN e BARUDAN, 2014). Aydin e Barudan (2014), após a preparação da solução alcalina, misturaram inicialmente todos os materiais secos, adicionando depois a solução.

Bignozzi et al. (2014) misturaram cinza volante com a solução em um misturador planetário, durante 1 minuto, depois adicionou a areia, misturando por mais 30 segundos. Sathonsaowaphak et al. (2009) realizaram a mistura em ambiente controlado de 25°C para eliminar variações de temperatura. A mistura iniciou com cinza volante e a solução alcalina, misturando por 5 minutos em um misturador. Após este tempo foi acrescentado areia e outros líquidos (superplastificante e água), misturando por mais 5 minutos. Por último foi adicionado o silicato de sódio, misturando por mais 5 minutos, portanto não houve mistura prévia das soluções alcalinas. Marjanović et al. (2014) realizaram a mistura de ativador com água e em seguida misturaram a solução com cinza volante e areia normal.

Pinto (2004) afirma que é necessário selar as amostras enquanto é realizada a cura, para não haver retração devido à perda de água do material. Criado et al. (2005) analisaram a ativação alcalina de cinzas volantes classe F e ativador de NaOH simples e composto com silicato de sódio, com relação constante de solução/cinza igual a 0,4. Os autores afirmam que caso não haja um tipo de isolamento da amostra ocorrerá a carbonatação e diminuição do pH das mesmas, diminuindo o grau de ativação e a formação de géis alumino-silicatos. Além disso, uma parte do sódio presente no sistema quando em contato com o CO<sub>2</sub> da atmosfera produzirá bicarbonatos, reduzindo esse constituinte que poderia formar alumino-silicato alcalino.

Como observado em pesquisas recentes, Kumar e Kumar (2011) obtiveram maior resistência nas amostras de cinza volante com ativação alcalina curadas por 4 horas a 60°C do que amostras curadas por 28 dias a 27°C. Para ativação alcalina de materiais com baixo teor de cálcio a cura com temperatura elevada é fundamental, conforme visto por Fernández-Jiménez e Palomo (2005).

Xie e Ozbakkaloglu (2015) compararam o comportamento de concretos de cimento Portland com misturas ativadas alcalinamente de cinza volante e cinza pesada, ambas curadas em temperatura ambiente. Como resultados todas as misturas ativadas alcalinamente apresentaram valores inferiores de resistência a compressão que a de concreto com cimento Portland.

A utilização de até 30% em massa de CP em ativações alcalinas, nas chamadas ativações alcalinas híbridas, já foram estudadas por Nath e Sarker (2015) e Garcia-Londeiro et al. (2013a). Nestas composições é possível observar tanto a formação de géis N-A-S-H obtido das reações alcalinas como a formação de géis C-S-H devido a hidratação do cimento Portland.

Rovnaník (2010) estudou variações significativas da temperatura (10, 20, 40, 60, e 80 °C), de argamassas com ativação alcalina de metacaulim, observando que para misturas com a menor temperatura de cura utilizada o tempo de pega só iniciou após 4 dias, porém não influenciou nos resultados de resistência a 28 dias. O tempo de pega diminuiu com o aumento de temperatura de cura.

Palomo et al. (2004) estudaram o acréscimo de grau de reação para a relação de temperatura e tempo de cura de ativação alcalina de cinzas volantes classe F, através de ensaio de NMR (Ressonância Magnética Nuclear) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , nas frequências de 79,5 e 104,3 MHz. Os autores observaram que comparativamente a ativação em 85°C por 5 horas correspondeu produtos de reações similares a 24 horas em cura em 65°C e 1 semana em 45°C, sendo de extrema importância a cinética de dissolução e de reação na formação de zeólitas.

Para os moldes não é indicado o uso de formas metálicas e de PVC, devido a problemas de desmolde em curas de temperaturas elevadas, sendo indicado o uso de formas plásticas desmontáveis ou o uso de desmoldante de spray de silicone em moldes metálicos (LIVI, 2013; GOLDONI, 2014). Duxson et al. (2007) realizou moldagem em fôrmas de teflon.

Nath e Sarker (2015) afirmam que a utilização de CP em misturas binárias de ativações alcalinas podem ser uma saída para uma melhor reação de misturas curadas em temperatura ambiente, os autores afirmam que quanto maior a adição de CP mais rápido será o endurecimento das misturas.

## 2.6 RETRAÇÃO

A presença da água em um material pode ser observada de várias formas. De acordo com a Mehta e Monteiro (1994) a classificação da água em diversos tipos está baseada no grau de dificuldade com a qual ela pode ser removida. Essa classificação é útil na compreensão das propriedades da pasta, especialmente, no estudo das retrações.

A retração é uma das mais comuns causas de fissuras em estruturas, podendo causar, quando não controladas, deformações axiais e/ou empenamentos, gerando em perda de tempo de serviço de uma estrutura e perda de durabilidade.

A retração pode ser dividida em duas fases: a retração no estado fresco e a retração no estado endurecido, sendo alguns tipos de retração: plástica, autógena, por secagem ou hidráulica, térmica e por carbonatação.

A retração autógena é o fenômeno do material retrair sem perder massa, no qual está relacionada com o consumo de água pela reação de hidratação. Segundo Barcelo et al (2004), a retração autógena é uma deformação que ocorre a uma temperatura constante e sem troca de umidade com o ambiente. A força básica que atua nesse fenômeno é a retração química. À medida que a hidratação se desenvolve, o volume absoluto diminui. O início dessa retração se dá com a hidratação, assim que o cimento e a água entram em contato.

A retração autógena pode gerar tensões quando a movimentação está restringida e se essas tensões forem superiores às resistências, haverá fissuração. Para minimizar os efeitos da retração autógena, deve-se evitar o decréscimo da umidade relativa interna (BENTUR et al., 2001). Quando um material cimentício encontra-se em estado endurecido e há redução volumétrica, devido à perda de água do seu interior para o ambiente ocorrerá a retração por secagem.

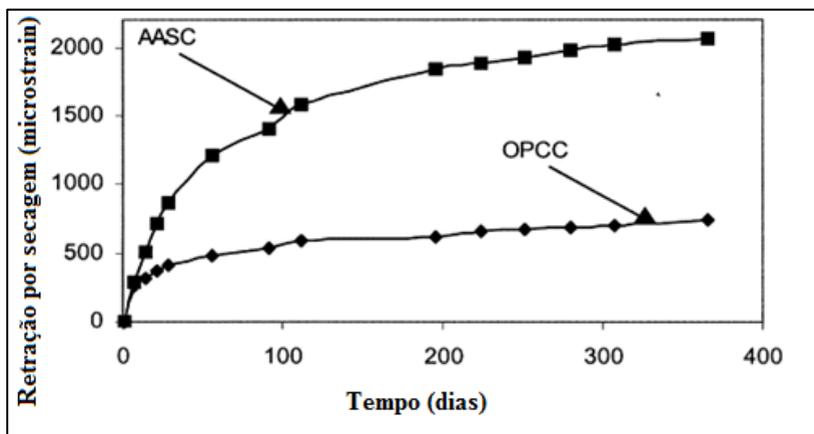
O volume de uma pasta de cimento hidratada é sensível ao seu teor de umidade, que, por sua vez, depende da umidade relativa do ambiente. Quando essa umidade relativa for inferior a 100% haverá um gradiente de umidade, resultando na contração da pasta. Essa diminuição no volume é a retração por secagem. Quando essa pasta for imersa em água haverá uma recuperação parcial do seu volume, sendo essa parcela da retração total por secagem, chamada de reversível ou recuperável. Já a parcela de retração permanente dá-se o nome de irreversível (Juenguer e Jennings, 2001).

Uma vez que o esqueleto do concreto a base de cimento Portland é bem estabelecido, ou seja, que acontece o início de pega, a retração por secagem será melhor resistida pelo concreto após 2 horas da pega inicial, mas o concreto continuará apresentando mudanças de volume por longos períodos (HOLT, 2001).

Porém, este comportamento é válido para misturas de cimento Portland, necessitando maior compreensão para as reações de misturas de ativação alcalina, entretanto atualmente há muito poucos trabalhos relatando o empenamento de compósitos álcali-ativados.

Collins e Sanjayan (2000) observaram que para concretos com ativação alcalina de escória houve uma maior retração por secagem. O ensaio foi realizado em 23°C e UR de 50%, durante 1 ano, pode-se observar a diferença de retração entre a ativação e cimento Portland na Figura 11.

Figura 11 - Retração de secagem para ativação alcalina e cimento Portland com relação água/aglomerante = 0,5



Legenda: AASC= Concreto de Ativação Alcalina de Escória; OPCC= Concreto de Cimento Portland

Fonte: Collins e Sanjaya (2000)

Os autores perceberam que os materiais de ativação alcalina (AAS) perderam menos umidade comparados com amostras de cimento Portland, devido apresentarem menor quantia de mesoporos, poros em escala molecular, variando entre 2 a 50 nm. Este resultado confirma que a retração por secagem é influenciada pela modificação da pressão capilar da amostra.

Para ativações alcalinas de cinza volante Ma e Ye (2015) analisaram o comportamento de retrações autógenas e por secagem variando a concentração das soluções de silicato de sódio, executando cura a 40°C por 7 dias. Para as medições de retração por secagem as amostras (40 x 40 x 160 mm) foram expostas num ambiente com uma temperatura constante de  $20 \pm 3$  °C e umidade relativa de  $50\% \pm 5\%$ . Os autores observaram que a retração foi afetada pelo teor de sílica e sódio, onde maiores concentrações de ativador apresentaram maior retração, porém,

comparado com pastas de cimento Portland ( $a/c = 0,4$ ) a retração da AAS foi menor, em ensaio com duração de 180 dias.

Os resultados de retração foram superiores comparados a literatura sendo atribuída a menor temperatura de cura ( $40^{\circ}\text{C}$ ) das amostras de Ma e Ye (2015), resultando numa densidade inferior para matriz, apresentando menor rigidez e resistência de encolhimento de secagem. Wallah e Rangan (2006) observaram que concretos com ativações alcalinas de cinza volante apresentaram tensão de retração por secagem em temperatura ambiente duas vezes maiores do que quando curadas termicamente ( $60^{\circ}\text{C}$  em 24 horas), ocorrendo a maior parte nas primeiras semanas.

## 2.7 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A atual revisão da literatura teve por objetivo identificar as recentes pesquisas sobre argamassas de ativação alcalina, podendo ser este um novo caminho para a diminuição de emissão de  $\text{CO}_2$  proveniente do uso de cimento Portland.

Quando realizada de forma adequada, as AAS apresentam resistência mecânica elevada em idades iniciais. Outro tópico relevante para a pesquisa encontra-se na contextualização de argamassas autonivelantes, apresentando espalhamento e fluidez necessários à obtenção destas propriedades através do uso de aditivos superplastificantes.

Para a confecção de compostos ativados alcalinamente é necessário o uso de uma solução alcalina e de um material rico em silicoalumina. As ativações alcalinas são consideradas em três grandes grupos: compostas de alto teor de  $\text{CaO}$ , baixo teor de  $\text{CaO}$  e misturas híbridas. Cada grupo apresenta diferentes estruturas de reação, tendo as ativações alcalinas com baixo teor de cálcio a predominância dos compostos N-A-S-H formados e os compostos álcali-ativados híbridos tem como produto a formação tanto de géis (N,C)-A-S-H e C-A-S-H.

Os ativadores mais difundidos na realização dos trabalhos são os hidróxidos de sódio e os silicatos de sódio. É observado que para maiores molaridades de hidróxidos em ativações alcalinas maior será a formação dos compostos do modelo de reação da mistura (formação de gel C-A-S-H ou N-A-S-H) e sua resistência, entretanto, caso ocorra elevada presença de hidróxidos há a provável formação de eflorescência (formação de cristais de Na ou K) nas misturas.

Os principais fatores influentes no grau de reação do material silicoaluminoso de cinzas volantes são os tamanhos das partículas anidras, assim como a composição e natureza do material.

Outro parâmetro importante para a ativação alcalina encontra-se no tempo de cura, assim como a temperatura em que as amostras são curadas. Conforme observado na literatura há maiores taxas de reação das amostras quanto maior o tempo e temperatura, nas faixas de 40 a 120°C, em que as mesmas são curadas.

A utilização de materiais precursores como a cinza pesada (CZP), necessita de tratamento para melhores resultados de ativação alcalina, entretanto para as misturas de lama vermelha (LV) somente foram observadas misturas com resistências à compressão muito baixas, inferiores a 5 MPa.

Utilizar misturas híbridas de ativação alcalina com cimento Portland é uma alternativa para uma aplicação de curto prazo para o mercado de trabalho, podendo gerar maiores graus de reação dos compostos, gerando mais formação de géis capazes de elevar a resistência das amostras.

O comportamento de superplastificantes em ativações alcalinas é controverso ao analisar a trabalhabilidade, alguns autores informam a maior compatibilidade de aditivos superplastificantes naftaleno, outros autores sugerem que os aditivos policarboxilatos trazem um ganho mais significativo ao espalhamento das misturas. Entretanto pode-se esperar que as misturas contendo naftaleno apresentem maiores perdas de trabalhabilidade em curto período de tempo.

Foi constatado a lacuna de conhecimento para estudos de ativações alcalinas de argamassas autonivelantes de composições híbridas entre cinza pesada e cimento Portland, acarretando no desenvolvimento desta pesquisa.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi realizada etapa exploratória com o intuito de observar o comportamento dos materiais precursores e os tipos de ativador utilizados.

Após este primeiro contato com o comportamento das misturas foi realizado tratamento para melhoramento da reatividade das amostras, através de um segundo programa experimental preliminar.

Sendo obtido resistências aceitáveis de certas misturas a partir deste segundo planejamento foi realizado o programa experimental definitivo, trabalhando com misturas binárias e ternárias entre CZP, CP e CCA.

#### 3.1 PRIMEIRO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR

Foram realizados testes para analisar a potencialidade de reação dos materiais precursores sem nenhum tratamento, sendo estes a cinza pesada (CZP) e a lama vermelha (LV). A solução utilizada foi o um ativador simples com 14M de NaOH, composto por hidróxido de sódio microperolado P.A. ACS e água deionizada. As especificações do hidróxido de sódio de pureza mínima igual a 97% estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Especificações limites do hidróxido de sódio utilizado

Impureza	Teor Máximo (%)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0
Cloreto (Cl)	0,005
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	0,003
Ferro (Fe)	0,001
Fosfato (PO <sub>4</sub> )	0,001
Níquel (Ni)	0,001
Potássio (K)	0,02
Mercúrio (Hg)	0,00001
Compostos nitrogenados	0,001
Metais pesados	0,002
Cálcio (Ca)	0,005
Magnésio (Mg)	0,002

Fonte: Sigma-Aldrich Brasil LTDA

As misturas realizadas levaram em consideração diversos fatores que influenciam na reatividade das argamassas, sendo estas apresentadas nos tópicos a seguir.

### 3.1.1 Molaridade do ativador

Com o intuito de verificar a influência da variação de molaridade dos ativadores foram realizadas composições de ativador simples para misturas de CZP, variando a molaridade em 5, 8 e 14M. Para preparar as soluções foram utilizados balões volumétricos, os cálculos de molaridade foram realizados de acordo com a equação:

$$M = \frac{m_1}{M_1 V} \quad (7)$$

Em que:

M = Molaridade;

$m_1$  = massa de NaOH (g);

$M_1$  = massa molar de NaOH = 40 (g/mol);

V = volume da solução (L)

Levando-se em consideração que com a ativação simples para diferentes molaridades não houve significativo acréscimo optou-se por realizar misturas de ativação compostas de 14M de hidróxido de sódio (NaOH) em conjunto com o silicato de sódio, foram realizadas composições em relações mássicas de 1:0,25 e 1:2 de NaOH para silicato.

Foi realizada medição de pH através de fita de pH, a solução de NaOH apresentou pH igual a 14 e o silicato de sódio pH igual a 12,5.

### 3.1.2 Tratamento de materiais precursores

Inicialmente foram realizadas dosagens simples de CZP com diâmetro inferior a 150 $\mu$ m e 14M de NaOH, realizando cura em temperatura ambiente, estufa (50 e 80°C) e banho-maria (70 e 80 °C). Foram realizadas diversas misturas para alcançar valor de resistência mecânica aceitável em 24 horas. As moldagens nesta etapa foram realizadas em corpos-de-prova cilíndricos com dimensões de 5x10 cm. As curas térmicas em estufa e banho-maria foram realizadas inicialmente nas temperaturas de 50°C e 80°C, respectivamente, sendo observada baixa reatividade foi realizada correção da temperatura, adotando 80°C para ambos.

Os tratamentos dos materiais, assim como as dosagens são observadas na Tabela 7, sendo realizado para duas amostras.

Tabela 7 - Testes preliminares de dosagens das ativações alcalinas

Precursor	Solução		Sol/pre	Rc 1 dia para Cura (MPa)				
	Molaridade	Ativador		Ambiente	Térmico		Banho-Maria	
					50°C	80°C	70°C	80°C
CZP								
<150µm	14M	NaOH	0,4	N	N	0	N	-
<75µm	14M	NaOH	0,6	N	N	0	N	0
moída 180'	14M	NaOH	0,6	N	N	0	N	0,74
	8M	KOH	0,6	N	-	0	0	0
	14M	KOH	0,6	N	-	0	-	0
Moída 450'	14M	NaOH	0,6	N	-	1	-	1
Moída 450' calcina da 900°C	14M	NaOH	0,6	N	-	1,20	-	0
	8M	KOH	0,6	N	-	0	-	0
	5M	KOH	0,6	N	-	0	-	0
Moída 450' calcina da 600°C	14M	NaOH	0,6	N	-	4,75	-	4,50
LV								
Natura	14M	NaOH	0,6	N	N	N	-	0
Calcina da 900°C	14M	NaOH	0,6	N	N	N	-	2,26 5
Calcina da 600°C	14M	NaOH	0,6	N	N	N	-	N
LV + CCA								
Natura	14M	NaOH	0,6	-	-	N	-	N

Legenda: N – Não endurecido após 24 horas; sol/pre – relação de solução para mineral precursor; Rc – Resistência à compressão

Para o tratamento das CZP foi adotado procedimentos de moagem dos minerais precursores em um moinho de bolas, utilizando 120 bolas com

29,7 mm de diâmetro, constando massa unitária igual a 1,30 kg e 150 bolas com 19,2 mm de diâmetro e massa unitária de 0,35kg, todas as moagens foram realizadas para mesma quantidade de 5000g de CZP.

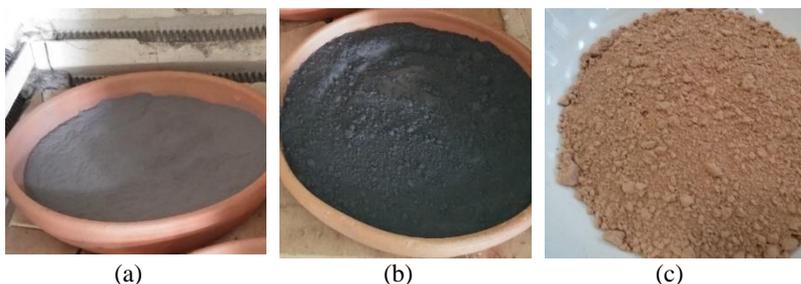
As moagens ocorreram inicialmente de forma a analisar a diminuição da granulometria da CZP, observando que em 45 minutos todas suas partículas passam pela peneira de 150 micra e que em dois ciclos de 90 minutos a textura da CZP moída se apresentou mais fina que a textura de CZP com diâmetro inferior a 75 micra. Um segundo tratamento da CZP foi realizado através de moagem por 5 ciclos de 90 minutos para diminuir sua granulometria e aumentar sua reatividade, sendo ambas utilizadas para uma nova dosagem.

Visando seguir com o tratamento do material precursor foi realizada calcinação em mufla (modelo Ceramic Furnaces KK 170 SO 1059) da CZP e LV nas temperaturas de 600 e 900°C, utilizando uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min. O patamar de queima foi de 1 hora.

Com este estudo preliminar foi possível observar baixa reatividade para quase todas misturas realizadas, sendo que amostras de CZP moídas por 5 ciclos de 90 minutos em moinhos de bolas e calcinadas em 600°C que apresentaram os melhores resultados, na qual estas foram escolhidas para um segundo estudo exploratório. Este melhor comportamento deve-se provavelmente a uma maior amorficidade da cinza após a calcinação à 600°C, fato constatado nos resultados de resistência das argamassas. As amostras de LV só apresentaram pequena resistência para precursores calcinados em 900°C apenas em cura úmida (banho-maria).

Na Figura 12 é possível observar a diferença visual da CZP sem tratamento (a), após passar por moagem durante 5 ciclos de 90 minutos (b) e após realização de calcinação em 600°C (c). É observado a grande alteração de coloração da cinza após cada um destes tratamentos, tornando a CZP mais escura quando moída e modificando a cor de cinza escuro para marrom claro após o tratamento em mufla.

Figura 12 - Aspectos da CZP (a) sem tratamento (b) após moer por 450' (c) após calcinação em 600°C



Esta modificação da coloração é explicada devido a combustão do carbono residual da cinza pesada, esta alteração após calcinação também foi observada no trabalho de Rocha Júnior et al. (2012).

A relação solução/precursor foi corrigida para após a dosagem da primeira amostra, que se apresentou muito seca, passando de 0,4 para 0,6. As ativações com apenas hidróxido de sódio se apresentaram muito friáveis e com grande umidade interna, uma vez que apresentaram baixa reatividade, não havendo a realização das fases de gelatinização e polimerização necessária para a formação dos compostos resistentes de uma ativação alcalina. O aspecto da argamassa moída a 450' é visto na Figura 13.

Figura 13- Aspecto da argamassa de CZP 450' de 14M NaOH



### 3.2 SEGUNDO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR

O segundo estudo exploratório foi realizado para aumentar a reatividade das amostras, foram realizadas misturas binárias, soluções compostas de hidróxido e silicato e pré-ativação em estufa (P.A.) por 4 horas em 80°C de solução misturado ao material precursor.

Foram estudadas duas relações de ativações compostas, sendo estas 1:0,25 e 1:2 de NaOH:Silicato. Como alternativa para o aumento de resistência das misturas foi escolhido substituir 30% em massa de cimento Portland CP-V ARI pela cinza pesada moída e calcinada.

A escolha de realizar uma pré-ativação em estufa da mistura da solução em conjunto com os materiais precursores se deu em razão da possível eliminação de uma cura prolongada em estufa ou banho-maria. As misturas ocorreram em agitador mecânico Fisatom modelo 713D com haste de hélice centrífuga (dissolutora).

O processo de mistura adotado consistiu na dissolução prévia da solução alcalina, formada por água destilada, hidróxidos e silicatos, na qual aguardou-se o seu resfriamento para o início da mistura das pastas. Após o período de agitação foi realizada pré-ativação das misturas em estufa de 80°C por 4 horas.

Para todas as amostras foram adotadas relações de material cimentante para areia igual a 1:2. Na Tabela 8 é possível observar o resumo das composições realizadas.

Tabela 8 – Segundo teste preliminar de dosagens das ativações alcalinas

Precursor	Solução		Sol/pre	Rc 1 dia para Cura (MPa)		
	Molaridade de Hidróxido	Ativadores NaOH:Silicato		Ambiente	Término 80°C	Banho-Maria 80°C
CZP						
Moída 450' 600°C	14M	1:0,25	0,9	-	0,96	0,48
		1:2		-	1,93	0,93
Moída 450' 600°C (P.A)	14M	1:025	0,9	0	-	-
		1:2		0	-	-
LV						
Calcinada 900°C	14M	1:2	0,9	-	N	-
Calcinada 600°C	14M	1:2	0,9	-	N	2,3
70% CZP + 30% CCA						
CZP moída 450' 600°C	14M	1:2	0,9	-	N	-
70% CZP + 30% CP-V						
CZP moída 450' 600°C	14M	1:0,25	0,9	0,51	8,92	-
		1:2		4,15	21,69	-
CZP moída 450'600°C (P.A)	14M	1:025	0,9	0,32	-	-
		1:2		3,05	-	-
70% LV + 30% CP-V						
Calcinada 600°C	14M	1:2	0,9	0	2,04	-

Legenda: N – Não endurecido após 24 horas; sol/pre – relação de solução para mineral precursor; Rc – Resistência à compressão; P.A= Previamente ativada

Para nenhuma amostra contendo LV foi obtida resistência a compressão satisfatória para 1 dia de cura, sendo descartada a tentativa de ativação deste mineral.

Conforme observado nos resultados, houve modificação da relação de solução com material precursor devido a correção do espalhamento através do ensaio de índice de consistência padrão segundo a NBR 13276 (ABNT, 2002).

Após esta segunda etapa de estudo preliminar foi possível realizar algumas conclusões referentes as misturas realizadas:

- Para as amostras em que foi realizado pré-tratamento térmico foi possível observar a presença de material que não reagiu, apresentando-se de forma líquida no interior dos corpos de prova, visto na Figura 14;

Figura 14 - Argamassas pré-tratadas com presença interna de material precursor em forma solúvel após cura



- Através dos valores de resistência a compressão das amostras é possível observar um melhor comportamento das amostras curadas em estufa em relação as curadas em banho-maria;
- Realizar mistura binária de CZP e CCA não resultaram em um material endurecido após cura em estufa;
- Ao utilizar 30% de CP nas misturas binárias com CZP não foi possível obter resistência satisfatória para curas em ambiente devido à baixa reatividade da CZP nesta temperatura.
- Para todas as amostras foi observado acréscimo de resistência com maiores relações de hidróxido:silicato. Havendo ganho significativo de resistência para as amostras binárias de CZP+CP curadas em estufa à 80°C para relações de hidróxido de sódio e silicato de sódio de 1:2.

Palomo et al. (2004) observaram que misturas de cinza volante moldadas com ativadores contendo 15% de silicato apresentaram estrutura porosa, porém mais densa que misturas sem a presença de silicato, já soluções contendo 85% de silicato apresentaram microestrutura muito densa, quase sem poros. Este fato justifica uma melhor resistência para maiores teores de silicato das argamassas de ativação alcalina híbrida compostas de cinza pesada e cimento Portland.

### 3.3 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste tópico serão apresentados os minerais precursores, soluções ativadoras, aditivos e agregados miúdos utilizados para o programa experimental final das ativações binárias e ternárias de CZP, CP e CCA.

#### 3.3.1 Mineral precursor

O mineral precursor utilizado para a confecção das argamassas autonivelantes de ativação alcalina foi a cinza pesada, sendo definida como matéria-prima principal das misturas.

A cinza pesada utilizada foi fornecida pelo Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, situado na cidade de Capivari de Baixa em Santa Catarina. A cinza de casca de arroz, proveniente do município de Alegrete, Rio Grande do Sul, foi obtida após queima controlada em leito fluidizado.

As informações de caracterização química e física são apresentadas nos resultados e análises no item 3.5.1.

#### 3.3.2 Cimento

Foi realizado o uso do cimento Portland CP-V ARI (Alta resistência Inicial) doado por uma empresa da região da grande Florianópolis. Sua utilização se deu para aumentar a resistência das argamassas álcali-ativadas através da formação de géis C-A-S-H.

#### 3.3.3 Agregado Natural

O agregado miúdo a ser utilizado foi advindo de areias quartzosas provenientes na cidade de Florianópolis, Santa Catarina. Necessitando ser seca e armazenada.

#### 3.3.4 Aditivo

Foram utilizados dois aditivos para estudo de compatibilidade com as argamassas ativadas alcalinamente, sendo utilizados aditivos

superplastificantes à base de policarboxilato e outro naftaleno. As propriedades de cada aditivo são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados técnicos dos aditivos utilizados

Base Química	Dosagem recomendada para cimento Portland	Cor	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	pH
Naftaleno sulfonato	0,7 a 2,4%	Marrom	1,2 ± 0,2	8,0 ± 1,0
Policarboxilato	0,3 a 2,0%	Alaranjado	1,1 ± 0,2	5,5 ± 1,0

### 3.3.5 Solução Alcalina

As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas de forma igual ao citado no item 3.1.1. Após a obtenção das soluções de hidróxido de 14M e aguardar o tempo de resfriamento foi realizada mistura da solução de hidróxido com a solução de silicato de sódio em proporção 1:2. Esta mistura também é exotérmica, sendo necessário resfriamento da solução para realização das misturas.

Os dados referentes a composição química do silicato de sódio são descritos através de ficha do fornecedor na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados técnicos do silicato de sódio

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
26,5%	10,6%	62,9%	1,39

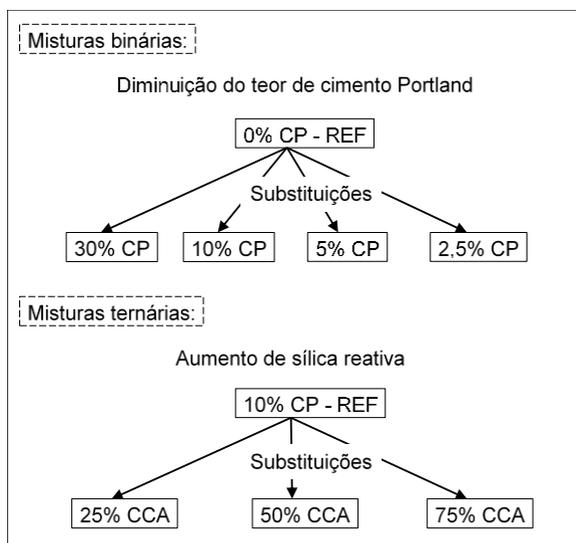
## 3.4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental final consistiu na confecção de argamassas de cinza pesada, como fonte de aluminossilicato, em combinação com cimento Portland, como fonte de cálcio, uma vez que através dos estudos preliminares foi possível observar uma boa resposta da ativação com 30% de CP. O primeiro estudo consistiu em observar a influência na diminuição do conteúdo de CP nas AAS.

Além de um estudo com mistura ternária, substituindo parcelas de cimento Portland por cinza de casca de arroz, com o intuito de diminuir o conteúdo de CP e aumentar o teor de sílica reativa. A amostra tida como referência foi a contendo 10% de CP.

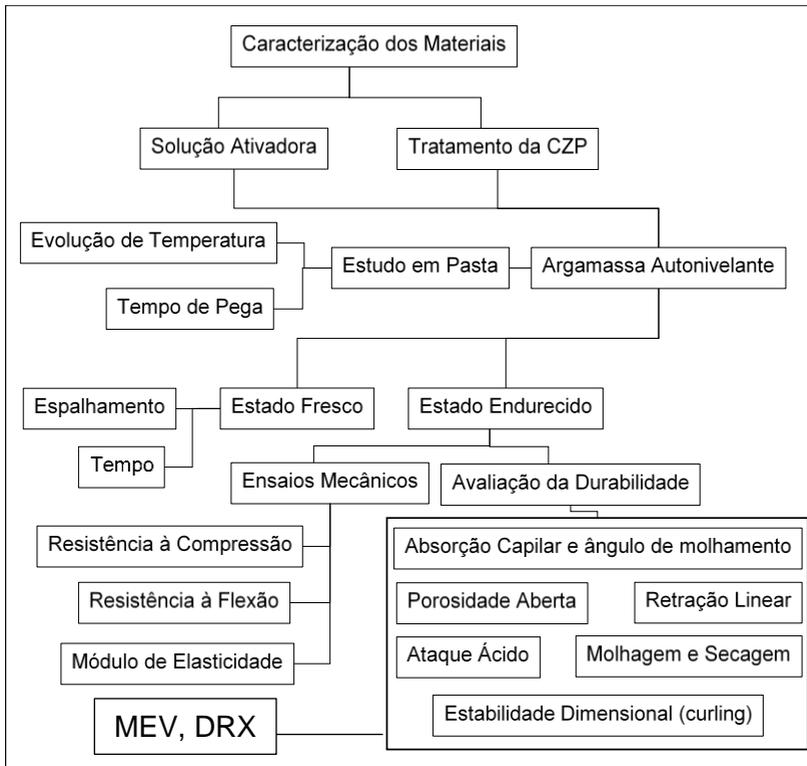
Com base nos estudos preliminares foram adotadas soluções alcalinas composta, formada por hidróxido de sódio com 14M e silicato de sódio, apresentando relação mássica de 1:2 de hidróxido e silicato. A CZP utilizada foi a cinza moída por cinco ciclos de 90' e calcinada em 600°C. As fases do programa experimental são apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Fases do programa experimental para realização das misturas binárias e ternárias



As misturas de 0%CP foram realizadas nos estudos preliminares, resultando em resistências abaixo do admissível. A realização dos ensaios do programa experimental é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Esquema geral do programa experimental



Os parâmetros analisados no estado endurecido foram: resistência à flexão e à compressão (1, 28 e 60 dias de cura); módulo de elasticidade dinâmico e estático (28 dias); absorção de água por capilaridade e ângulo de molhamento (1, 7 e 28 dias); porosidade aberta (1, 7 e 28 dias); ataque ácido (ácido clorídrico e acético); molhagem e secagem (28 ciclos); retração linear (28 dias); estabilidade dimensional (7 dias).

Amostras ternárias, utilizando como referência a mistura de 10% de CP. Para estas amostras foram substituídos o cimento Portland em 25, 50 e 75% por cinza de casca de arroz.

Os parâmetros analisados no estado endurecido para as misturas ternárias foram: resistência à flexão e à compressão (1 e 28 dias); absorção de água por capilaridade e ângulo de molhamento (1 e 28 dias); porosidade aberta (1 e 28 dias); ataque ácido (ácido clorídrico e acético); molhagem e

secagem (28 ciclos) e retração linear (28 dias). As realizações de ensaios para as amostras ternárias foram reduzidas em razão da disponibilidade de material.

A Tabela 11 esquematiza os parâmetros utilizados para o programa experimental, apresentando a justificativa e a quantidade de corpos-de-prova utilizados para cada ensaio.

Tabela 11 – Parâmetros analisados para o programa experimental

Ensaio		Dados	CP's	Justificativa
Resistência à compressão	3	1, 28 e 60 dias	3	Verificar a evolução de resistência
Módulo de Elasticidade dinâmico e estático	1	Realizado para 28 dias	3	Verificar o módulo das misturas
Absorção de água por capilaridade e ângulo de molhamento	3	1, 7 e 28 dias	1	Verificar a evolução de absorção
Porosidade aberta	3	1, 7 e 28 dias	1	Verificar a evolução da porosidade
Ataque ácido	2	Clorídrico e acético	2	Verificar a durabilidade através de ataque ácido
Molhagem e secagem	1	28 ciclos	2	Verificar durabilidade através de molhagem-secagem
Retração Linear	1	28 dias	3	Comparar a influência da retração
Estabilidade dimensional	1	7 dias	1	Observar empenamento

Foram realizados ao todo 129 corpos-de-prova prismáticos 4x4x16, 84 corpos-de-prova cilíndricos 5x10, 24 corpos-de-prova prismáticos 2,5x2,5x28,5 e 5 placas de 33x33x3, totalizando 242 amostras.

Para as misturas binárias e ternárias foram realizados estudos de tempo de pega e evolução de temperatura em pasta e estudo de espalhamento em argamassa.

Foram confeccionadas misturas de cimento Portland comum, com mesma relação água/precursor das ativações alcalinas e 0,4% de aditivo policarboxilato, para obtenção de espalhamento adequado como autonivelante.

#### 3.4.1 Caracterização dos Materiais

Para os materiais finos a massa específica foi determinada pelo método de picnômetro, através da equação:

$$D = \frac{m}{P_{ag} - [(P_{ag} + a) - m]} \quad (8)$$

Em que:

m = massa seca (g);

P<sub>ag</sub> = massa picnômetro com água (g);

P<sub>ag</sub> + a = massa picnômetro com água mais amostra (g).

Para o cimento a massa específica foi realizada em conformidade com a NBR NM 23 (ABNT, 2001), através do método do frasco volumétrico de Le Chatelier.

A área superficial foi obtida através do método de permeabilidade ao ar, também conhecido como Blaine, conforme a norma NBR 16372 (ABNT, 2015). Neste ensaio o tempo em que certa quantidade de ar atravessa uma camada de material compactado é proporcional a sua superfície específica, entretanto este método tem uma função mais comparativa que absoluta, necessitando de uma amostra com superfície específica conhecida para calibração do equipamento.

### 3.5 ENSAIOS REALIZADOS

#### 3.5.1 Caracterização e Reatividade dos Materiais

A caracterização das matérias-primas, assim como a de algumas ativações alcalinas é listada na Tabela 12.

Tabela 12 - Ensaios de caracterização das matérias-primas

Ensaio	Procedimento	Objetivo
Massa específica e unitária	NBR NM 23 (ABNT, 2001)	
Espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX)	SHIMADZU, modelo EDX – 700 HS	Obtenção dos óxidos dos precursores
Permeabilidade ao ar	Blaine pela NBR NM 16372 (ABNT, 2015)	Determinação da finura dos precursores
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	JEOL JSM-6390LV	Obtenção da morfologia superficial das matérias-primas e ativações alcalinas
Difratometria de raios-X (DRX)	Phillips X'Pert 1 (Cu $K\alpha_1 \lambda = 1,54056$ ). Passo = $0,02^\circ$ . Velocidade = $1^\circ/\text{min}$ . $2\theta(3^\circ \text{ a } 118^\circ)$	Obtenção dos compostos das matérias primas e ativações alcalinas
Granulometria	Granulômetro a laser Mastersizer 2000, por via úmida	Obtenção dos diâmetros dos minerais precursores

Os ensaios necessários para a caracterização da reatividade dos minerais precursores utilizados neste trabalho são visualizados na Tabela 13.

Tabela 13 - Ensaios para obtenção das características reativas dos minerais precursores

Ensaio	Procedimento	Objetivo
Sílica reativa	NM 22 (ABNT, 2012)	Obtenção de $\text{SiO}_2$ solúvel dos minerais precursores
Fase Vítreas	Método de Arjuan et al. (1997)	Obtenção da fase vítrea após ataque com HF dos minerais precursores
Pozolanicidade da cinza da casca de arroz	NBR 5752 (ABNT, 2014)	Determinar o índice de desempenho da cinza de casca de arroz aos 28 dias de cura

Os ensaios de resíduo insolúvel e sílica reativa realizados para os minerais precursores é realizado através das normas brasileiras citadas na Tabela 13.

O procedimento para obtenção da fase vítrea das amostras é realizado de acordo com Arjuan et al. (1997), em que os materiais precursores são tratados com 1% de solução de ácido fluorídrico (HF). Este ataque dissolve a fase vítrea dos materiais precursores, preservando as fases cristalinas do mineral (mulite, quartzo, entre outros).

A realização do ensaio consiste em adicionar 1g de mineral precursor em um béquer contendo 100mL de solução contendo 1% de HF agitando por rotor pelo período de 5 horas em temperatura ambiente, realizando filtração após este período. O material necessita ser lavado com água deionizada até obter pH neutro, ser seco em estufa por 1 ou 2 horas a 100°C para depois ser calcinado em 1000°C. A fase vítrea é obtida pela Equação (9).

$$Fase\ Vítrea = \frac{[Mi - Mr]}{Mi} \times 100 \quad (9)$$

Em que: Mi = massa inicial do precursor ensaiado; Mr = massa do resíduo após ataque e calcinação.

### 3.5.2 Estudos em Pasta

O estudo em pastas foi realizado para a obtenção das propriedades de evolução de temperatura e tempo de pega das pastas. Os ensaios foram realizados após a determinação das argamassas autonivelantes, portanto foram utilizadas para todas amostras aditivos superplastificantes.

#### 3.5.2.1 Evolução de temperatura das reações

Para realizar este ensaio foi utilizado calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments), contendo oito canais. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC/UFSC).

Os ensaios foram realizados para nove pastas, sendo para amostra simples com 0% de CP, misturas binárias de 2,5%, 5%, 10% e 30% de CP e as ternárias de 25%, 50% e 75% de CCA, assim como o ensaio realizado para uma pasta de cimento Portland comum. O ensaio foi realizado em condição de cura igual à que as argamassas foram submetidas (80°C), necessitando obter a massa depositada em cada frasco antes de iniciar o ensaio. É gerando um gráfico de fluxo de calor e taxa de liberação de calor

durante as 24 horas de ensaio. Na Figura 17 é observado as amostras após o ensaio.

Figura 17 - Recipientes contendo as amostras ensaiadas para o ensaio de calorimetria



### 3.5.2.2 Tempo de pega

Foram realizados ensaios de tempo de pega através do método de agulha de Vicat, através da NBR NM 65 (ABNT, 2002). Sendo definido pela norma que o tempo de início de pega é considerado o tempo em que a agulha de Vicat penetra  $4 \pm 1$  mm da placa base da pasta e o fim de pega é considerado o tempo transcorrido do contato da água com o cimento até quando a agulha de Vicat penetre menos que 5mm a pasta.

As relações solução/precursor foram as mesmas realizadas para as argamassas finais, também fazendo uso da relação do aditivo utilizado. Na Figura 18 é visualizada a realização do ensaio.

Figura 18 - Ensaio de tempo de pega com aparelho de Vicat



### 3.5.2.3 Grau de Reação das Pastas

Estudos referentes a grau de reação são realizados de diversos métodos para quantificar através da dissolução dos produtos de reação obtidos nas ativações alcalinas. Chindaprasirt et al. (2013) realiza ataque em 2M de HCl em pastas em banho maria por 20 minutos.

Neste trabalho será realizado o estudo de grau de reação conforme Fernández-Jimenez et al. (2006), na qual é realizado ataque ácido em 1g da pasta ativada moída e peneirada em 150  $\mu\text{m}$  em béquer contendo 250mL de (1:20) HCl, com 37% de pureza. A mistura é então agitada por um rotor pelo período de 3 horas, sendo na sequência filtrada e lavada com água deionizada para obtenção de pH neutro.

Após estes procedimentos as amostras são secas em 100°C e calcinadas em 1000°C. O grau de reação,  $\sigma$ , é obtido através da perda de massa, conforme a Equação (10). Para comprovar reprodutibilidade foi realizado ensaio em triplicatas.

$$\sigma = \frac{m_{amostra} - m_{resíduo}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (10)$$

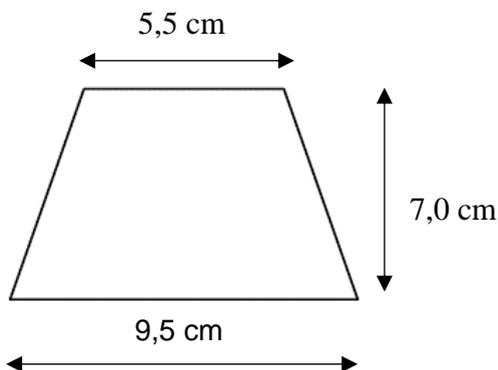
### 3.5.3 Estudos em Argamassa

#### 3.5.3.1 Ensaio no Estado Fresco

##### 3.5.3.1.1 Espalhamento

Com o intuito de obter uma argamassa autonivelante foi inicialmente realizada dosagem para definir o teor de aditivo necessário para o espalhamento ideal das argamassas autonivelantes, sendo este definido como 250mm. As consistências foram obtidas através de preenchimento de cone (Figura 19).

*Figura 19 - Dimensões internas do cone utilizado para espalhamento*



O cone foi disposto no centro da mesa de consistência previamente umedecida e preenchido inteiramente com a argamassa (sem adensamento) sendo posteriormente erguido o cone. Foi contado o tempo de espalhamento até um diâmetro de 25 cm e medida em duas posições perpendiculares o diâmetro de espalhamento. Não foram realizados adensamentos da mesa.

##### 3.5.3.1.2 Massa Específica e Teor de Ar Incorporado

Foram obtidas as massas específicas das argamassas no estado fresco através de recipiente com volume conhecido, na qual foi realizado

adensamento em 4 camadas de 30 golpes, obtendo a massa. A massa específica é calculada de acordo com a Equação (11).

$$d = \frac{m_a - m_v}{V_r} \times 1000 \quad (11)$$

Em que:

$d$  = massa específica da argamassa ( $\text{kg/m}^3$ );

$m_a$  = massa do recipiente com argamassa (g);

$m_v$  = massa do recipiente vazio (g);

$V_r$  = volume do recipiente ( $\text{cm}^3$ )

Os teores de ar incorporado das argamassas foram calculados através da Equação (12), as massas específicas das soluções foram calculadas separadamente para hidróxido e silicato.

$$A = 100 \times \left(1 - \frac{d}{d_t}\right) \quad (12)$$

Em que:

$A$  = teor de ar incorporado na argamassa (%);

$d$  = massa específica da argamassa ( $\text{g/cm}^3$ );

$d_t$  = massa específica teórica da argamassa, sem vazios ( $\text{g/cm}^3$ )

### 3.5.3.2 Ensaios Mecânicos no Estado Endurecido

#### 3.5.3.2.1 Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão servem para análise comparativa das propriedades mecânicas das ativações alcalinas estudadas. O ensaio de resistência à compressão de argamassas é normatizado segundo a NBR 13279 (ABNT, 2005), utilizando uma máquina de ensaio para resistência a compressão (prensa), de carga vertical centrada na face do corpo-de-prova cúbico de argamassa de 4 x 4 cm, resultante do ensaio a flexão, sendo estes corpos-de-prova rompidos 9 amostras em cada idade pré-estabelecida de 1, 28 e 60 dias.

Para realizar o ensaio é necessário efetuar limpeza das faces dos pratos da prensa e dos corpos-de-prova antes de coloca-los na posição para execução do ensaio. O ensaio é executado com velocidade de carregamento de  $0,45 \pm 0,15 \text{ MPa/s}$ , mantendo esta aplicação de forma contínua durante todo o ensaio, suspendendo no instante que houver a ruptura da amostra. Após a ruptura calcula-se a resistência a compressão simples do concreto de acordo com a equação (15):

$$f_c = \frac{F_c}{A} \quad (13)$$

Em que:

$f_c$  é a resistência à compressão em (MPa);

$F_c$  é a máxima carga obtida no ensaio (N);

A é a seção do corpo-de-prova em, usualmente 20x20 mm (mm<sup>2</sup>).

### 3.5.3.2.2 Resistência à Tração

Para a realização do ensaio é necessário possuir os corpos-de-prova prismáticos com dimensão 4x4x16 cm, normatizados pela NBR 13276 (ABNT, 2005). Este ensaio é regulamentado pela NBR 13279 (ABNT, 2005), consistindo em posicionar a amostra de argamassa entre os suportes de aço presentes na prensa, de forma que o rolete de aço superior fique centralizado de acordo com a largura do corpo-de-prova. Os valores de resistência de tração na flexão para as amostras são obtidos através da equação (14):

$$f_{t,f} = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (14)$$

Em que:

$f_{t,f}$  é a resistência a tração na flexão (MPa);

$F_f$  é a carga aplicada verticalmente no centro do corpo-de-prova (N);

L é a distância entre os suportes de aço (mm);

b e h são as dimensões da seção do prisma (mm).

Para o estudo foram moldados 3 corpos-de-prova prismáticos para cada uma das idades analisadas (1, 28 e 60 dias de cura).

### 3.5.3.2.3 Módulo de Elasticidade

A NBR 8522 (ABNT, 2008) é a norma para a realização do ensaio para obter o módulo de elasticidade para concretos, que será utilizado para obter o módulo estático das argamassas. O ensaio é realizado através de compressão axial simples em corpos-de-prova cilíndricos com dimensões de 5 x 10 cm, aos 28 dias. São acoplados anéis com relógios comparadores na amostra. E a cada 0,5MPa de compressão é lida a medida registrada por cada relógio. Com a média é obtida a curva tensão x deformação e o valor do módulo de elasticidade estático, conforme a equação (15). O procedimento deve ser realizado em três corpos-de-prova e será realizado para cada mistura simples, binária e ternária.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \times 10^{-3} \quad (15)$$

Em que:

E = Módulo de elasticidade (GPa);

$\sigma$  = Tensão (MPa);

$\varepsilon$  = Deformação (MPa).

Também foi realizado módulo de elasticidade dinâmico (MED) através de propagação de ondas de ultrassom através da NBR 15630 (ABNT, 2008).

$$E_d = v^2 \rho \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \quad (16)$$

Onde:

$E_d$  = módulo de elasticidade dinâmico, expresso em MPa;

$v$  = velocidade de propagação da onda ultra-sônica em mm/ $\mu$ s;

$\rho$  = densidade da massa aparente do corpo-de-prova em kg/m<sup>3</sup>;

$\mu$  = coeficiente de Poisson, usualmente adotado 0,2 para argamassas de cimento comum.

Olivia e Nikraz (2012) obtiveram para concretos com ativação alcalina de cinza volante valores de Poisson entre 0,13 a 0,17. Hardjito (2005) obteve valores de Poisson para concretos entre 0,13 e 0,16. Diaz-Loya et al. (2011) obtiveram Poisson de 0,22 para concretos de cinza volante. Aydin e Baradan (2013) obtiveram Poisson de 0,22 para concretos ativados alcalinamente curados por 12h em 100°C. Em base a todas estas referências observa-se que há similaridade dos valores de Poisson para amostras ativadas alcalinamente e amostras tradicionais de cimento Portland. Portanto, para este trabalho foi definido como o valor de Poisson igual a 0,2.

### 3.5.3.3 Ensaios de Avaliação da Durabilidade

#### 3.5.3.3.1 Absorção de Água por Capilaridade e Ângulo de Molhamento

A absorção capilar ocorre em poros finos (10 nm – 10  $\mu$ m), onde as forças que surgem da tensão superficial estão no mesmo alcance que as forças gravitacionais presentes no líquido, sendo o principal mecanismo quando o material está parcialmente molhado e é geralmente descrita pela equação de Lucas-Washburn (HANZIV, KOSEC, ANZEL, 2010).

$$h = k \sqrt{t} \quad (17)$$

Em que:

$h$  = altura medida no líquido (m);

$t$  = tempo de umedecimento (s);

$k$  = coeficiente de capilaridade (ms<sup>-1/2</sup>).

Sendo definido o coeficiente de capilaridade com a seguinte Equação (18):

$$k = \sqrt{\frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta}} \quad (18)$$

Em que:

$\gamma$  = Tensão superficial (N/m);

$r$  = raio capilar (m);

$\theta$  = ângulo de contato (°);

$\eta$  = viscosidade dinâmica (Pa s).

Para determinar a absorção de água por capilaridade, sorptividade e ângulo de molhamento das amostras das argamassas foi adotado o procedimento do laboratório ValoRes, medindo a variação da altura em função do tempo de uma coluna de água destilada e álcool (realizada para obtenção do ângulo de molhamento) contida em um tubo de Mariotte graduado, sendo esta variação diretamente relacionada com a quantidade de água absorvida pela amostra.

Durante a realização dos ensaios os corpos-de-prova foram protegidos por parafilme para evitar a evaporação de água absorvida pela amostra. Inicialmente foram realizados os ensaios de absorção de álcool etílico, posteriormente realizando secagem em estufa das amostras para a realização do ensaio em água destilada.

Através destes ensaios foi obtido os valores de volume de água absorvida por seção da amostra, denominado índice de absorção ( $I = \text{cm}^3/\text{cm}^2$ ), a sorptividade, inclinação da reta dos dados representados em gráficos de índice de absorção *versus* raiz do tempo e o ângulo de molhamento através da equação (19):

$$\cos\alpha_e = \left(\frac{Se}{Sa}\right)^2 \frac{\mu_e \cdot \sigma_a}{\mu_a \cdot \sigma_e} \quad (19)$$

Em que:

$\alpha_e$  = ângulo de molhamento aparente;

$\mu_e$  = viscosidade dinâmica da água;

$\mu_a$  = viscosidade dinâmica do álcool;

$\sigma_e$  = tensão superficial água-ar;

$\sigma_a$  = tensão superficial álcool-ar;

$Se$  = sorptividade da água;

$As$  = sorptividade do álcool,

### 3.5.3.3.2 Porosidade Aberta

Para a realização deste ensaio é necessário deixar previamente submergidos os corpos de prova por 72 horas, o procedimento inicia submergindo em água destilada os corpos de prova um terço de sua altura durante 4 horas, após este tempo submergir por dois terços durante mais 4 horas e por final mergulhar completamente pelo tempo restante, este procedimento é realizado para remover espaços contendo ar no interior

dos cp's. Após este período as amostras serão postas em banho térmico por 5 horas, conforme NBR 9778 (ABNT, 2009).

A porosidade aberta das argamassas corresponde à sua absorção de água, em porcentagem. A absorção de água será calculada pela Equação (20):

$$\text{Absorção} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (20)$$

Sendo que:

$M_{sat}$  = massa da amostra saturada (g);

$M_s$  = massa da amostra seca (g);

O volume de poros da amostra é devidamente obtido pela Equação (21):

$$\text{Porosidade} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (21)$$

Sendo  $M_i$  = massa da amostra imersa em água (g).

### 3.5.3.3.3 Resistência à Ataque Ácido

Os ensaios de ataque ácido foram realizados para 1N dos ácido acético e ácido clorídrico (HCl). Foram realizados em dois prismas de dimensões 4x4x16 cm. Ambos ataques foram realizados durante 4 semanas, sendo realizado medição a cada semana para obtenção da perda de massa.

Para obtenção da perda de massa foram calculadas as porcentagens de perda de massa de acordo com a equação

$$\% = \frac{M_{28} - M_d}{M_{28}} \times 100 \quad (22)$$

Em que:

$M_{28}$  = Massa aos 28 dias de cura, antes da realização do ataque (g);

$M_d$  = Massa durante ataque ácido (g)

Durante o tempo de ensaio evitou-se deixar as amostras em contato com a parede do recipiente e utilizou-se pequenas borrachas para diminuir a área de contato da base das argamassas, evitando o contato da mesma com o fundo do recipiente.

Após o tempo da realização do ensaio foi realizado o rompimento em flexão e em compressão das argamassas. Também foram analisados os aspectos visuais do ataque aos ácidos das amostras.

Tendo em mãos os valores dos rompimentos das amostras foram calculados os índices de resistência à ataque ácido das amostras, a equação para este índice é dada através da Equação (23).

$$k = \frac{R_{28} - R_{AA}}{R_{28}} \times 100 \quad (23)$$

Em que:

$R_{28}$  = Resistência aos 28 dias de cura, antes da realização do ataque (MPa);

$R_{AA}$  = Resistência após o ataque ácido realizado (MPa).

#### 3.5.3.3.4 Molhagem e Secagem

O ensaio baseou-se conforme os ensaios de imersão-secagem realizado no laboratório ValoRes.

Este ensaio foi iniciado após 28 dias de cura das argamassas. O procedimento de imersão e secagem ocorreu durante 28 ciclos na qual cada ciclo consistia manter as amostras em saturação em água destilada no período de 16 horas e secagem em estufa à 50°C num período de 8 horas. A água utilizada foi repostada semanalmente, mantendo o volume constante durante todos os ciclos. Após finalizar os ciclos as amostras foram rompidas ainda úmidas em ensaios de flexão e compressão.

Foi realizado o coeficiente  $k$  de degradação por molhagem e secagem, no qual consistiu em uma relação entre as resistências mecânicas aos 28 dias de cura e após os 28 ciclos de molhagem e secagem, sendo observada na equação (24).

$$k = \frac{R_{28} - R_c}{R_{28}} \quad (24)$$

Em que:

$R_{28}$  = Resistência mecânica das amostras após 28 dias de cura;

$R_c$  = Resistência mecânica das amostras após os 28 ciclos de molhagem e secagem.

Para coeficientes  $k$  superiores a 0 considera-se que a estrutura do material é degradada. Para coeficientes iguais ou inferiores a 0 o material é considerado como resistente à influência dos ciclos de molhagem e secagem.

#### 3.5.3.3.5 Retração Linear

Para analisar a estabilidade dimensional das amostras de argamassa, foi utilizado o ensaio normatizado NBR 15261 (2005), que consiste em analisar linearmente a expansão ou retração de argamassas. O ensaio consiste em moldar 3 corpos-de-prova prismáticos com dimensões 25x25x285 mm, com comprimento efetivo de 250 mm, para cada tipo de cimento estudado, realizando leituras diárias até o tempo de cura de 28 dias.

Durante o ensaio é medido a diferença vertical nas 4 faces dos prismas através de um relógio comparador, com precisão de 0,001mm. Para o cálculo de variação dos comprimentos dos prismas é utilizada a Equação (25):

$$L = \frac{(L_{xi} - L_i)}{G} \quad (25)$$

Em que:  $L_i$  é o comprimento inicial;  $L_{xi}$  o comprimento final;  $G$  a distância interna livre entre pinos (0,25m) e  $L$  a variação de comprimento em mm/m. O aparato para realização do ensaio de retração linear é observado na Figura 20.

Figura 20 - Aparato de retração linear



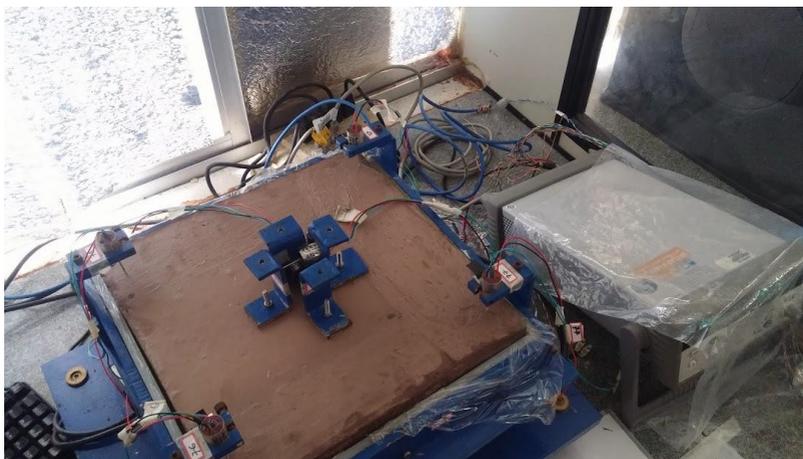
Durante todo o período de realização do ensaio as amostras foram mantidas em sala climatizada com temperatura mantida aproximadamente em 23°C e umidade relativa entre 40 a 60%.

#### 3.5.3.3.6 Estabilidade Dimensional (Curling)

A medição de deslocamento vertical das placas, com dimensões de 33x 33 x 3 cm, foi iniciada logo após o tempo de cura em estufa para as amostras ativadas alcalinamente. O equipamento para realização do ensaio foi desenvolvido no laboratório ValoRes (Valorização de Resíduos), no NPC (Núcleo de Pesquisa em Construção Civil) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O ensaio consiste em equipar quatro sensores LVDT's nos cantos das placas, distantes 2,5 e 4,5 cm das bordas e dois sensores no centro da placa e um sensor de peso embaixo do molde, no qual registrará a perda de massa das amostras (com erro de +/- 0,1 g), em um ambiente com temperatura controlada (20°C e 50% de umidade relativa). Um datalogger registrará os dados obtidos pelo ensaio a cada 10 segundos, por fim traçando um gráfico do deslocamento vertical das bordas da placa, a realização do ensaio pode ser vista na Figura 21.

Figura 21 – Realização do Ensaio de Empenamento



Pera e Ambroise, (2004) e Le Bihan (2012) iniciaram a medição do ensaio após 24 horas de implementação no molde, Georgin et al. (2008) iniciou a medição após o endurecimento das placas. A razão desta espera se dá uma vez que é necessário que o material esteja endurecido o suficientemente para suportar os sensores. A execução deste ensaio se faz necessária apenas com cura em temperatura ambiente, iniciando medição de encurvamento após o início de pega.

Para a execução deste ensaio para as amostras ativadas alcalinamente foi realizado fabricação de forma metálica para suporte das placas durante cura em estufa, realizando previamente a colocação dos parafusos para obtenção dos dados de deslocamentos verticais. A cura em estufa das amostras, assim como o início da realização dos ensaios é observada na Figura 22.

Figura 22 - Cura em estufa das placas para realização do ensaio de empenamento



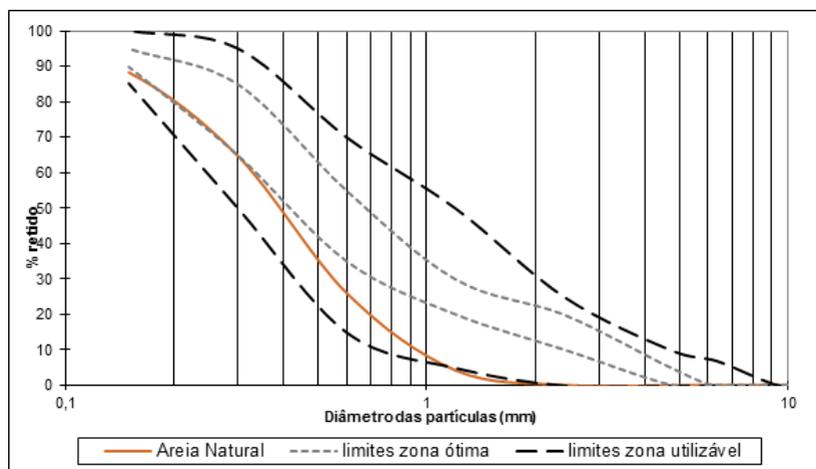
## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Distribuição Granulométrica da Areia

O agregado miúdo a ser utilizado será advindo de areias quartzosas provenientes na cidade de Florianópolis, Santa Catarina. Necessitando ser lavado, seco, peneirado e armazenado, conforme diretrizes da NBR 7211 (ABNT, 2009). A curva granulométrica obtida através da média de três amostras é representada conforme a Figura 23.

Figura 23 - Curva Granulométrica da Areia



É possível observar que a areia se encontra dentro do limite inferior de zona utilizável, sendo possível a utilização deste agregado miúdo na produção de concretos convencionais sem um estudo de dosagem, conforme a NBR 7211/09.

A areia apresentou o diâmetro máximo característico igual a 1,2 mm, dimensão mínima característica de 0,075 e módulo de finura correspondente a 1,83, tendo aproximadamente 12% de suas partículas dimensão inferiores a 0,15 mm. Podendo ser considerada uma areia muito fina. Entretanto, a utilização de areias ricas em finos para argamassas autonivelantes são uma alternativa na redução de custos, aumento da viscosidade e fluidez (BENABED et al., 2012) apesar de influenciar num aumento da demanda de água de amassamento, devido maior superfície específica.

#### 4.1.2 Massa Específica e Área Específica

São apresentados na Tabela 14 os resultados das massas específicas e superfície específica das matérias-primas utilizadas para a confecção das argamassas.

Tabela 14 -Determinação das massas específicas e superfície específica dos materiais

Material	Massa Unitária (kg/dm <sup>3</sup> )	Massa específica (kg/dm <sup>3</sup> )	Superfície Específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg)
CZP	0,7873	2,43	715,50
CCA	0,5425	2,12	1174,00
CZP600	0,7090	2,43	715,50
LV900	0,5694	3,47	783,52
LV600	0,5694	2,87	750,31
CPV-ARI	-	3,05	500,50
Areia Natural	-	2,60	-

Conforme observado nos resultados da superfície específica o material que apresentou maior valor foi a CCA, sendo que os demais minerais apresentaram uma superfície específica similar, entre 500,50 e 715,50 m<sup>2</sup>/kg, entretanto, deve-se ter cuidado ao utilizado o método Blaine, pois pode não fornecer resultados expressivos para materiais muito finos, lamelares e fibrosos, sendo mais indicado o uso do equipamento B.E.T. (BRUNAUER et al., 1938).

Foi possível observar um acréscimo da massa específica da lama vermelha calcinada de 600°C para 900°C, fato também observado por Manfroi (2009), na qual explica que este efeito pode ser devido à fusão de Na<sub>2</sub>O presente na lama, além de que, em maiores temperaturas de calcinação haver a obtenção de uma estrutura cristalina mais densa e estável, dificultando na reação de misturas alcalinas.

#### 4.1.3 Análise Química

Para os minerais utilizados como material precursor das misturas de argamassa ativadas alcalinamente (cinza pesada, lama vermelha, cinza de casca de arroz e cimento Portland V – ARI) são apresentadas as composições de óxidos dos materiais, conforme ensaio realizado em EDX, vistos na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise química dos materiais precursores

Análise Química	Conteúdo (%)														
	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	K <sub>2</sub> O	Ti O <sub>2</sub>	S O <sub>3</sub>	Zr O <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M nO	Z n O	Na <sub>2</sub> S	Rb <sub>2</sub> O	P. F.	
CZP	40,82	37,46	5,71	1,73	5,20	1,90	0,29	-	0,11	-	0,03	-	0,03	6,67	
LV	16,62	30,35	27,50	4,12	2,84	3,98	0,06	1,60	0,50	0,58	0,02	10,80	-	13,00	
CC A	92,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	
CP-V	19,36	5,1	3,02	63,71	-	-	2,84	-	-	-	-	-	-	3,8	

Legenda: P.F = Perda ao fogo

Conforme análise química realizada por EDX, disposto na Tabela 15, a CZP apresenta relação molar de Si/Al igual a 1,85. Este resultado é inferior a todas as relações encontradas na referência indicativas à cinza volante ou cinza pesada. A utilização de silicato se fez necessário para o incremento dessa relação.

Para a LV foi observado relação molar de Si/Al = 0,9, resultando inferior ao obtido para CZP, servindo como indício para reduzida reatividade do mineral utilizado.

Os resultados para os ensaios de DRX dos minerais precursores de CZP e CCA são observados nas Figura 24 e Figura 25, respectivamente. A análise cristalográfica foi feita através do software Match!.

Figura 24 - DRX da CZP moída por cinco ciclos de 90' e calcinada a 600°C

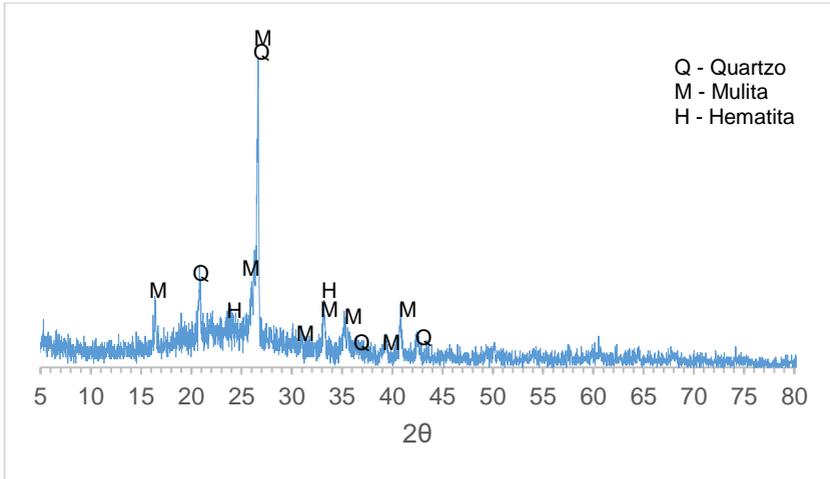
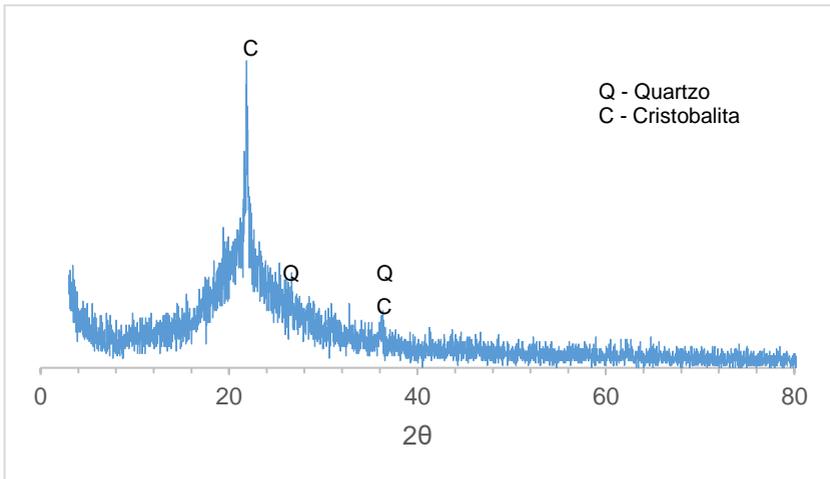


Figura 25 - DRX da cinza de casca de arroz

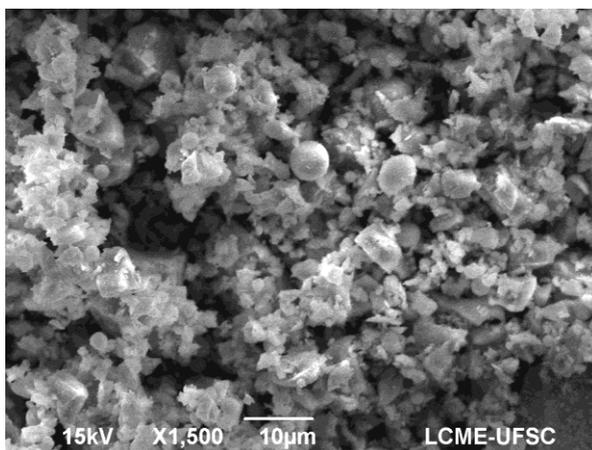


É observado que há grande predominância de estrutura amorfa em ambas as misturas, decorrente do halo criado entre os graus  $10^\circ$  e  $30^\circ$  e da pouca presença de picos cristalinos das amostras dos minerais precursores.

Para a cinza pesada (CZP) os principais picos obtidos foram o quartzo (código: 96-900-5023), mulita (código: 96-900-5503) e hematita (código: 96-400-2384). Para a cinza de casca de arroz (CCA) os picos cristalinos encontrados foram quartzo (código: 96-900-5023) e cristobalita (código: 96-900-8227).

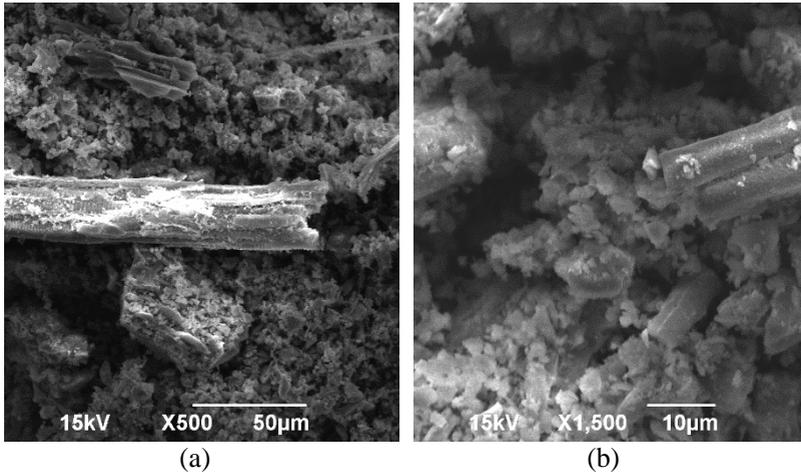
Através do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do LCME-UFSC é visualizado na Figura 26 o tamanho e forma das partículas tratadas da cinza pesada utilizada como mineral precursor para todas as ativações alcalinas, há presença de partículas com formas irregulares, com pouca predominância de partículas na forma esférica.

*Figura 26 - MEV de partículas de cinza pesada na magnificação de  $\times 1500$*



Na Figura 27 são visualizadas duas fotografias das partículas da CCA utilizadas, sendo possível observar a predominância de partículas de formato irregulares. Também foram observadas a grande presença de filamentos alongados com comprimentos superiores a  $150\mu\text{m}$ .

Figura 27 - MEV da cinza de casca de arroz para magnitudes de (a) x500 e (b) x1500



Análise de EDX realizada em filamento observado na CCA é apresentada na Figura 28, na qual é confirmado que o filamento é cinza de casca de arroz apresentada em morfologia diferente das demais. A predominância destes filamentos leva a uma diminuição de reatividade de ativações alcalinas, entretanto há a necessidade de melhores investigações das presenças desses filamentos, através de ensaios de BET.

Figura 28 - EDX de filamento encontrado nas partículas de CCA

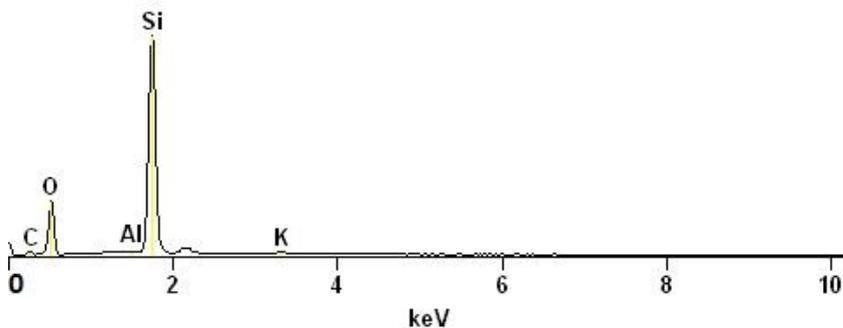


Tabela 16 - Porcentagem dos componentes presentes na CCA

<i>Componentes (%)</i>			
<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
15.88	42.33	0.05	41.06

#### 4.1.4 Granulometria dos materiais precursores

Os resultados de granulometria da CCA, CZP600, CP-V e LV900 são visualizados nas Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32, respectivamente.

Figura 29 - Distribuição granulométrica das partículas da CCA

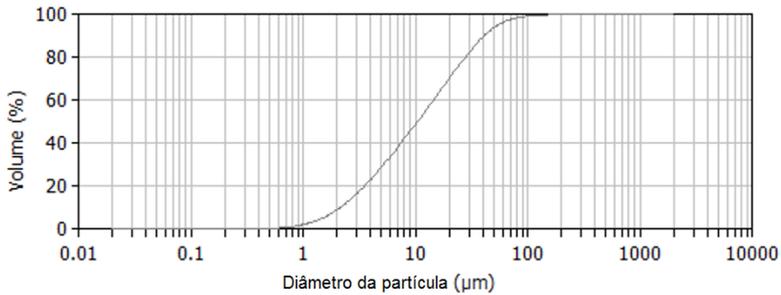


Figura 30 - Distribuição granulométrica das partículas de CZP moída por 450 minutos e calcinada em 600°C

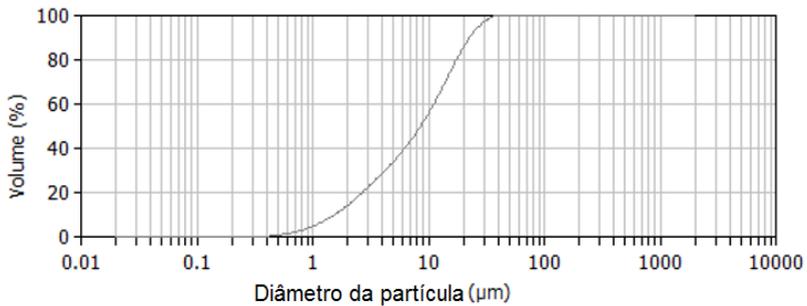


Figura 31 - Distribuição granulométrica das partículas de CP-V

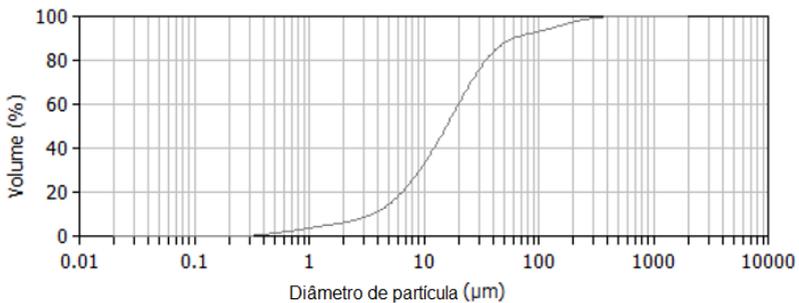
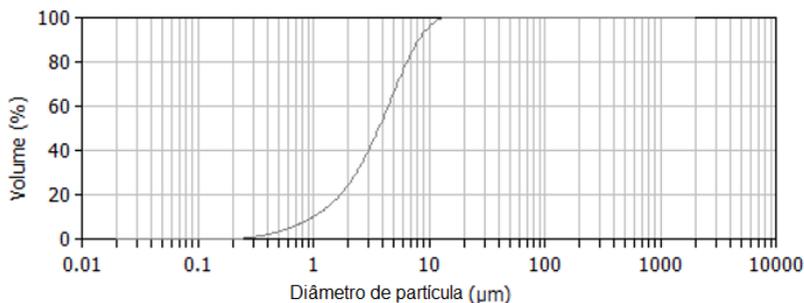


Figura 32 - Distribuição granulométrica das partículas de LV calcinada em 900°C



Os diâmetros médios da CCA foi de 10,49μm, CZP600 de 8,59μm, CP-V é de 15,82μm e da LV900 foi de 3,70μm. Observa-se que a moagem da CZP reduziu de forma eficaz sua granulometria, resultando nas melhores resistências quando após a moagem.

Observou-se um diâmetro médio de CCA e CZP600 inferior ao do cimento Portland (CP-V), ocasionando maior reatividade das misturas uma vez que menores diâmetros de partícula aumentam na reatividade das misturas, entretanto somente foi observado melhores resultados para as ativações binárias com CZP600 devido a forma de partículas mais arredondadas, tendo sido visto durante ensaio de MEV que as partículas de CCA apresentaram formas irregulares, assim como a presença de partículas alongadas em formas de bastão, devido a má combustão das cascas de arroz.

Apesar da LV apresentar a menor granulometria, sua resistência não foi eficaz, uma vez que a relação molar de sílica/alumina é inferior a 1, dificultando na dissolução dos aluminossilicatos.

#### 4.1.5 Reatividade dos materiais precursores

Os resultados para os ensaios de resíduo insolúvel, sílica reativa e fase vítrea dos minerais estudados são observados na Tabela 17.

Tabela 17 - Reatividade dos minerais precursores

Mineral	Sílica Reativa (%)	Fase Vítreá (%)
CZP	26,00	45,90
CZP 450' 600°C	39,00	57,40
LV	17,00	35,20
CCA	42,00	68,90

É visualizado que há maior reatividade da CZP após tratamento, sendo observado maior reatividade e maior conteúdo amorfo após moagem e calcinação a 600°C. Estas características explicam a melhora da resistência para as moldagens realizadas para argamassas com a CZP tratada.

A LV apresentou a menor presença de sílica reativa e fase vítrea, sendo constatado que ao realizar ativação alcalina para este mineral haveria menores processos de reação, dificultando na obtenção de resistências à compressão aceitáveis para argamassas.

Ainda para os minerais de CCA foi realizado ensaio de pozolanidade pela NBR 5752 (ANBT, 2014). Os resultados de resistência e o índice de atividade pozolânica para a argamassa contendo CCA é visualizada na Tabela 18.

Tabela 18 - Índice de atividade pozolânica para CCA

Amostra	Resistência (MPa)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	Índice de atividade pozolânica (%)
REF	25,58	3,03	8,41	-
CCA	31,64	3,14	10,07	123,67

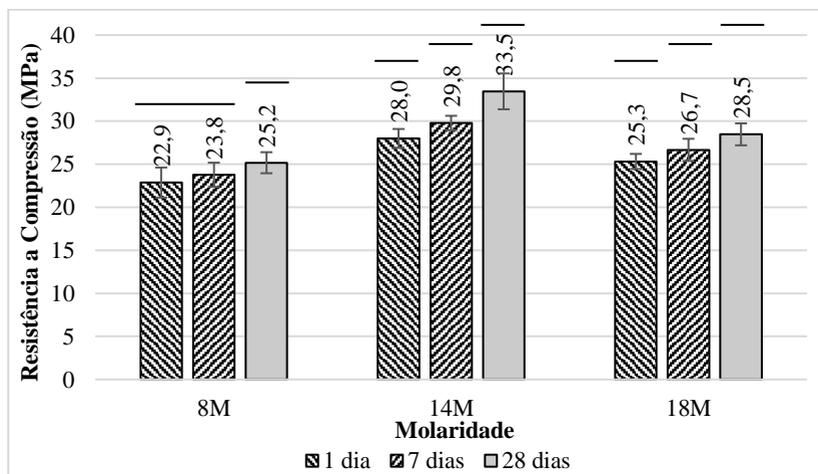
Houve aumento na resistência à compressão quando utilizada a cinza de casca de arroz em substituição ao cimento Portland, ou seja, as argamassas contendo CCA apresentaram índice de atividade pozolânica superiores a 100%, considerando a cinza de casca de arroz como um material pozolânico.

## 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Após a obtenção de resistências admissíveis para as dosagens, sendo definida como superiores a 10MPa após 1 dia de cura, foi realizado estudo referente ao teor ótimo da molaridade da solução de hidróxido de sódio presente nas misturas. Foram realizadas dosagens de 8, 14 e 18 mols/l de NaOH, levando-se em consideração a melhor relação mássica obtida nos estudos prévios de 1:2 de hidróxido e silicato.

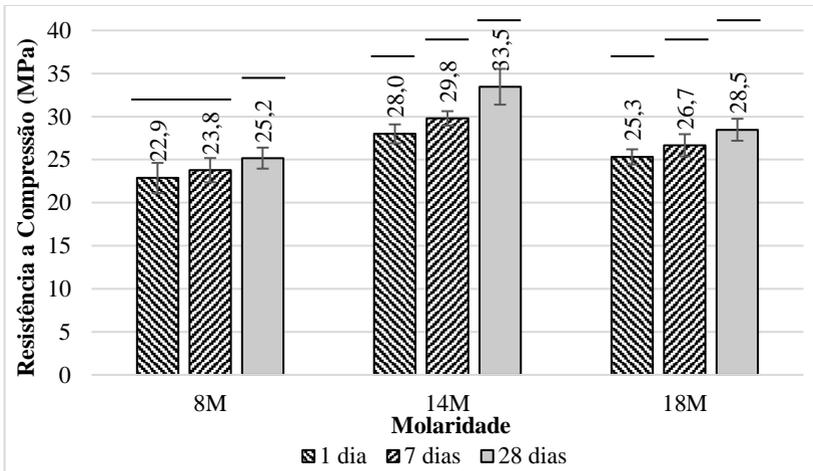
*Os materiais cimentantes utilizados foram compostos em massa por 70% de CZP moída por 450' e calcinada em 600°C e 30% de CP. Nesta etapa foram moldados 3 corpos-de-prova prismáticos com dimensões de 4x4x16 cm para cada evolução de cura (1, 7 e 28 dias). Os resultados das resistências à compressão podem ser observados na Figura 33*

Figura 33 - Resistências à compressão 4x4 cm para estudo de molaridade do hidróxido de sódio



, em conjunto com análise estatística comparativa de médias das molaridades estudadas.

Figura 33 - Resistências à compressão 4x4 cm para estudo de molaridade do hidróxido de sódio



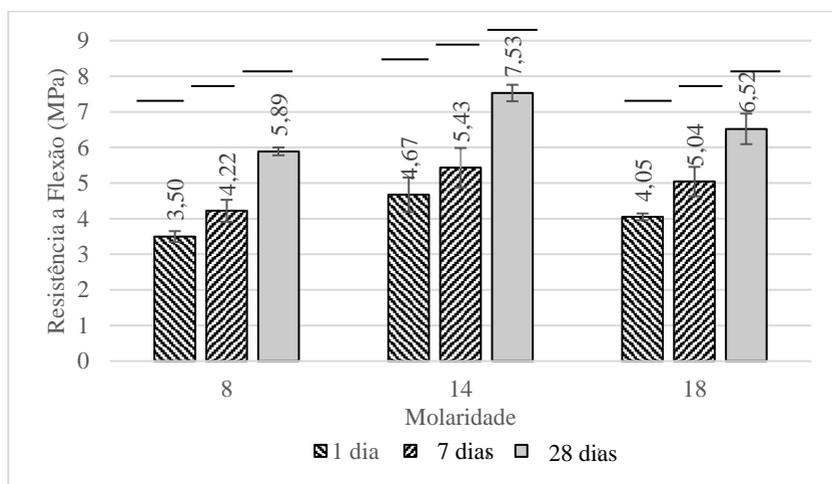
Foi realizado teste de variância (ANOVA) para os molaridades estudadas, com o intuito de observar o melhor resultado para obter a relação miolar utilizada para os ensaios definitivos, observado na *Tabela 19*.

Tabela 19 - Análise de variância para resultados de compressão variando molaridade do hidróxido

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F $\alpha$ (,)	Observações
SQ Tempo de cura	121,90	2	60,952	32,63	3,20	Influencia
SQ Molaridade	378,92	2	189,458	101,43	3,20	Influencia
SQ Cura x Molaridade	17,43	4	4,357	2,33	2,58	Não influencia
Resíduo	84,06	45,00	1,87			
Total	602,30	53,00	11,36			

Os resultados para as resistências à flexão são observados na Figura 34, juntamente com as análises estatísticas comparativas de média das molaridades realizadas.

Figura 34 - Resistências à flexão para estudo de molaridade do hidróxido de sódio



Também foi realizado para estas amostras o teste de variância (ANOVA) para as molaridades estudadas, visualizadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise de variância para resultados de flexão variando molaridade do hidróxido

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F $\alpha$ (.)	Observações
SQ Molaridade	8,10	2	4,0488	33,42	3,55	Influencia
SQ dias de cura	31,09	2	15,546	128,34	3,55	Influencia
SQ cura x molaridade	0,37	4	0,0914	0,75	2,93	Não influencia
Resíduo	2,18	18	0,1211			
Total	41,74	26	1,6052			

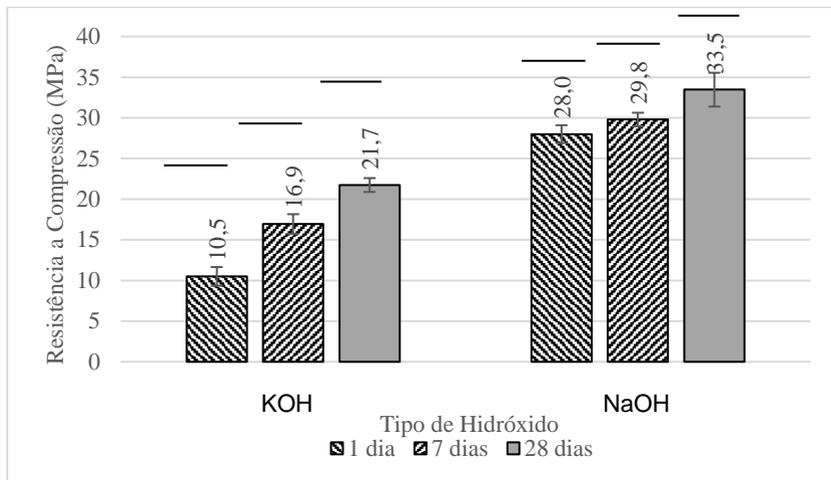
Conforme estas análises realizadas foram observadas melhores resultados de resistência para as amostras utilizando 14M de NaOH, sendo observado uma ligeira queda de resistência para as amostras de 18M, levando a conclusão da existência de um teor ótimo de molaridade para o uso do hidróxido em ativação alcalina híbrida de CZP e CP, portanto, para este trabalho adotou-se a molaridade igual a 14 para a solução de NaOH.

#### 4.2.1 Influência da modificação do hidróxido

Com o intuito de verificar a resistência de argamassas de ativação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) foram realizadas confecções de argamassas em mesma molaridade da solução, definida como 14M. Como as misturas das amostras só obtiveram resistência em relação 1:2 de hidróxido para silicato esta variável se manteve constante.

Os resultados dos ensaios de compressão podem ser observados na Figura 35, em conjunto com análise de média dos tipos de hidróxido.

Figura 35 - Resistências à compressão 4x4 cm, modificando hidróxido



As análises de variância (ANOVA) são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Análise de variância para resultados de compressão variando hidróxido

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F $\alpha$ (,)	Observações
SQ Tempo de cura	418,46	2	209,2	128,97	3,32	Influencia
SQ Hidróxido	1769,22	1	1769,2	1090,57	4,17	Influencia
SQ Cura Hidróxido	56,15	2	28,0	17,31	3,32	Influencia
Resíduo	48,67	30,00	1,6			
Total	2292,50	35,00	65,5			

Conforme observado através das análises estatísticas, os valores para resistência da ativação com KOH foram inferiores aos obtidos para as argamassas ativadas com hidróxido de sódio.

Esta resistência inferior pode ser resultado da incompatibilidade para formação de zeolitas, possivelmente pela menor dimensão do  $\text{Na}^+$ , sendo este cátion mais efetivo para a formação do gel, ou a baixa carga de densidade do mesmo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2006a).

#### 4.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Em base das análises químicas de óxido dos materiais precursores, em conjunto com as informações dos fabricantes do hidróxido de sódio e do silicato de sódio, foi possível através de estequiometria obter as composições das misturas para 100g de material cimentante, e através de massa específica das soluções de hidróxido de sódio ( $1,4 \text{ g/cm}^3$ ) e relações do fabricante do silicato obter as relações de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , assim como são apresentadas as relações das composições na Tabela 22.

*Tabela 22 - Composições e relações das argamassas realizadas*

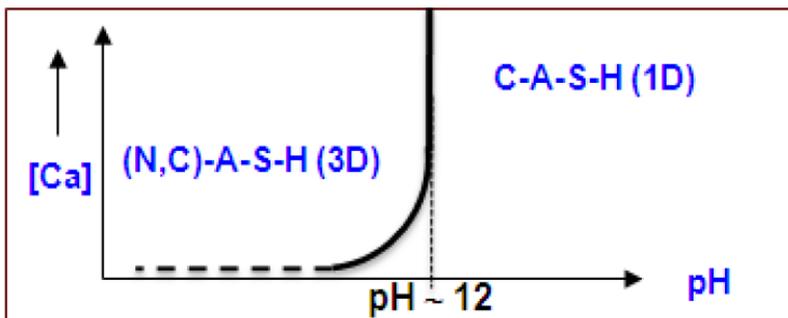
Nomenclatura	Composições para 100g de material cimentante						Relações molares obtidas			$\text{H}_2\text{O}/\text{pre}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{lig}$
	CZ P	CP	CC A	Areia	H S	S S	Si/ Al	$\text{Na}_2\text{O}/\text{S}$ $\text{iO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{N}$ $\text{a}_2\text{O}$		
2,5 CP	97,5	2,5	-	200	30	60	2,60	0,27	12,26	0,55	0,42
5,0 CP	95,0	5,0	-	200	30	60	2,64	0,27			
10,0 CP/0 CCA	90,0	10,0	-	200	30	60	2,71	0,28			
30,0 CP	70,0	30,0	-	200	30	60	3,08	0,30			
25 CCA	90,0	7,5	2,5	200	30	60	2,81	0,27			
50 CCA	90,0	5,0	5,0	200	30	60	2,91	0,26			

75 CCA	90, 0	2,5	7,5	200	3 0	6 0	3,0 2	0,25			
--------	----------	-----	-----	-----	--------	--------	----------	------	--	--	--

É possível observar que há pouca variação das relações molares de Si/Al e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e não é possível considerar que estas relações molares são relacionadas a resistência das argamassas, uma vez que a composição para uma argamassa de 100% CZP, contendo relações molares de Si/Al = 2,68 e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0,26 apresentou resistência de 1,96 MPa após cura em estufa, conforme o segundo estudo preliminar realizado.

A principal relação para o processo de ativação das misturas está na porcentagem de CaO presente no cimento Portland e na provável formação de compostos C-(A)-S-H. Conforme Garcia-Londeiro et al. (2013a) se o pH da mistura for superior a 12 e quanto maior quantidade de cálcio houver na mistura a formação de géis C-(A)-S-H será mais favorecida que a dos géis N-A-S-H, conforme visualizado na Figura 36.

*Figura 36 - Formação de géis C-A-S-H em misturas com pH elevado e presença de Ca*



Fonte: Garcia-Londeiro et al. (2013b)

#### 4.4 EFLORESCÊNCIA

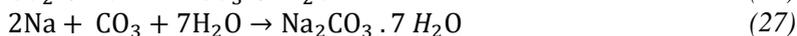
Para argamassas e concretos de cimento Portland convencional é conhecido a existência de eflorescência, devido a formação de carbonatos pela reação de exposição ao ar e  $\text{CO}_2$  de cálcio solúvel, próximo a superfície (DOW, C e GLASSER, F., 2003).

Foi observada que após 48 horas de exposição ao ar, somente para as argamassas com ativação alcalina dos ensaios preliminares, contendo como ativador apenas NaOH a formação de cristais brancos na sua superfície, conforme visto na Figura 37.

*Figura 37 – Eflorescência das argamassas ativadas apenas com NaOH*



Xie e Ozbakkaloglu (2015) observaram em misturas com cinza pesada esta formação de cristais. A formação de eflorescência nas amostras de ativação alcalina é explicada em razão da reação do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera com o sódio livre presente na superfície da ativação. O mecanismo de formação da eflorescência das amostras é descrito através das equações (26) e (27):



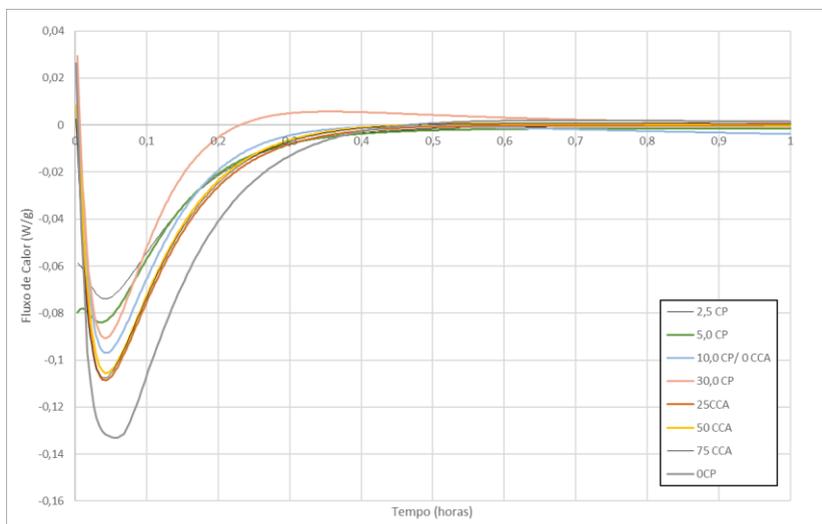
Quando mantidas vedadas estas mesmas amostras não apresentaram o surgimento dos cristais. Para as amostras do projeto experimental final não foi observado eflorescência. Tendo em vista estas evidências é comprovada a existência de eflorescência para as amostras com baixa reatividade (amostras com resistências baixas obtidas no programa experimental).

## 4.5 ESTUDO EM PASTAS

### 4.5.1 Evolução de temperatura de reação e tempo de pega

A realização do ensaio em pasta de evolução de calor nas amostras analisadas em temperatura igual à cura realizada nas argamassas teve como objetivo analisar o comportamento ocorrido durante o processo de ativação em estufa dos materiais, assim como analisar a influência da utilização de cimento Portland e cinza de casca de arroz nas misturas. Na Figura 38 é observado o gráfico de fluxo de calor através do tempo de reação. O ensaio foi realizado em 80°C.

Figura 38 - Fluxo de calor versus tempo de reação



As pastas foram confeccionadas com as mesmas dosagens de material precursor, solução alcalina e aditivos utilizados para as composições de argamassas de ativação alcalina estudadas, mantendo a metodologia de mistura realizada para as argamassas, consistindo em utilização do precursor e da solução previamente misturada em temperatura ambiente. Para todas as amostras foi percebido um fluxo de calor inicial negativo, resultado não usual para análises de pastas com cimento Portland, entretanto este resultado é decorrente de uma cura térmica à 80°C, tendo em vista que todos os materiais (precursor e solução previamente misturada) antes de serem ativados estão em temperatura ambiente

(25°C). Este comportamento endotérmico ocorre durante o processo de aquecimento da pasta até a adequação da temperatura.

O maior pico endotérmico é observado para amostra de 0CP, uma vez que esta mistura apresenta baixa reatividade, contendo poucos produtos de reação capazes de gerar resistência para a mistura.

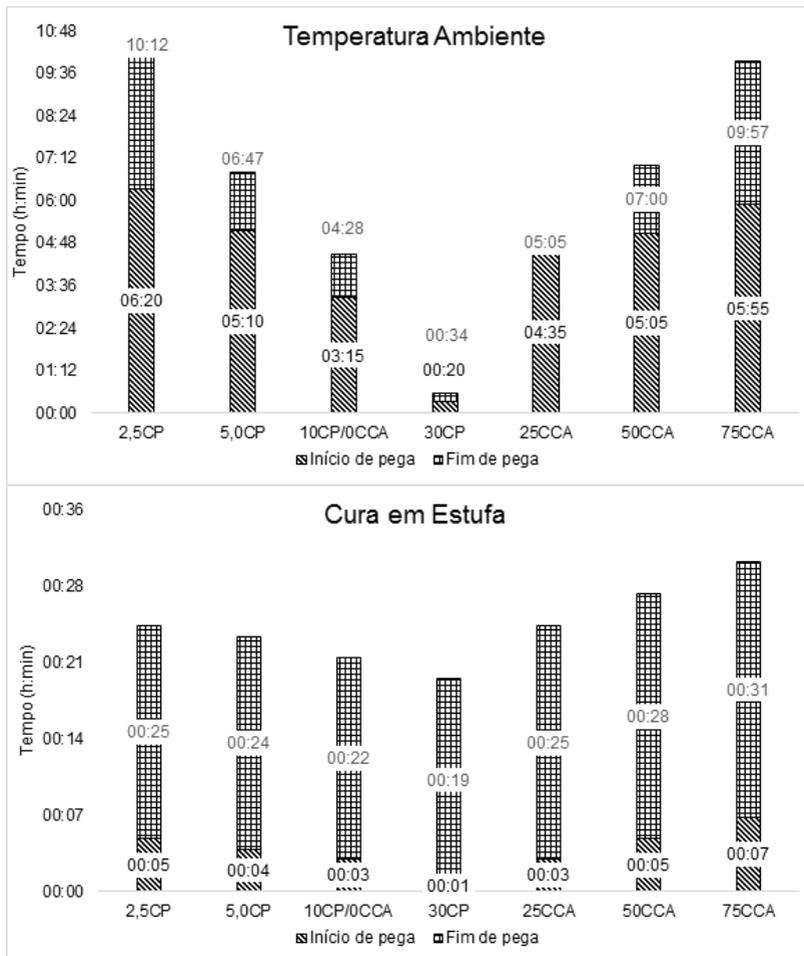
Há a existência de uma rápida formação de patamar, conhecido como período de indução, visualizada na formação côncava apresentadas em todas as amostras, conforme a Figura 38. Após este período de dormência ocorre um momento de aceleração de reação, resultando na geração de pequenos picos. Após estes fluxos de calor não é mais observado nenhuma outra detecção de evolução de calor até o período de 24 horas em que as amostras foram ensaiadas.

O acréscimo de cimento Portland influenciou na formação de um pico maior na primeira meia hora inicial de ensaio, sendo observado que com o incremento de cimento maior é a formação deste pico, somente para a amostra com 30% de cimento Portland que foi observado o surgimento de um pico positivo, entretanto este pico para todas as amostras está relacionado a maior formação dos géis C-A-S-H e (N, C)-A-S-H, conforme observou Garcia-Londeiro et al. (2013c) durante as reações de cimentos alcalinos híbridos com 30% de cimento Portland.

Para os autores a calorimetria foi realizada em temperatura ambiente, 25°C, durante um período de 72 horas, no qual é possível observar de melhor forma a formação deste pico, tendo em vista que não há estabilização dos minerais ativados para uma temperatura superior.

Entretanto Garcia-Londeiro et al. (2013c) obtiveram a formação deste pico após um período mais prolongado, ocorrência explicada devido a menor reatividade das amostras quando curadas em temperatura ambiente e sendo observado durante a realização do ensaio de tempo de pega através de agulha de Vicat, apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Tempo de pega ambiente e em 80°C por agulha de Vicat

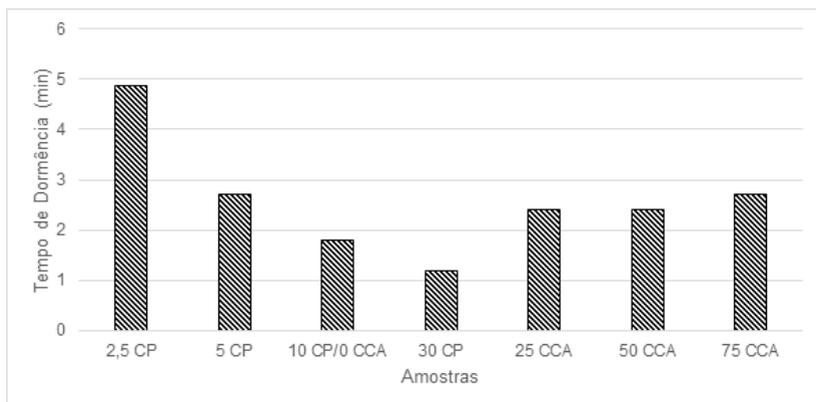


Através deste resultado é comprovado que a cura em estufa acelera o tempo de ativação das misturas e que a quantidade de CaO influencia significativamente no tempo de pega das misturas, sendo este parâmetro melhor discutido no tópico 4.6.2.1. Tanto para as amostras binárias e ternárias a menor presença de cimento acarretou em maiores tempos de início e fim de pega.

É possível associar os resultados de fluxo de calor com os tempos de pega realizados com o aparelho de Vicat, na qual é observado que o fim de pega das pastas ocorre durante o crescimento do segundo pico, no qual ocorre a formação dos géis C-A-S-H.

Há a existência de um curto período de dormência para as amostras analisadas, devido à temperatura realizada para a cura térmica. Os resultados dos tempos de dormência são apresentados na Figura 40.

*Figura 40 - Período de dormência das amostras binárias e ternárias*



É observado que para as amostras contendo maiores teores de cimento Portland houve uma diminuição do tempo de indução das argamassas, tanto para as binárias quanto para as ternárias. Entretanto não foram utilizados os mesmos teores de aditivo superplastificante para as misturas binárias, podendo influenciar no período de indução das argamassas.

Também foi realizado para o ensaio de calorimetria à 80°C uma pasta de cimento Portland-V ARI, sendo apresentado o fluxo de calor (W/g) na Figura 41.

Figura 41 - Calorimetria à 80°C de pasta de CP-V



É observado que esta pasta apresentou maior absorção endotérmica na primeira meia hora inicial, apresentando a formação do pico endotérmico a partir de 1 hora de cura.

#### 4.5.2 Grau de Reação das Pastas

O ataque com a solução ácida 1:20 HCl do material com 28 dias de cura moído e passante pela peneira nº 100 serviu para dissolver os produtos de reação formados pelo processo de ativação alcalina. Para todas as amostras foram utilizados ativadores com relação mássica de 1:2 de hidróxido de sódio: silicato de sódio. A CZP e LV foram as que apresentaram melhor resultado após tratamento, sendo a CZP moída por 450' e calcinada em 600°C e a LV a calcinada em 600°C. Todas as curas foram realizadas à 80°C em estufa. Os resultados dos ataques para as misturas finais, assim como as misturas preliminares são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Grau de reação das pastas analisadas

Amostra	Insolúvel em HCl (%)	Grau de Reação ( $\sigma$ )
<b>Simples</b>		
LV	74,51	25,49
CZP	66,67	33,33
<b>Binárias</b>		
2,5 CP	55,88	44,12
5,0 CP	57,66	42,34
10,0 CP	44,12	55,88
30,0 CP	32,08	67,92
<b>Ternárias</b>		
0 CCA	44,12	55,88
25 CCA	50,98	49,02
50 CCA	56,86	43,14
75 CCA	58,82	41,18

É observado que para as misturas com apenas um material precursor o grau de reatividade obtido foi muito baixo, condizendo com a baixa resistência obtida para as amostras.

Para as misturas binárias foi observado maior grau de reatividade com o aumento de incremento de cimento Portland, decorrente na maior formação de géis C-A-S-H, consumidos após a realização do ensaio. Este resultado também está de acordo com os resultados de resistência realizados para as argamassas.

Para as misturas ternárias é observado decréscimo de grau de reação, constatando uma diminuição da formação dos géis resistentes das misturas. Uma análise mais detalhada é encontrada no item 4.6.2.1.

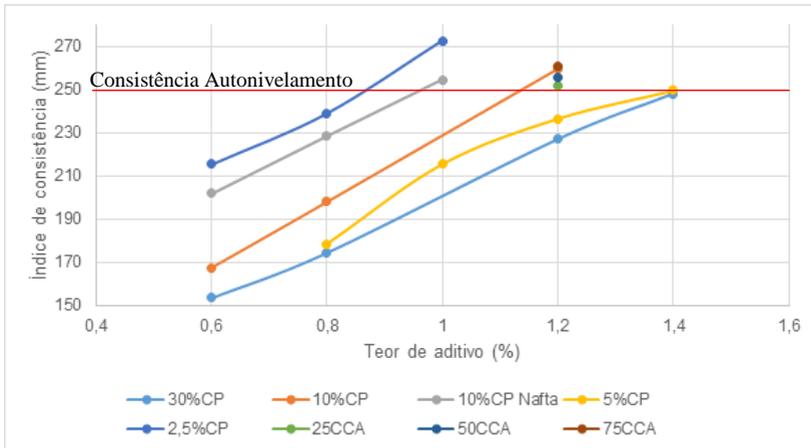
## 4.6 ESTUDO EM ARGAMASSAS

### 4.6.1 Ensaio no Estado Fresco

#### 4.6.1.1 Espalhamento

Na Figura 42 é apresentada a relação do espalhamento e o teor de aditivo utilizado para cada composição estudada. O teor de aditivo foi calculado em relação a massa de aglomerante (CP + CZP). Necessitando obter espalhamento

Figura 42 - Espalhamento em mesa em relação ao teor de aditivo



Para todas as amostras foi utilizado aditivo superplastificante a base de policarboxilato. É possível observar uma tendência de maiores espalhamentos para as composições com menores quantias de cimento Portland, apenas não se aplicando para a mistura de 5%CP, que obteve menor consistência que a amostra 10%CP.

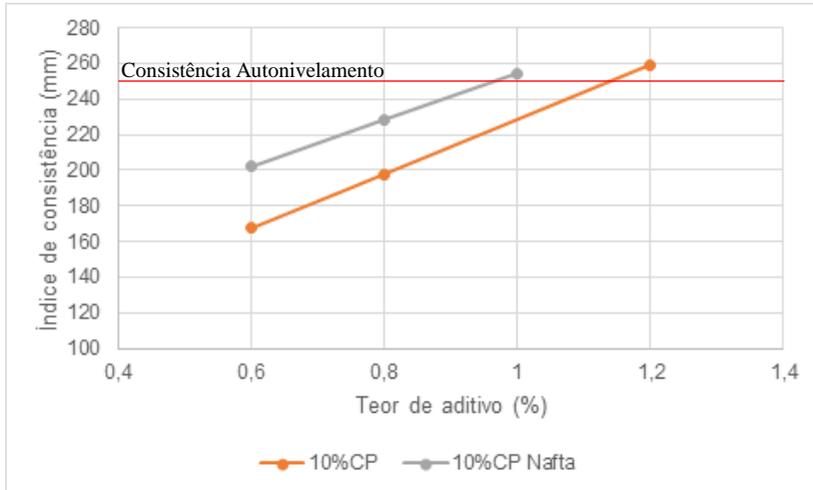
Para as argamassas ternárias foi iniciado o teste de índice de consistência com uso de 1,2% de aditivo, se mostrando capaz de obter espalhamento necessário para obtenção de uma argamassa autonivelante. Há uma pequena perda de espalhamento à medida que é diminuído o teor de CCA. O aspecto visual da abertura do espalhamento das argamassas é observado na Tabela 24.

*Tabela 24 - Aspecto do espalhamento das argamassas*

Amos -tra	Aspecto visual	Amos -tra	Aspecto visual
2,5 CP		0 CCA	
5 CP		25 CCA	
10 CP		50 CCA	
30 CP		75 CCA	

Para critério comparativo foi realizado estudo com aditivo a base de naftaleno apenas para a amostra contendo 10% de CP, sendo apresentado o resultado na Figura 43.

Figura 43 - Comparação uso de aditivo policarboxilato e naftaleno

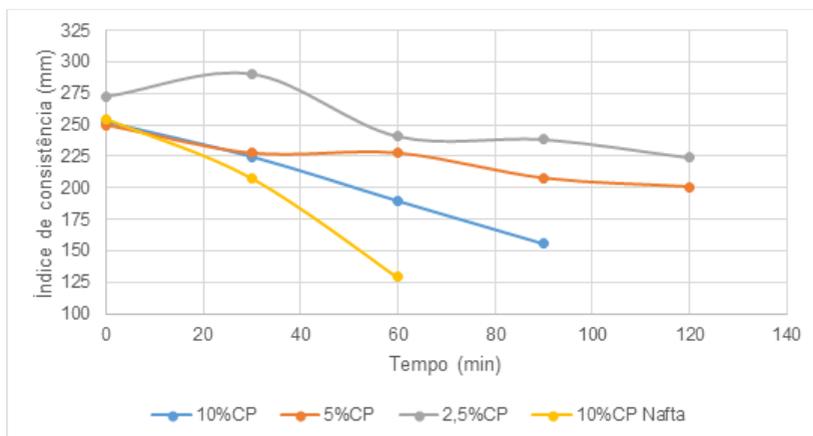


É possível observar um melhor espalhamento para as misturas com aditivo naftaleno, atingindo o índice de consistência necessário com 0,2% de aditivo a menos que o à base de policarboxilato.

#### 4.6.1.2 Manutenção de Espalhamento

Para as misturas que atingiram o índice de consistência necessário foi realizado o estudo da manutenção do espalhamento para um período de 2 horas (120 minutos), sendo este um grande problema para as amostras estudadas, visto que há grande viscosidade para as argamassas com ativação alcalina híbrida devido a presença da solução. É possível observar na Figura 44 a relação do índice de consistência através do tempo.

*Figura 44 - Manutenção do espalhamento em 120 minutos para as ativações alcalinas híbridas*



Foi observado uma menor perda de consistência para misturas com menor presença de cimento em sua composição. Neste estudo não foi possível obter dados para a amostra com 30% de CP devido ao início de tempo de pega inferior ao tempo de 30 minutos.

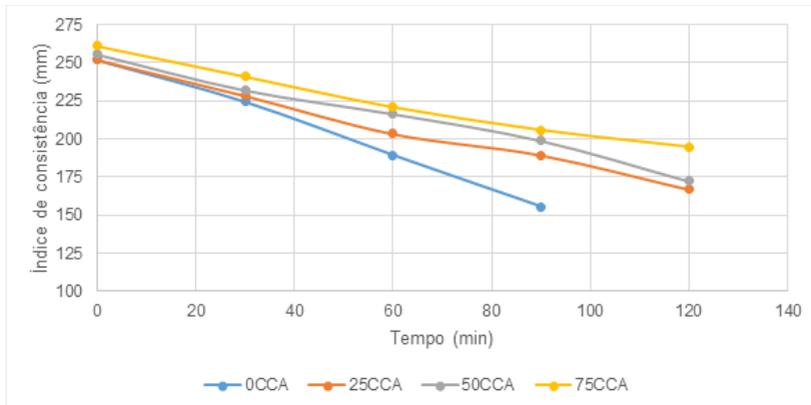
Para o estudo realizado com naftaleno foi verificado a elevada perda de consistência em tempo curto comparado com o uso do policarboxilato, sendo, portanto, desconsiderado para as dosagens.

Estes resultados eram esperados uma vez que materiais a base de naftaleno apresentam efeito dispersante através de mecanismos de repulsão eletrostática. Já os aditivos policarboxilatos apresentam além das propriedades de repulsão eletrostática a capacidade de produzir efeito estérico (DRANSFIELD, 2003), na qual forma grandes cadeias poliméricas na superfície da partícula do cimento, gerando maior efeito dispersante, superior ao dos aditivos a base de naftaleno.

O maior período de consistência para o uso de aditivos com base em policarboxilato se deve à formação destas cadeias poliméricas, que só serão consumidas quando forem aprisionadas pelos produtos formados da hidratação dos cimentos (SCHAEFER, 2013). Isto também explica a menor perda de espalhamento para os menores teores de CP, uma vez que há menor presença de pasta de CP, havendo menor formação de hidratos dos mesmos para o aprisionamento das cadeias poliméricas do aditivo.

Para as misturas ternárias foi observado uma melhor manutenção de espalhamento, conforme observado na Figura 45.

Figura 45 - Manutenção do espalhamento nas argamassas ternárias



É possível visualizar conforme o gráfico que quanto maior a substituição de cimento menos perda de consistência há nas misturas.

#### 4.6.1.3 Tempo de Espalhamento

Para ensaios de concreto usualmente é cronometrado o tempo de abertura para espalhamento T50, referente ao tempo em que a argamassa se espalha em um raio de 50 centímetros. A NBR 15823 (2010) não determina um tempo limite, apenas classifica concretos autoadensáveis em duas classes,  $T50 \leq 2$  e  $T50 > 2$  segundos, sendo o primeiro adequado para elementos estruturais com alta densidade de armadura e o segundo apresentando melhor resistência a segregação. Para argamassas não há uma norma classificatória.

Entretanto para as misturas realizadas com ativação alcalina híbrida foi notado uma grande viscosidade das amostras, decorrente das soluções alcalinas de hidróxido e silicato, sendo apresentado os tempos de espalhamento conforme a Tabela 25.

Tabela 25 - Tempo de espalhamento das misturas na marca de 25cm

Mistura	Tempo T25 (s)
30% CP	35
10% CP	28
5% CP	17
2,5% CP	3
10% CP naftaleno	27
25% CCA	31
50% CCA	29
75% CCA	30

Estes tempos são muito superiores aos mínimos necessários para espalhamento (exceto mistura de 2,5% CP), podendo causar dificuldade no acabamento e aumentando presença de ar aprisionado, porém como não há especificações de um tempo limite de escoamento foram continuados os ensaios.

#### 4.6.1.4 Massa Específica e Teor de Ar Incorporado

Os valores obtidos para as massas específicas no estado fresco e o teor de ar incorporado podem ser visualizadas na Tabela 26.

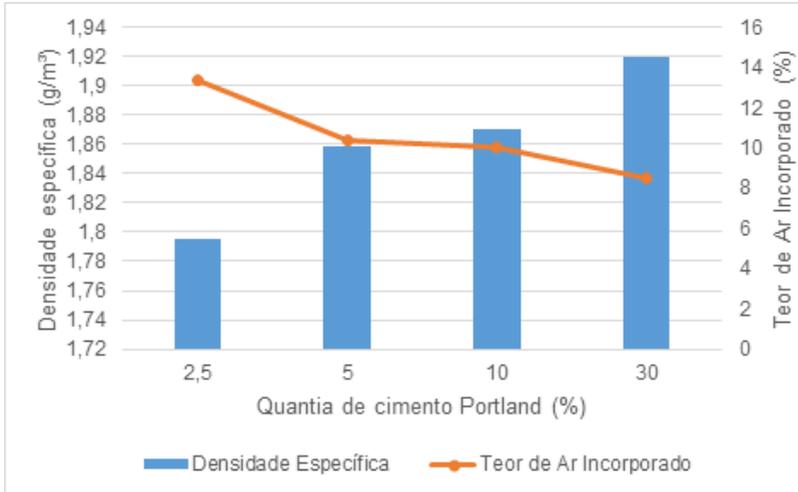
Tabela 26 – Massas específicas no estado fresco e teor de ar incorporado

Mistura	Massa específica média (g/cm <sup>3</sup> )	Teor de ar incorporado (%)
2,5% CP	1,80	13,40
5,0% CP	1,86	10,50
10% CP	1,87	10,10
30% CP	1,92	8,60
25% CCA	1,80	13,30
50% CCA	1,82	12,30
75% CCA	1,84	11,00

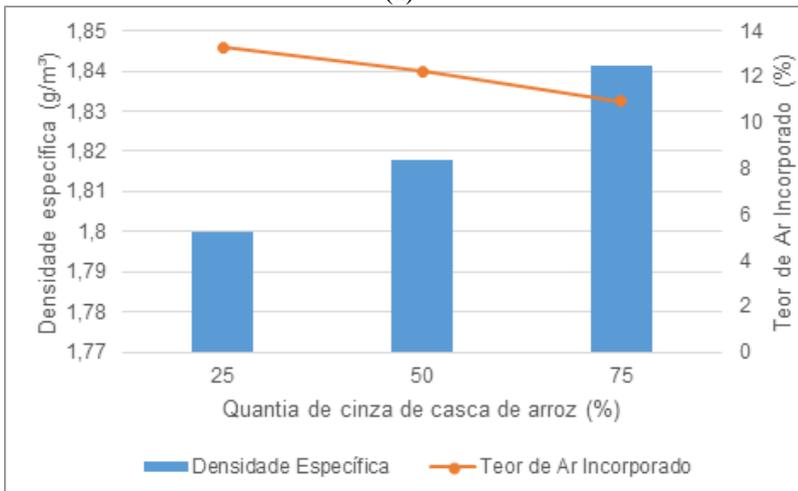
Para as amostras binárias foi observado um aumento de densidade específica com o acréscimo de porcentagem de cimento Portland, consequentemente resultando numa diminuição de ar incorporado no

interior das amostras. Ao substituir o cimento Portland por CCA foi observado o mesmo comportamento, aumento de densidade com maiores porcentagens de CCA. Esta afirmação é melhor visualizada na Figura 46.

Figura 46 – Massa específicas e teor de ar incorporado das misturas binárias (a) e ternárias (b)



(a)



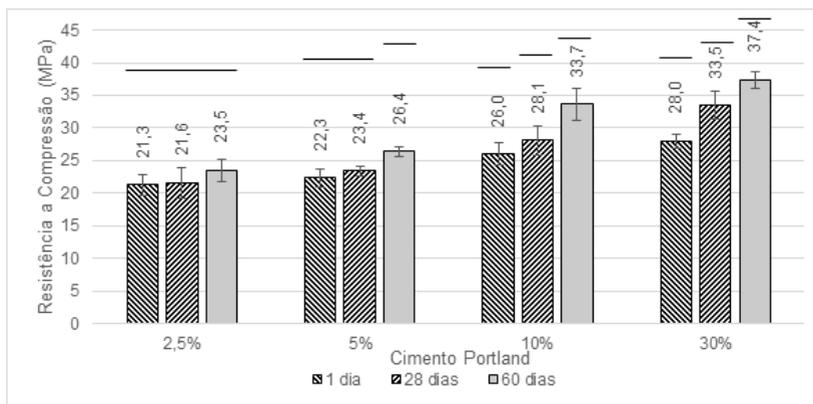
(b)

## 4.6.2 Ensaios Mecânicos no Estado Endurecido

### 4.6.2.1 Resistência a Compressão

Os ensaios de resistência a compressão cúbica para as amostras ativadas alcalinamente binárias e ternárias foram realizados nas idades de 1, 28 e 60 dias. Os resultados para as amostras binárias com substituição de CZP por CP de 2,5%, 5%, 10% e 30% são observadas na Figura 47, sendo apresentado em conjunto uma análise comparativa entre médias para o tempo de cura de cada amostra.

Figura 47 - Resistências a compressão das misturas binárias



Para melhor compreender matematicamente foi realizada análise de variância (ANOVA), na qual foi observado que dentre todas as amostras houve variação significativa das variáveis, conforme visto na Tabela 27.

Tabela 27 - Análise de variância para resultados de compressão nas ativações binárias de CZP e CP

Fonte	SQ	GD L	MQ	F	F <sub>α,0</sub> 5	Observações
SQ Tempo de cura	414,22	2	207,11 2	70,78	3,15	Influencia
SQ Quantia Cimento	1313,1 6	3	437,71 9	149,5 9	2,76	Influencia
SQ Cura x Cimento	108,88	6	18,146	6,20	2,25	Influencia
Resíduo	175,57	60	2,93			
Total	2011,8 3	71	28,34			

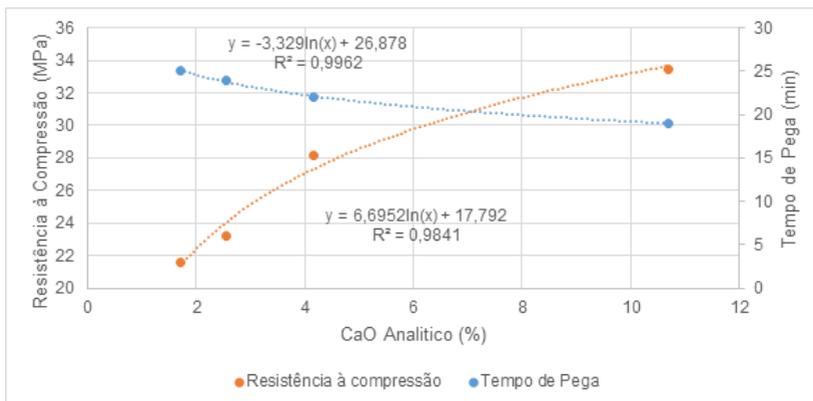
Segundo análise de variância observa-se que há diferença significativa entre todos os parâmetros estudados. Também é visto um incremento de resistência à compressão com o aumento de teores de CP.

Maiores acréscimos de cimento geraram maiores resultados de resistência à compressão para as misturas assim como mais longos tempos de cura influenciam em um ganho de resistência.

É visualizado que com menores teores de substituição de cimento há um menor ganho de resistência à compressão ao longo do tempo, havendo ganho significativo de resistência apenas em 60 dias de cura para a amostra de 5% de CP e não havendo diferença significativa para amostras com apenas 2,5% de CP.

Isto é observado em razão dos baixos teores de CP, no qual influenciariam em maiores reações após moderados períodos de cura, pois observa-se que para as amostras com 10 e 30% de CP houve ganho significativo de resistência entre todos os dias analisados. Sendo claro a tendência de maiores taxas de ganhos de resistências para maiores quantidades de CP. Conforme os tempos de pega realizados nas pastas de cimento álcali ativados foi possível obter a influência nas resistências das misturas binárias quanto ao acréscimo de cimento Portland. Esta correlação é representada na Figura 48, definindo os teores de cimento adicionados como conteúdo total de CaO nas argamassas híbridas, dados obtidos através de estequiometria. As porcentagens de CaO para 2,5; 5; 10 e 30 CP foram respectivamente iguais a 1,70; 2,54; 4,17 e 10,70.

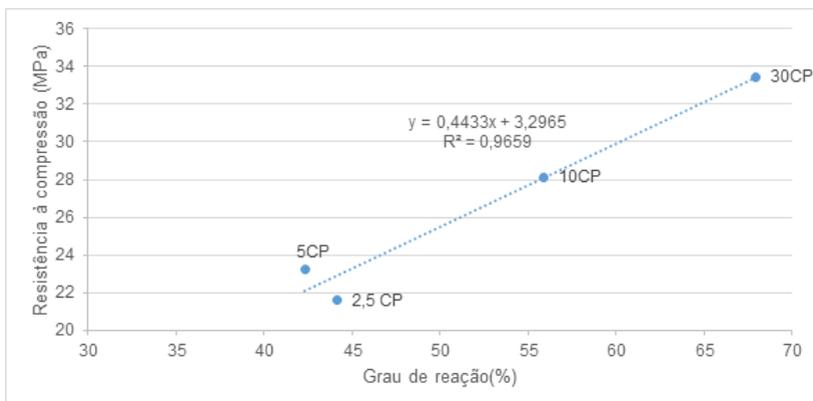
*Figura 48 - Influência do conteúdo de CaO nas ativações alcalinas binárias no tempo de pega em estufa e resistência à compressão aos 28 dias*



É observado que há uma relação logarítmica entre o acréscimo de teor de CaO e a resistência à compressão das argamassas, da mesma forma em que é observado para o tempo de pega. As correlações apresentaram coeficiente de determinação elevados.

Também foi realizada correlação para o grau de reatividade e as resistências à compressão das amostras realizadas, sendo observado na Figura 49.

*Figura 49 - Correlação entre resistência das argamassas e grau de reação das misturas binárias*

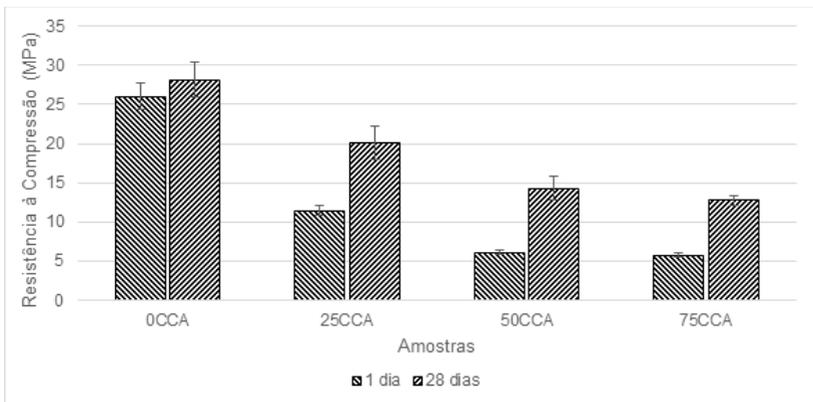


Através desta correlação é possível observar que a relação entre grau de reação e resistência à compressão das amostras é representada através de equação linear.

Os resultados de resistência para as misturas ternárias, com substituição de cimento Portland por cinza de casca de arroz são encontrados na

Figura 50. Em razão do tempo disposto para a realização da pesquisa foi possível realizar ensaios de compressão e tração apenas entre 1 e 28 dias de cura.

Figura 50 - Resistências a compressão das misturas ternárias



Para os resultados das misturas ternárias também foi realizada análise de variância (ANOVA), sendo observado a influência das variações analisadas na Tabela 28.

Tabela 28 - Análise de variância para resultados de compressão nas ativações ternárias

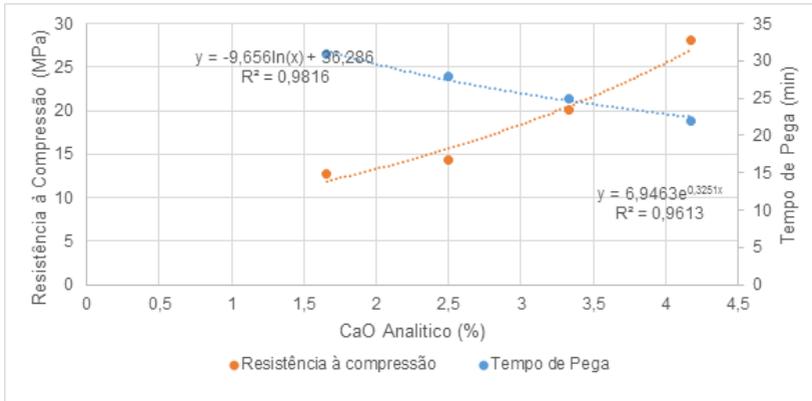
Fonte	SQ	GD L	MQ	F	F $\alpha$ ( ,)	Observações
SQ Tempo de cura	504,73	1	504,73 4	260,4 2	4,08	Influencia
SQ Quantia CCA	2411,2 7	3	803,75 8	414,7 0	2,84	Influencia
SQ Cura x CCA	80,94	3	26,980	13,92	2,84	Influencia
Resíduo	77,53	40	1,94			
Total	3074,4 7	47	65,41			

É observado que o incremento da cinza de casca de arroz causou na diminuição da resistência à compressão, entretanto é notório o acréscimo de resistência entre 1 e 28 dias de cura para as amostras com cinza de casca de arroz em comparação com a mistura sem CCA.

Apesar de haver o acréscimo de sílica amorfa, elevada finura das partículas e aumento de relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ao utilizar CCA nas misturas houve a diminuição de resistência à compressão. Esta baixa reatividade com o uso da CCA também foi observada no trabalho de Detphan e Chindaprasirt (2009).

Para as misturas ternárias também foi realizado correlação entre o conteúdo de CaO e a resistência à compressão em 28 dias das argamassas. As substituições de 0, 25, 50 e 75 CCA correspondem ao conteúdo de CaO 4,17; 3,33; 2,50; 1,66, respectivamente. A relação é apresentada na Figura 51.

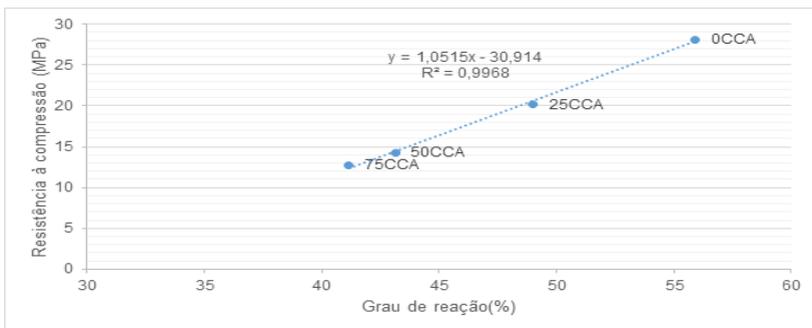
*Figura 51 - Influência do conteúdo de CaO nas ativações alcalinas ternárias no tempo de pega em estufa e resistência à compressão aos 28 dias*



Assim como visto para as misturas binárias, foi observada ótima relação entre teor de CaO e resistência à compressão e tempo de pega. Entretanto, quando realizado análise para as ativações binárias e ternárias em conjunto houve significativa redução do coeficiente de determinação, levando a conclusão que a inclusão de CCA também influenciou estes parâmetros.

Foi realizada correlação entre grau de reação das pastas e resistência à compressão para as misturas ternárias, conforme visualizado na Figura 52.

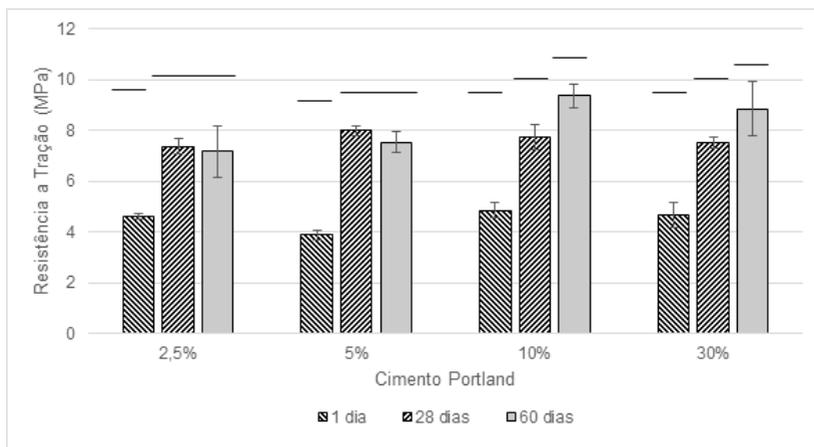
*Figura 52 - Relação entre grau de reação e resistência à compressão das misturas ternárias*



#### 4.6.2.2 Resistência a Tração na Flexão

Em conjunto com as resistências à compressão foram realizados ensaios de resistência à tração na flexão, para as misturas ativadas alcalinamente binárias e ternárias, nas mesmas idades. São apresentados na Figura 53 os resultados de resistência à tração na flexão para as misturas binárias com substituição de CZP por CP de 2,5%, 5%, 10% e 30%.

*Figura 53 - Resistências a tração na flexão das amostras binárias de CZP e CP*



Foi efetuada análise estatística (ANOVA) nos dados obtidos para a resistência mecânica à tração na flexão para as amostras, visto na Tabela 29.

Tabela 29 - Análise de variância para tração na flexão para as ativações binárias de CZP e CP

Fonte	SQ	GD L	MQ	F	$F_{\alpha,0,0}$ 5	Observações
SQ Tempo de cura	5,42	2	2,708	9,71	3,40	Influencia
SQ Quantia Cimento	96,55	2	48,277	173,16	3,40	Influencia
SQ Cura x Cimento	6,62	4	1,655	5,94	2,78	Influencia
Resíduo	6,69	24	0,28			
Total	115,28	35	3,29			

Os resultados de análise de variância para as resistências a tração na flexão mostram que todas as variáveis estudadas diferem significativamente.

Conforme visto na Figura 53 há um ganho significativo de resistência a tração na flexão com o aumento de todos os tempos de cura para as amostras com maiores teores de cimento Portland (10 e 30%).

Entretanto, para a amostra com 5% de CP há um ganho de resistência apenas entre 1 e 28 dias de cura, havendo um pequeno decréscimo não significativo de resistência entre 28 e 60 dias de cura. Esta característica acentua-se para a amostra com 2,5% de CP, na qual houve decréscimo significativo entre 28 e 60 dias de cura, também entrando em concordância com os resultados de resistência à compressão. Este problema é relatado nos trabalhos de Nazati e Pacheco-Torgal (2013) e Wongpa et al. (2010), este último justificando o decréscimo a uma provável fissuração devido a retração em razão de uma reação contínua. Duxson et al. (2007) relata um decréscimo de resistências ao longo do tempo de cura para relações Si/Al baixas, em razão da mudança estrutural que ocorre nos géis ativados após o primeiro mês de cura.

Na Figura 67 é possível observar os resultados de resistência à compressão para as amostras ternárias de CZP, CP e CCA. A realização das análises de variâncias (ANOVA) são apresentadas na Tabela 30.

Figura 54 - Resistências a flexão na tração das amostras ternárias de CZP, CP e CCA

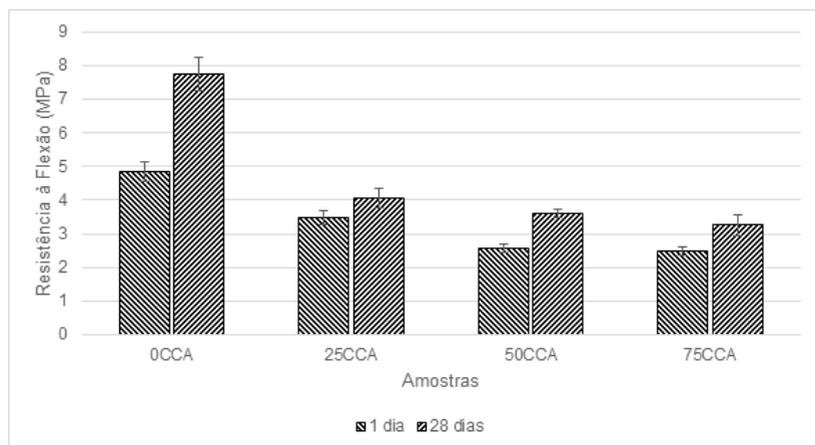


Tabela 30 - Análise de variância para resultados de flexão nas ativações ternárias

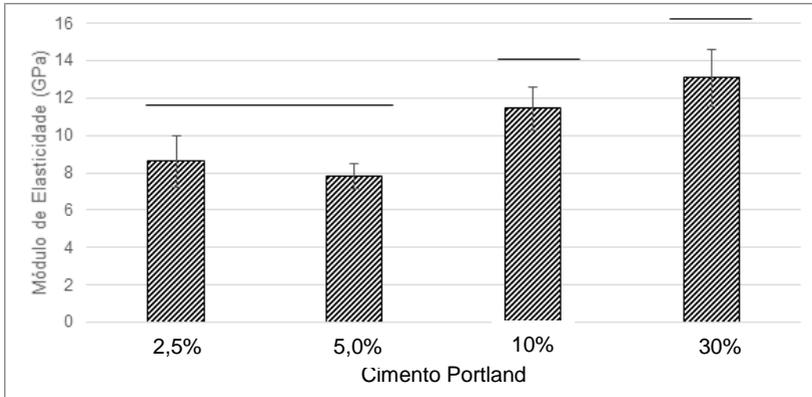
Fonte	SQ	GD L	MQ	F	$F_{\alpha,0,05}$	Observações
SQ Tempo de cura	44,98	2	22,488	298,87	3,63	Influencia
SQ Quantia CCA	10,56	2	5,279	70,16	3,63	Influencia
SQ Cura x CCA	5,06	4	1,265	16,82	3,01	Influencia
Resíduo	1,20	16	0,08			
Total	61,80	23	2,69			

É observada a influência de todos os fatores analisados na resistência a flexão, seja o tempo de cura ou a substituição de CP por CCA, entretanto é observado uma menor evolução de resistência à tração das amostras contendo CCA do que as que não apresentam CCA.

#### 4.6.2.3 Módulo de Elasticidade Estático e Dinâmico

Os valores de módulo de elasticidade aos 28 dias para as amostras binárias são visualizados na Figura 55.

Figura 55 – Módulos de elasticidade estáticos das amostras binárias

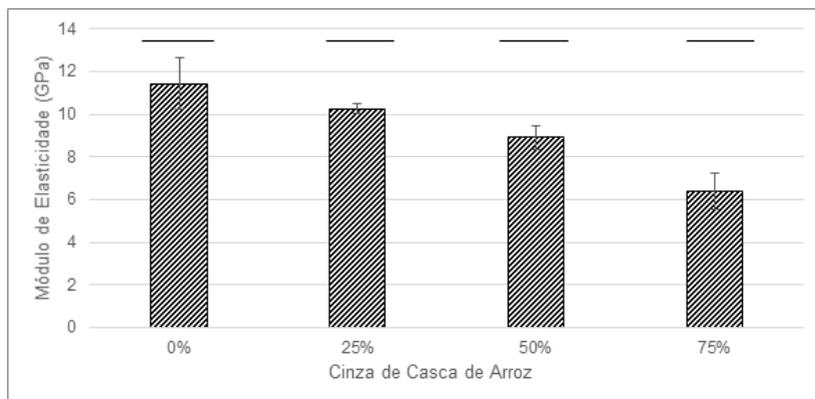


O maior módulo de elasticidade foi obtido para a amostra com 30% de cimento Portland, sendo os valores médios obtidos de 13,08 GPa, seguido por 10% de CP com 11,43 GPa, 2,5% CP com 8,61 GPa e 5% CP 7,82 GPa.

Conforme comparação de médias foi possível visualizar um acréscimo de módulo de elasticidade com o aumento de presença de cimento Portland nas misturas, fato que entra em concordância com os resultados de resistência à compressão. Foi visualizado que para menores teores de cimento Portland (2,5 e 5%) não houve diferença significativa de módulos de elasticidade estáticos.

Para as misturas ternárias com substituição de cimento Portland por CCA são apresentados os resultados na Figura 56.

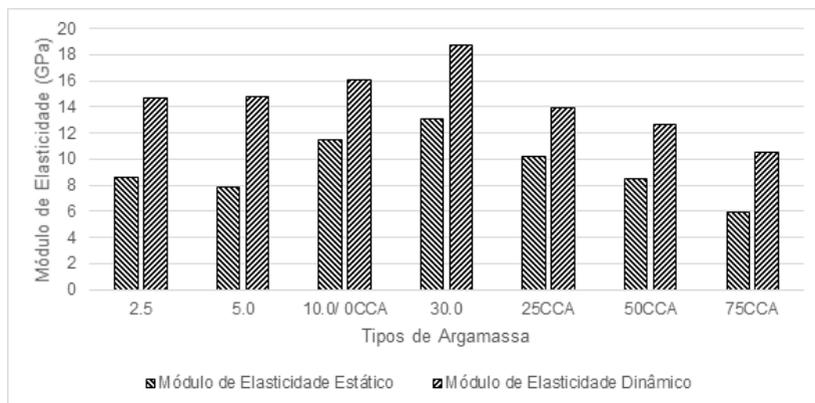
*Figura 56 - Módulos de elasticidade estáticos das amostras ternárias de CZP, CP e CCA*



É observado que com maiores teores de substituição de cimento Portland por cinza de casca de arroz menores são os resultados para os módulos de elasticidade. Sendo os resultados médios de módulo de elasticidade para 0, 25, 50 e 75 % de substituição iguais a 11,43, 10,25, 8,90 e 6,39 GPa, respectivamente.

A Figura 57 apresenta a relação do módulo de elasticidade estático e módulo de elasticidade dinâmico.

*Figura 57 – Comparação dos módulos de elasticidade dinâmico e estático das amostras*

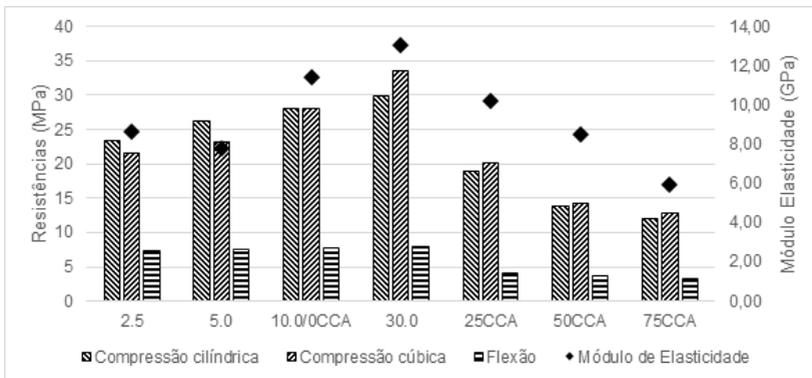


Ambos os módulos apresentaram o mesmo comportamento quando comparados entre amostras. O módulo de elasticidade dinâmico, obtido através de ensaio ultrassônico se apresentou superior ao módulo de elasticidade estático, fato esperado devido à ausência de microfissuras e fluência em razão do ensaio destrutivo.

A

Figura 58 apresenta de forma simplificada as características no estado endurecido (resistências a compressão, flexão e módulo de elasticidade endurecido) das argamassas de ativação alcalina aos 28 dias de cura.

*Figura 58 – Propriedades endurecidas das amostras binárias e ternárias*



Os resultados de resistência à compressão cilíndrica foram realizados para os mesmos corpos-de-prova de 5x10 cm dos resultados de módulo de elasticidade. Houve maiores resistências para ensaios em corpos-de-prova cúbica em relação a corpos-de-prova cilíndricos, resultados esperados devido a diferença nas tensões de confinamento pelos pratos de prensa em razão das diferentes alturas dos corpos-de-prova, entretanto, para as amostras binárias com baixo teor de cimento foi observado maiores resistências para as compressões cilíndricas, sendo atribuído a provável maior fissuração nestas amostras após a realização de ensaios a flexão.

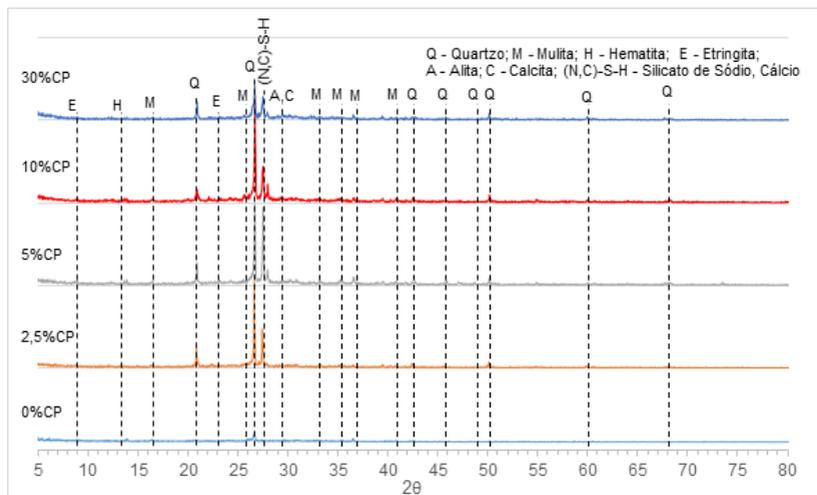
É possível observar a relação entre resistência à compressão e o módulo de elasticidade das amostras analisadas, sendo obtido maiores módulos para as amostras com maiores resistências à compressão.

#### 4.6.3 Ensaios de Microestrutura (MEV e DRX)

Para identificação das fases mineralógicas formadas foram usadas as técnicas de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica MEV. No MEV foram usados fragmentos de 28 dias e no DRX o material foi moído em almofariz para uma dimensão de partícula inferior à 150 $\mu$ m. de DRX e MEV foram realizados para o pó passante com granulometria inferior a 150 $\mu$ m aos 28 dias das argamassas realizadas. Os picos cristalinos coletados para as misturas foram entre as médias de 3° a 180° em 2 $\theta$ , entretanto as principais observações foram feitas entre 8,5° e 70°. As análises cristalográficas foram realizadas através do software Match!

A Figura 59 apresenta os dados cristalográficos das argamassas binárias realizadas, em conjunto com a mistura preliminar sem presença de cimento Portland, na qual obteve baixa reatividade.

*Figura 59 - DRX das amostras binárias de 0% CP, 2,5% CP, 5% CP, 10% CP e 30% CP*



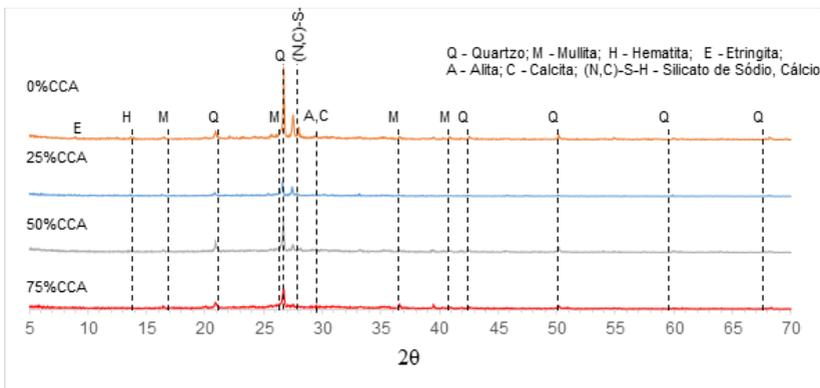
Para as amostras binárias é observada a formação de maior halo amorfo entre 20° e 35°, indicando a presença de grande quantidade de material amorfo ou géis não-cristalinos das ativações alcalinas, conforme observado pelos autores Nath et al. (2015), Palomo et al. (2007). No APÊNDICE A é possível observar os gráficos separadamente dos DRX realizados.

Foi observado um incremento de amorfismo com o acréscimo de cimento Portland nas amostras, comprovando o maior grau de reação para estas amostras. A mistura sem cimento Portland apresentou baixa reatividade, uma vez que apresenta resultados próximos a linha de base.

Os principais picos cristalinos encontrados nas amostras binárias foram quartzo (código: 96-900-9667), mulita (código: 96-900-5503), hematita (código: 96-400-2384), alita (código: 96-901-6126), etringita (código: 96-901-2923) e silicato de sódio, cálcio (código: 96-100-8758). Sendo alguns destes picos formados por materiais não reagidos, como o caso do quartzo ou formações de novos compostos, como a etringita.

As difratometrias de raios-X realizadas para as misturas ternárias com substituição de cimento Portland por cinza de casca de arroz são observadas na Figura 60, em conjunto com a mistura de referência, contendo 10% de cimento Portland.

*Figura 60 - DRX das amostras ternárias de 0% CCA, 25% CCA, 50% CCA, 75% CCA*



Os picos cristalinos identificados nas misturas ternárias foram os mesmos observados para as misturas binárias, sendo os principais picos os de quartzo (código: 96-900-9667), mulita (código: 96-900-5503), hematita (código: 96-400-2384) e silicato de sódio, cálcio (código: 96-100-8758). Os gráficos de intensidade x  $2\theta$  para cada amostra, de forma separada são observados no APÊNDICE B.

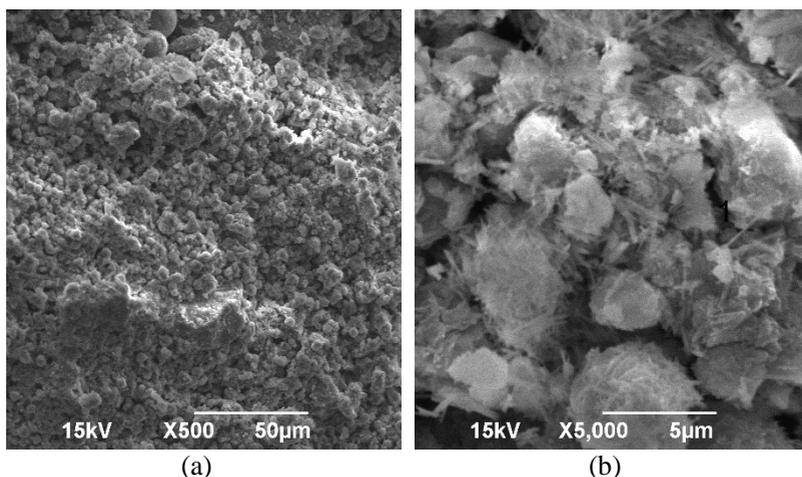
Entretanto ao realizar a substituição de cimento por cinza de casca de arroz não foi possível observar a formação de etringita (código: 96-901-2923), em razão da diminuição da presença do cálcio do cimento Portland. O halo amorfo presente entre  $20^\circ$  e  $35^\circ$  também se apresentou

reduzido com o acréscimo de CCA, explicando a diminuição do grau de reação das amostras.

Para as mesmas misturas, acrescentadas as misturas preliminares contendo ativador composto de KOH e silicato, e ativador simples de NaOH, foi realizada análise através de MEV de partículas das argamassas fraturadas na idade de 28 dias, através do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do LCME da UFSC.

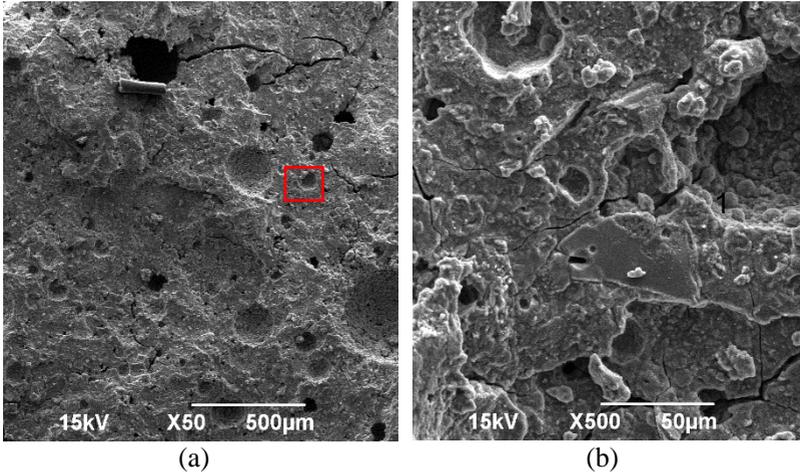
É visto na Figura 61 a grande presença de cinza pesada não reagida quando utilizado somente o hidróxido de sódio como ativador, conforme observado na Figura 61(a), assim como a formação de cristais devido a carbonatação do NaOH não reagido com a atmosfera, segundo a Figura 61(b).

*Figura 61 - MEV para mistura 0% CP contendo somente NaOH como ativador*



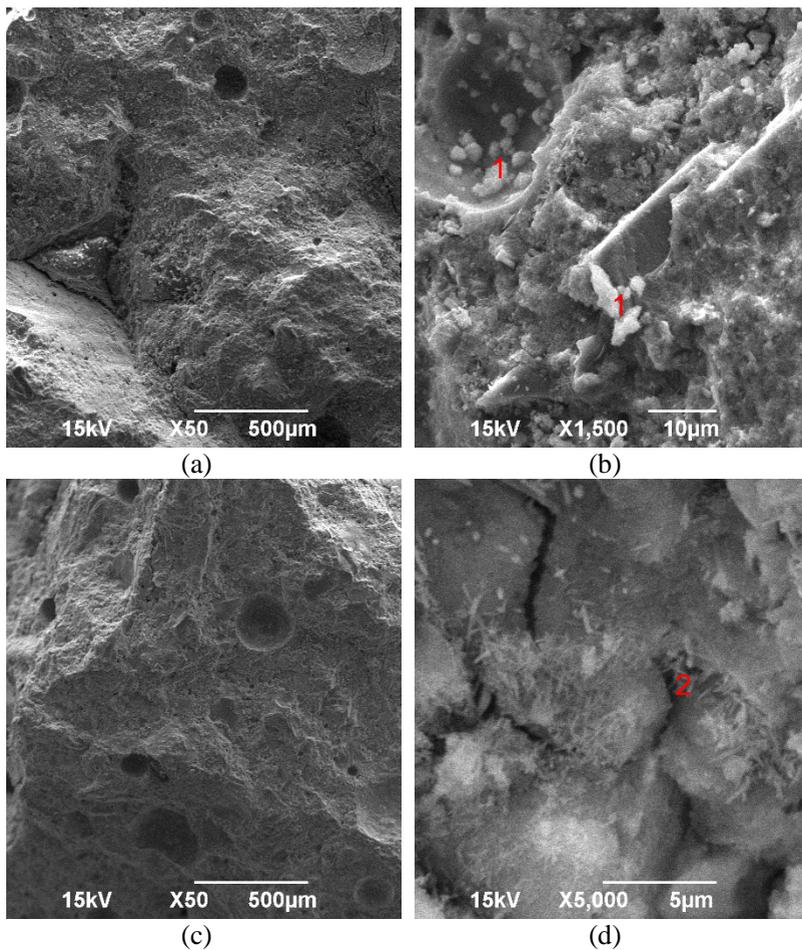
Na Figura 62 é observado a grande presença de poros quando não utilizado cimento Portland, conforme a Figura 62(a) e também a baixa reatividade da CZP, representada no item 1 da Figura 62(b), na qual há grande presença de cinza pesada não reagida com a solução alcalina.

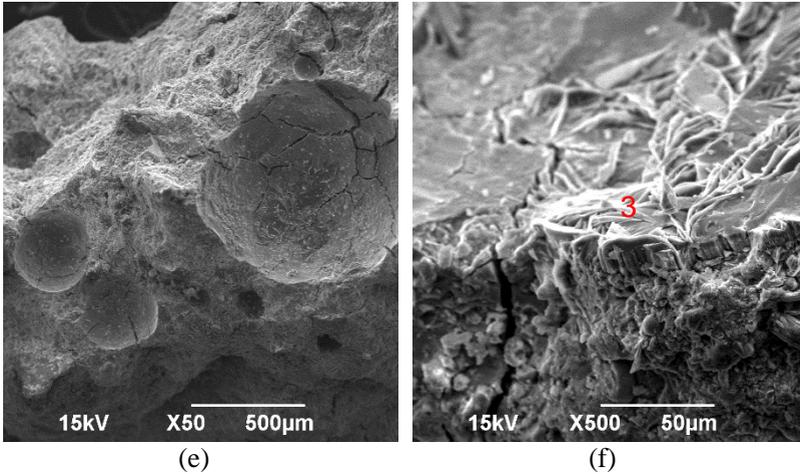
*Figura 62 - MEV de partícula de ativação alcalina sem CP para magnitudes de (a) x50 e (b) x500*



Na é possível observar a porosidade e a morfologia de alguns compostos de misturas binárias contendo 2,5% de CP (a) e (b), misturas binárias contendo 10% de CP (c) e (d) e da mistura ternária de 25% de CCA (e) e (f).

Figura 63 - MEV das misturas binárias de 2,5% de CP nas magnitudes (a) x50 (b) x1500, 10% de CP nas magnitudes (c) x50 e (d) x5000 e das misturas ternárias de 25% de CCA nas magnitudes (e) x50 e (f) x500



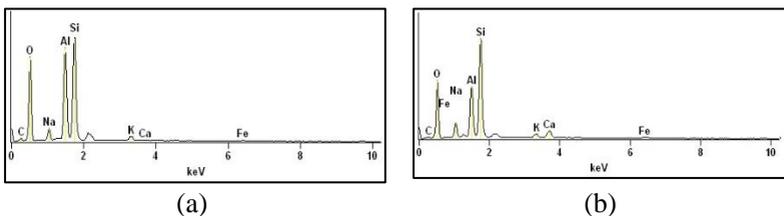


Quando utilizado CP em conjunto com a CZP, nas misturas binárias, foi visto uma menor presença de poros nas partículas, entretanto houve decréscimo da densidade da mistura quando adicionado CCA as misturas ternárias, havendo formação de maiores poros.

Para as misturas de 2,5% de CP foi observado CZP não reagida na amostra, conforme marcado no item 1 da (b). No item 2 da (d) é possível observar a maior presença de géis de (N,C)-A-S-H na estrutura das misturas de 10% de CP e no item 3 da (f) é possível observar a presença de sódio não reagido nas argamassas contendo CCA.

A representação da Figura 64 apresenta os espectros característicos observados nas amostras dos compostos formados de géis N-A-S-H, principais compostos formados para as argamassas com baixos teores de cimento Portland, vistos na Figura 64(a) e géis de (N,C)-A-S-H, vistos na Figura 64(b), para as misturas com maiores teores de cimento Portland.

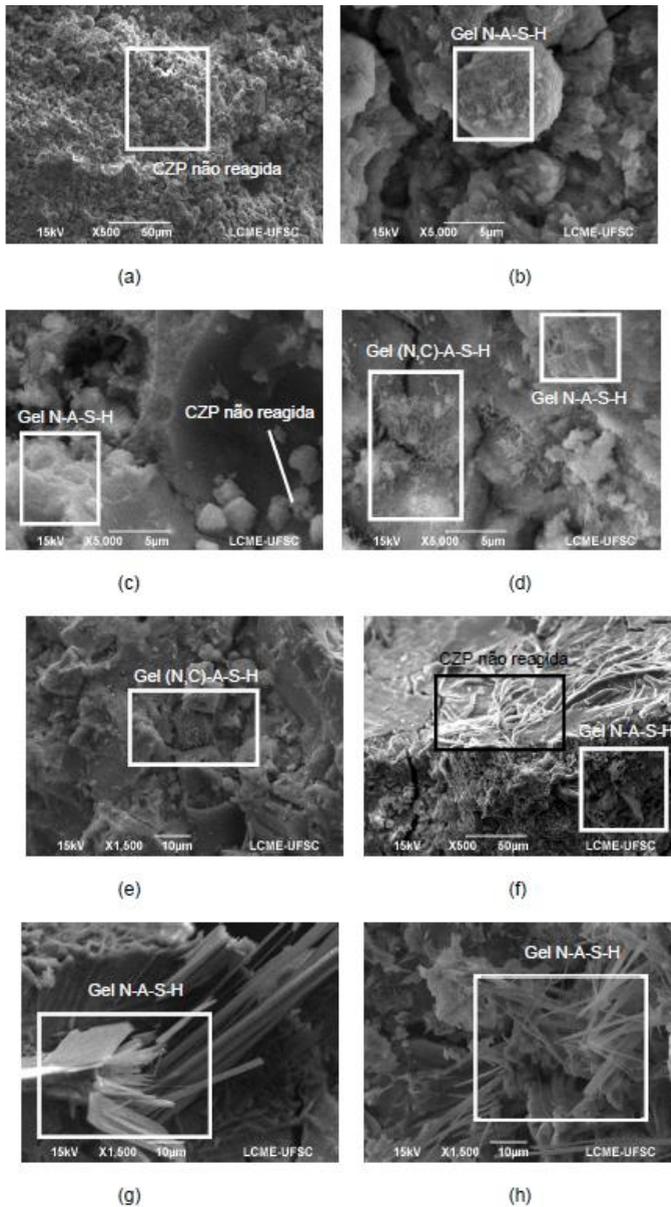
Figura 64 - Espectros de EDX característicos de géis de ativação alcalina sem a presença de cálcio (a) e com traços de cálcio (b)



A Figura 65 apresenta as análises completas de MEV realizadas para as amostras binárias e ternárias. Sendo observado na Figura 65(a) a maior presença de CZP não reagida, em razão da falta de silicato nas amostras. Figura 65(b) mostra o início da presença de géis N-A-S-H, na amostra de 2,5 CP . Figura 65(c) exhibe nas amostras contendo 5% de CP o mesmo gel geopolimérico puro, assim como a presença de CZP não reagida. Figura 65(d) apresenta as amostras de 10 CP contendo a primeira presença de géis N-A-S-H contendo traço de cálcio, sendo este denominado como gel (N,C)-A-S-H, sendo observado este mesmo tipo de gel nas amostras com 30% de CP Figura 65(e).

A Figura 65(f) mostra que nas amostras contendo 25% de CCA houve presença de sódio não reagido com a CZP, assim como a presença de géis N-A-S-H. Figura 65(g) e Figura 65(h) apresentam a presença de longos cristais de gel N-A-S-H, provavelmente decorrente do maior fornecimento de sílica proveniente na CCA.

Figura 65 - Análise MEV de (a) CZP e NaOH (b) 0 CP (c) 2,5 CP (d) 10 CP (e) 30 CP (f) 25 CCA (g) 50 CCA (h) 75 CCA aos 28 dias de idade



#### 4.6.4 Identificação da Matriz Formada e Avaliação da Durabilidade

##### 4.6.4.1 Absorção de Água por Capilaridade e Ângulo de Molhamento

A análise do teor de água absorvida por capilaridade foi realizada nas misturas binárias ativadas alcalinamente com 2,5, 5, 10 e 30% de cimento Portland (CP-V ARI). A critério de comparação foi realizado estudo para argamassas com 100% de cimento Portland com mesma relação água/aglomerante.

As curvas de absorção capilar para as misturas binárias em 1, 7 e 28 dias de cura podem ser observadas nas Figura 66, Figura 67 e Figura 68, respectivamente.

*Figura 66 - Curvas de Absorção Capilar em água para 1 dia de cura*

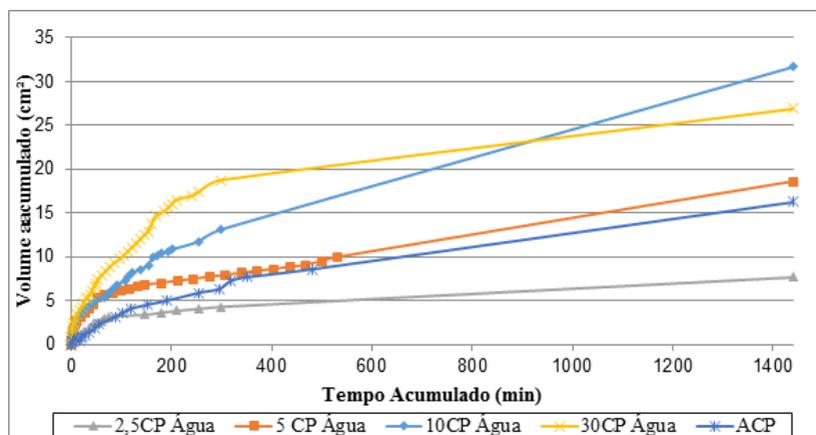


Figura 67 - Curvas de Absorção Capilar em água para 7 dias de cura

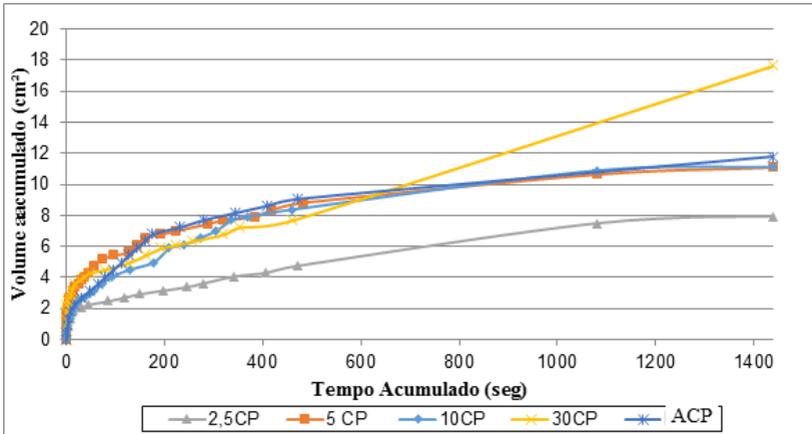
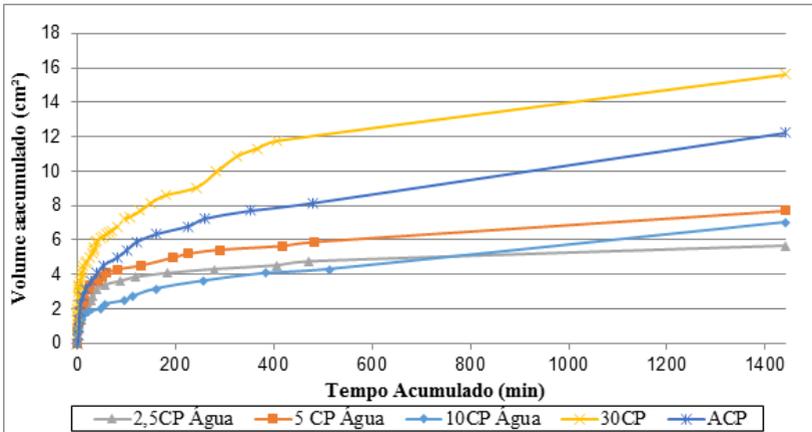


Figura 68 - Curvas de Absorção Capilar em água para 28 dias de cura



É possível observar a evolução do teor de água absorvida por capilar das argamassas ativadas alcalinamente, sendo visualizado o decréscimo de absorção de água com o aumento do tempo de cura. Para todos os dias a amostra contendo 2,5% CP foi a que apresentou menor absorção capilar, devido menor presença de poros interconectados.

Há a diminuição de teor de absorção capilar para a amostra de 10%CP ao longo do tempo, sendo observado na Figura 66 que esta amostra apresenta a maior absorção durante 1 dia de cura, decrescendo em relação a amostra

de 30% CP e se igualando a amostra de 5% CP para cura de 7 dias, conforme Figura 67. Para 28 dias, Figura 68, a amostra de 10%CP apresentou absorção inferior a amostra de 5% CP. Sendo, aparente um maior fechamento de poros interconectados em relação a amostras contendo 5 e 30% de CP.

As curvas de teor de absorção capilar em água das amostras ternárias para 1 e 28 dias de cura são vistas nas Figura 69 e Figura 70.

*Figura 69 - Curvas de Absorção Capilar em água para 1 dia de cura das amostras ternárias*

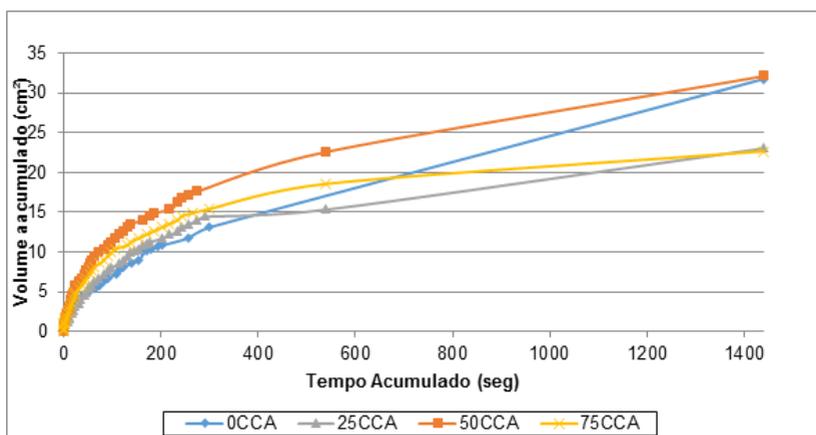
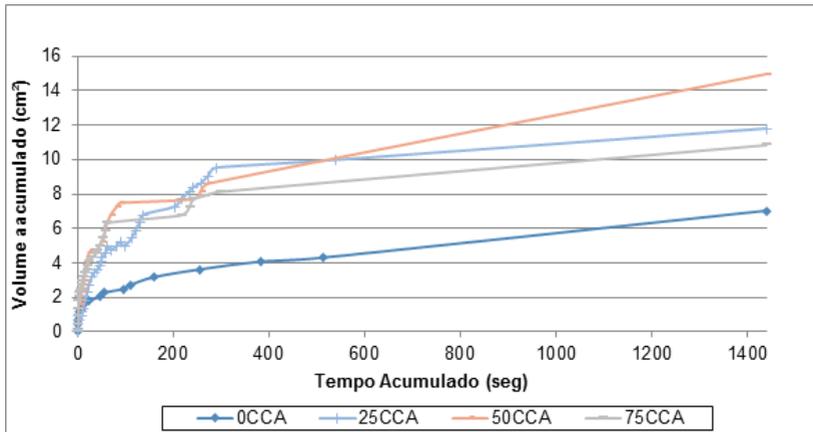


Figura 70 - Curvas de Absorção Capilar em água para 28 dias de cura das amostras ternárias

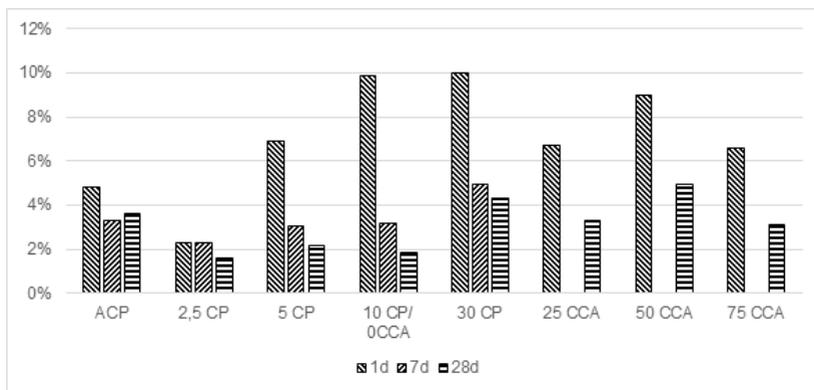


Para 1 dia de cura as amostras de 50CCA e 0CCA apresentaram absorções similares, havendo menores absorções para as amostras de 25 e 75% de CCA. Após 28 dias de cura todas as misturas contendo CCA apresentaram maiores absorções capilares que a referência de 0CCA.

Analisando estes resultados é percebido que altas e baixas substituições de CCA resultam em poros capilares similares.

O resumo dos resultados das absorções capilares das amostras ao longo do tempo de cura em relação ao peso total das amostras é apresentado na Figura 71.

Figura 71 - Absorções Capilares em % das amostras binárias e ternárias para idades de 1, 7 e 28 dias



É possível observar que com o incremento de cimento Portland nas amostras binárias há um ganho na absorção capilar. Quando acrescentado CCA nas amostras, percebe-se uma diminuição da absorção capilar, entretanto há maiores absorções para as amostras contendo 50% de substituição de CP por CCA, sendo que para 25 e 75 % houve relativamente o mesmo valor.

Através das curvas de absorção capilar foi possível obter as retas de sorptividade das argamassas, podendo ser visualizadas nas Figura 72, Figura 73, Figura 74 os dados de sorptividade para as argamassas binárias de 1, 7 e 28 dias de cura, respectivamente.

As Tabela 31, Tabela 32 e Tabela 33 apresentam as equações e  $R^2$  das retas de sorptividade/raiz de tempo.

Figura 72 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 1 dia de cura

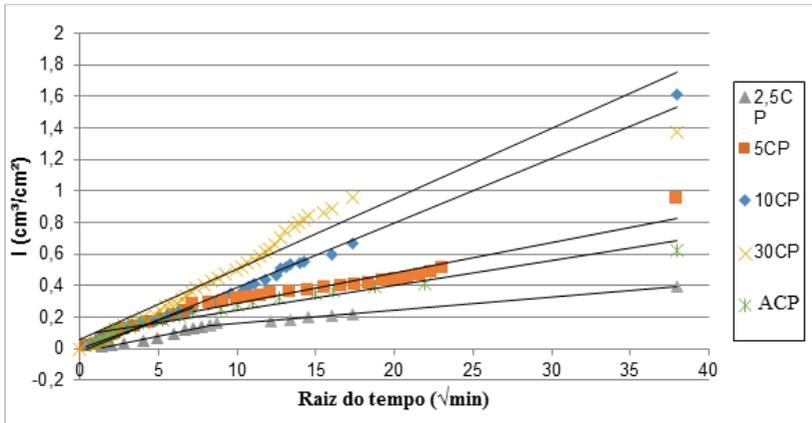


Tabela 31 – Sorptividade e  $R^2$  das absorções capilares para 1 dia de cura

Amostra	Equação da Reta	$R^2$	Sorptividade 1 dia ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$ )
ACP	$0,0158x + 0,0847$	0,94	0,0158
2,5% CP	$0,0205x - 0,0238$	0,98	0,0205
5,0% CP	$0,0361x + 0,0016$	0,99	0,0361
10% CP	$0,0409x - 0,0214$	0,99	0,0409
30% CP	$0,0445x + 0,0577$	0,92	0,0445

Figura 73 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 7 dias de cura

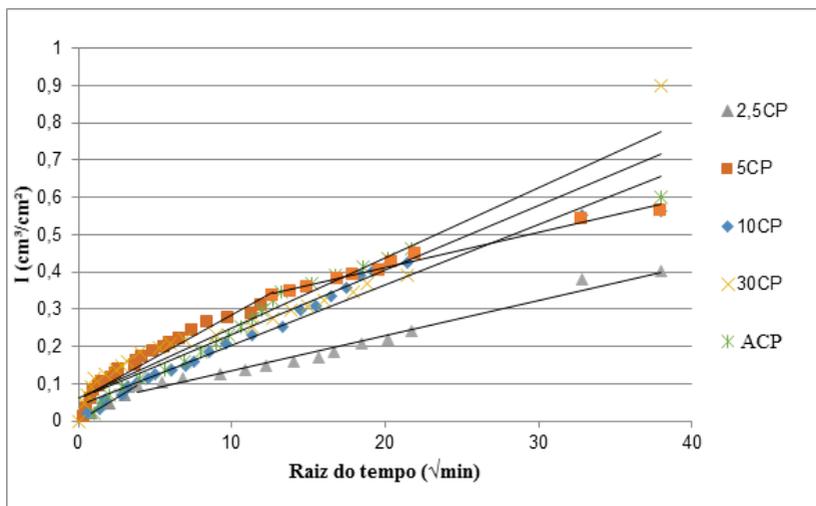


Tabela 32 – Sorptividade e R<sup>2</sup> das absorções capilares para 7 dias de cura

Amostra	Equação da Reta	R <sup>2</sup>	Sorptividade 7 dias (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> /√t)
ACP	0,0172x + 0,0614	0,93	0,0172
2,5% CP	0,0256x + 0,0009	0,96	0,0256
5,0% CP	0,0228x + 0,0573	0,95	0,0228
10% CP	0,0161x + 0,0428	0,97	0,0161
30% CP	0,0188x + 0,0641	0,94	0,0188

Figura 74 - Sorptividade em água das argamassas binárias para 28 dias de cura

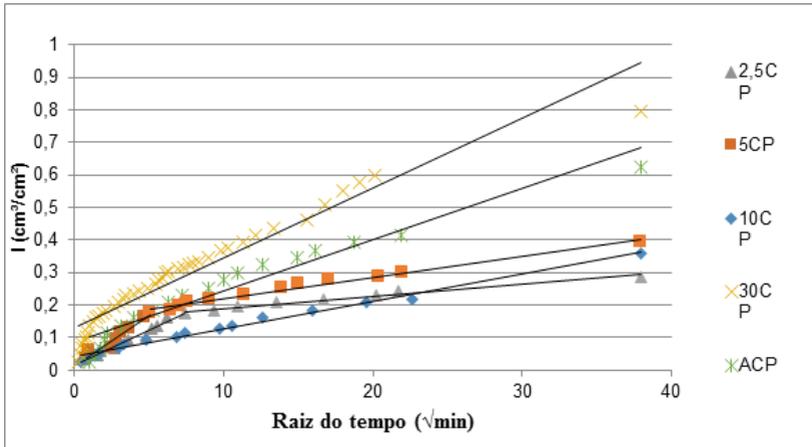


Tabela 33 – Sorptividade e  $R^2$  das absorções capilares aos 28 dias de cura

Amostra	Equação da Reta	$R^2$	Sorptividade 28 dias ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$ )
ACP	$0,0158x + 0,0847$	0,94	0,0158
2,5% CP	$0,021x + 0,0179$	0,98	0,021
5,0% CP	$0,031x + 0,0114$	0,96	0,031
10% CP	$0,0084x + 0,0421$	0,99	0,0084
30% CP	$0,0215x + 0,1311$	0,93	0,0215

É possível observar que com o acréscimo de cimento Portland nas misturas binárias de ativação alcalina houve um aumento de absorção, vinculado ao aumento de pasta de cimento Portland na argamassa, ou seja, maior formação de porosidade. Isto também se deve ao fato da maior presença da estrutura zeolítica das ativações, resultando em maiores

absorções capilares em razão da grande presença de poros e micro-poros presentes nestas estruturas, uma vez comprovada através do ensaio de grau de reação que maiores quantias de cimento Portland nas misturas híbridas, resultando maiores formações destas estruturas.

Para as misturas com baixos teores de cimento (2,5 e 5%) foi percebido a formação de dois comportamentos de sorptividade, conforme observado nas Figura 75, Figura 76 e Figura 77 para os tempos de cura de 1, 7 e 28 dias, respectivamente.

Figura 75 - Sorptividade em água em 1 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b)

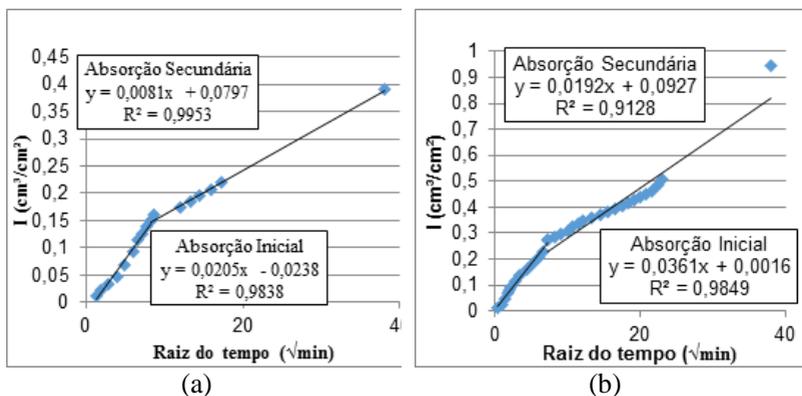


Figura 76 - Sorptividade em água em 7 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b)

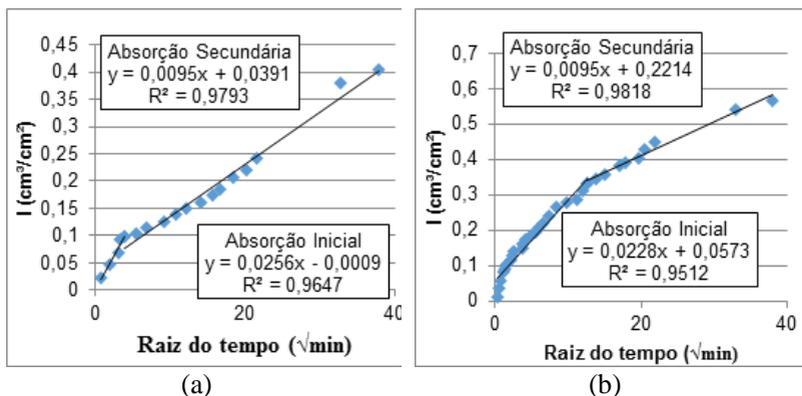
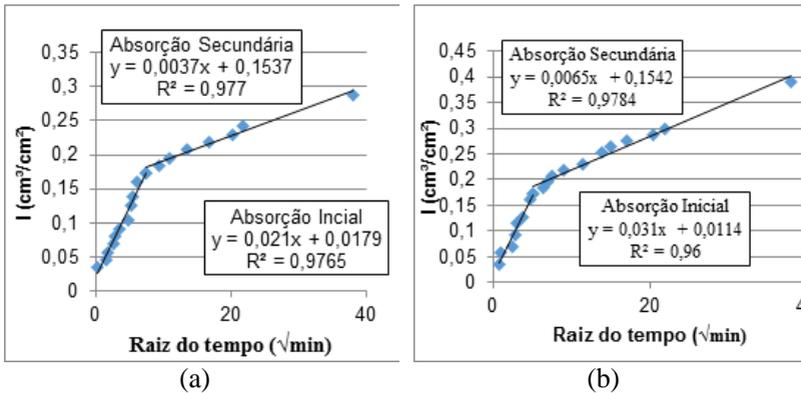


Figura 77 - Sorptividade em água em 28 dia das argamassas binárias de 2,5CP (a) e 5CP (b)



Estas sorptividades foram nomeadas como absorção inicial, para a primeira tendência de absorção e absorção secundária, para o segundo perfil de absorção da amostra. Esta característica, como explicado anteriormente, só foi bem observada nas amostras com baixos teores de cimento, na qual é considerado que estas argamassas com baixo teor de cimento apresentam maior presença de poros largos, sendo observado no início do ensaio, através do perfil de absorção inicial, o preenchimento dos mesoporos (poros entre 2 a 50 nm).

A absorção secundária inicial quando estes mesoporos encontram-se preenchidos com água, resultando no preenchimento de poros mais largos dentro da amostra, gerando este segundo perfil de absorção.

Este tipo de comportamento já foi verificado para argamassas de escória de alto forno ativadas alcalinamente no trabalho de Qureshi e Ghosh (2014). Os autores observaram que com o acréscimo de silicato houve um ganho de policondensação, resultando em uma estrutura porosa mais densa.

Esta premissa também é válida quando utilizado cimento Portland para aumento da reatividade das argamassas, conforme verificado nas resistências à compressão realizadas, acarretando no desaparecimento da linha de absorção secundária para as amostras com maiores porcentagens de cimento Portland.

Nas *Figura 78* e *Figura 79* são apresentados os gráficos de sorptividade x raiz do tempo das argamassas ternárias de CZP, CP e CCA, nos dias 1 e

28 de cura, respectivamente. Nas Tabela 34 e Tabela 35 são apresentados os valores das inclinações das retas dos gráficos.

Figura 78 - Sorptividade em água em 1 dia das argamassas ternárias

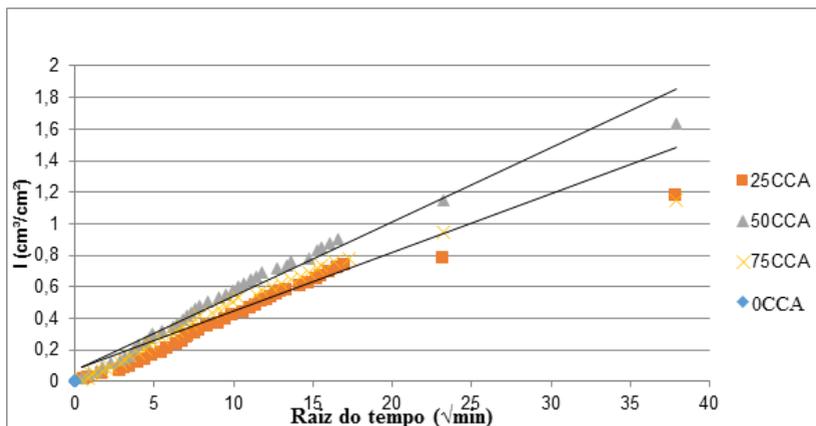


Tabela 34 – Sorptividade e  $R^2$  das absorções capilares a 1 dia de cura das amostras ternárias

Amostra	Equação da Reta	$R^2$	Sorptividade 1 dia ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$ )
0CCA	$0,0409x - 0,0214$	0,99	0,0409
25CCA	$0,0363x + 0,0311$	0,94	0,0363
50CCA	$0,0471x + 0,0693$	0,97	0,0471
75CCA	$0,0369x + 0,0788$	0,92	0,0369

Figura 79 - Sorptividade em água em 28 dia das argamassas ternárias

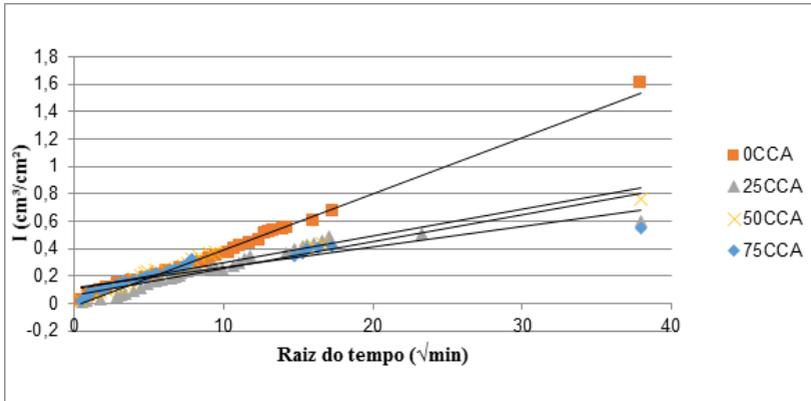


Tabela 35 – Sorptividade e  $R^2$  das absorções capilares aos 28 dias de cura

Amostra	Equação da Reta	$R^2$	Sorptividade 28 dias ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$ )
0CCA	$0,0084x + 0,0421$	0,99	0,0084
25CCA	$0,0196x + 0,06$	0,87	0,0196
50CCA	$0,0197x - 0,0214$	0,89	0,0197
75CCA	$0,0149x + 0,1151$	0,85	0,0149

É observado que para idades iniciais há menores sorptividade das misturas ternárias, comparado com a amostra 0CCA, entretanto há maiores sorptividades aos 28 dias das amostras ternárias quando comparados com a amostra sem cinza de casca de arroz.

Para todas as amostras em que foram realizados os ensaios de sorptividade e absorção capilar foram realizadas também os ângulos de molhamento, valores das sorptividade realizadas em água e álcool, assim como o ângulo de molhamento podem ser observados na Tabela 36. As relações dos ângulos de molhamento das amostras através do tempo de

cura são observadas na Figura 80 para amostras binárias e na Figura 81 para amostras ternárias.

*Tabela 36 - Ângulos de molhamento das amostras binárias e ternárias estudadas*

Amostra	1 dia			7 dias			28 dias		
	Ságua	Salcool	Ângulo molhamento	Ságua	Salcool	Ângulo molhamento	Ságua	Salcool	Ângulo molhamento
2,5C P	0,0 205	0,56	89,979	0,0 256	0,03 37	81,195	0,0 21	0,02 71	80,835
5CP	0,0 361	0,11 73	88,560	0,0 228	0,03 27	82,591	0,0 31	0,03 25	76,035
10C P	0,0 409	0,06 2	83,371	0,0 161	0,02 56	83,978	0,0 084	0,02 82	88,651
30C P	0,0 445	0,06 17	82,069	0,0 188	0,02 93	83,730	0,0 215	0,03 86	85,279
ACP	0,0 158	0,13 89	89,803 3	0,0 172	0,12 8	89,726	0,0 228	0,12 62	89,504
25C CA	0,0 363	0,66 52	89,9	-	-	-	0,0 306	0,42 04	89,92
50C CA	0,0 471	0,63 74	89,91	-	-	-	0,0 197	0,45 48	89,97
75C CA	0,0 369	0,34 76	89,83	-	-	-	0,0 149	0,39 15	89,978

Figura 80 - Ângulo de molhamento para as amostras binárias

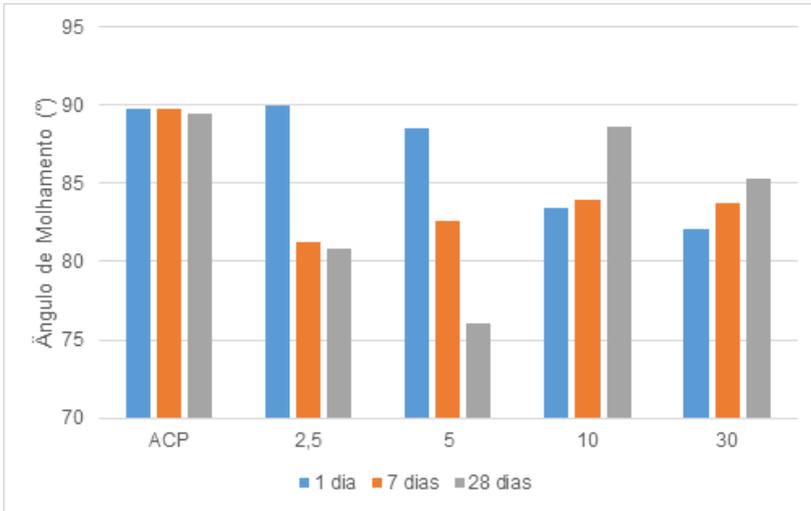
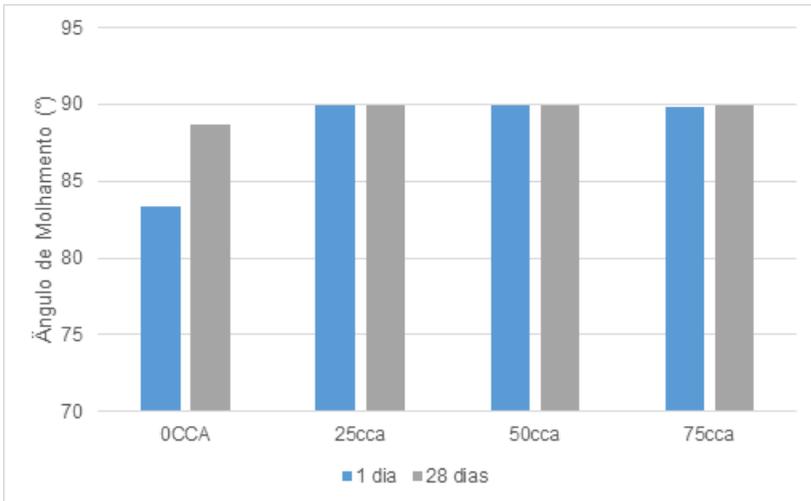


Figura 81 - Ângulo de molhamento para as amostras ternárias



É possível observar que o comportamento da evolução do ângulo de molhamento das misturas binárias com baixos teores de cimento (2,5 e 5% CP) diferem das amostras com maiores teores de cimento (10 e 30%

CP), apresentando diminuição do ângulo através do tempo, resultando num decréscimo da molhabilidade, fato contrário nas amostras de 10 e 30% CP.

O maior decréscimo de molhabilidade foi presente na argamassa contendo 5% de CP, na qual em 1 dia apresentou ângulo de molhamento igual a  $88,5^\circ$  e em 28 dias obteve ângulo de molhamento igual à  $76^\circ$ . Para as amostras ternárias foi observado praticamente o mesmo ângulo de molhamento,  $89^\circ$ , representando boa molhabilidade.

Portanto é observado que quanto menores quantidades de CP presente nas argamassas menor é seu ângulo de molhamento, ou seja, mais molhante é o material. Portanto, em idade iniciais (1 e 7 dias) as argamassas com mais teor de cimento Portland apresenta molhabilidade maior, entretanto esta molhabilidade diminui com o tempo de cura, fato que ocorre ao contrário nas amostras de 2,5 e 5 CP.

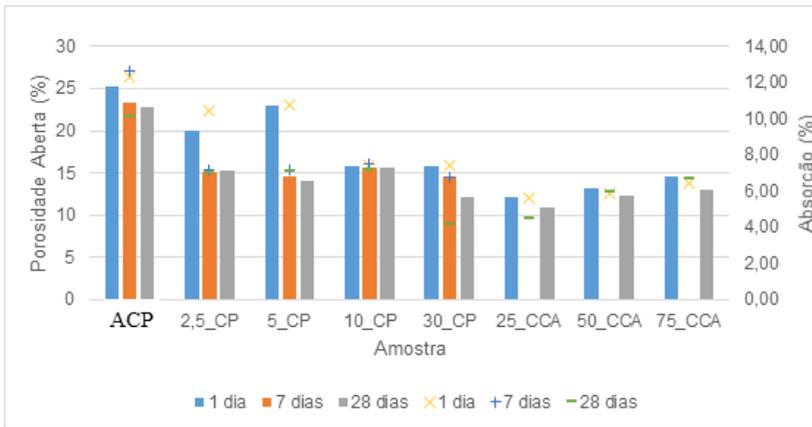
#### 4.6.4.2 Porosidade Aberta

Os resultados para os ensaios de absorção e porosidade aberta são apresentados na Tabela 37 e representados graficamente na Figura 82.

Tabela 37 – Porosidade ao longo do tempo para as argamassas binárias e ternárias

Amostr a	1 dia		7 dias		28 dias	
	Absorçã o	Porosidad e	Absorçã o	Porosidad e	Absorçã o	Porosidad e
ACP	12,30	25,30	12,69	23,30	10,09	22,74
2,5 CP	10,47	20,05	7,18	15,17	6,99	15,22
5 CP	10,74	22,91	7,16	14,58	7,07	14,08
10 CP	7,42	15,80	7,53	15,62	7,20	15,62
30 CP	7,44	15,89	6,77	14,65	4,14	12,17
25 CCA	5,58	12,11	-	-	4,49	10,90
50 CCA	5,87	13,20	-	-	5,93	12,22
75 CCA	6,44	14,62	-	-	6,67	12,93

Figura 82 – Porosidade aberta e absorção das amostras binárias e ternárias

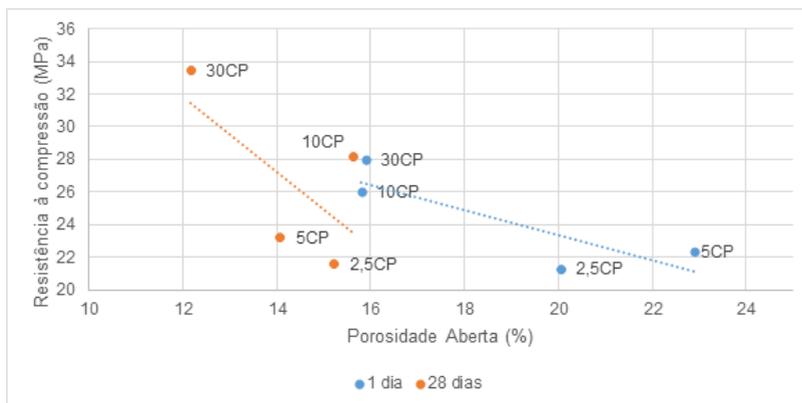


Para todas as misturas houve maior porosidade aberta e absorção nas idades iniciais, 1 dia de cura, comparada com 7 e 28 dias. Para as amostras binárias foi observado um comportamento similar de porosidade aos 7 e 28 dias de cura, entretanto as amostras de 30CP apresentaram menor porcentagem de absorção aos 28 dias comparada com as demais.

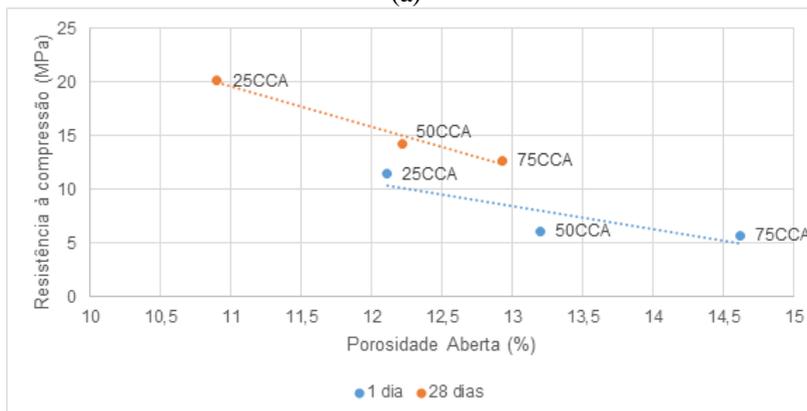
A média dos resultados encontrados para porosidade aberta das amostras de ativação alcalina se apresentaram reduzidas quando comparadas a argamassas autonivelante de cimento Portland convencional. Para as misturas ternárias foi percebido um aumento de porosidade aberta e absorção com o acréscimo de CCA.

Foi realizada correlação para a porosidade aberta e a resistência à compressão para as idades de 1 e 28 dias para as misturas binárias e ternárias, conforme observado na Figura 83.

Figura 83 - Correlação entre resistência à compressão e porosidade aberta para 1 e 28 dias das amostras binárias (a) e ternárias (b)



(a)



(b)

É possível observar um comportamento similar ao de argamassas convencionais, em que a resistência à compressão é inteiramente relacionada com a porosidade das argamassas. Para o caso das argamassas ternárias Figura 83 (b) não houve relação para a argamassa contendo 0% de CCA.

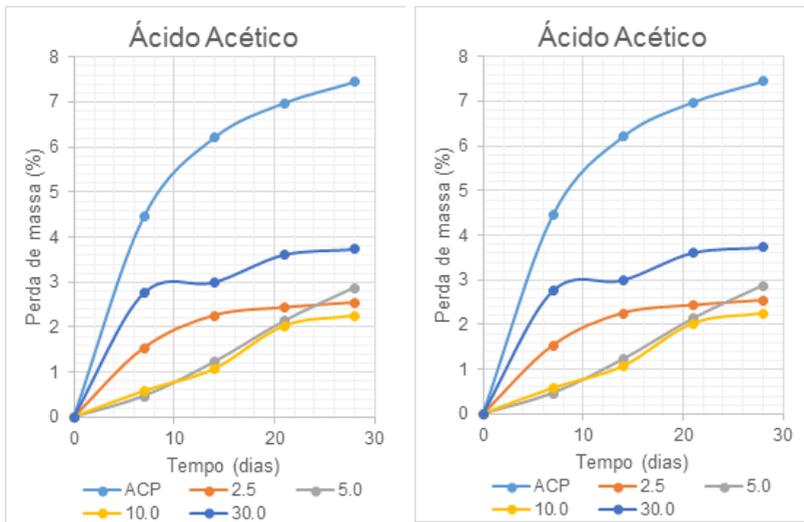
#### 4.6.4.3 Resistência à Ataque Ácido

A durabilidade em estruturas de argamassa é muito relevante para que estes materiais desempenhem as funções necessárias para o período

previsto, tendo em vista que estruturas de cimento Portland não resistem muito bem a ataques ácidos e sendo esta uma particularidade das ativações alcalinas foi realizado estudo para os ataques de argamassas em ácido acético e ácido clorídrico.

Os resultados de perda de massa devido aos ataques ácidos de acético e clorídrico ao longo do tempo das misturas binárias são apresentadas nas Figura 84 e Figura 85.

Figura 84 – Perda de massa ao longo do tempo das misturas binárias em ácido acético e ácido clorídrico



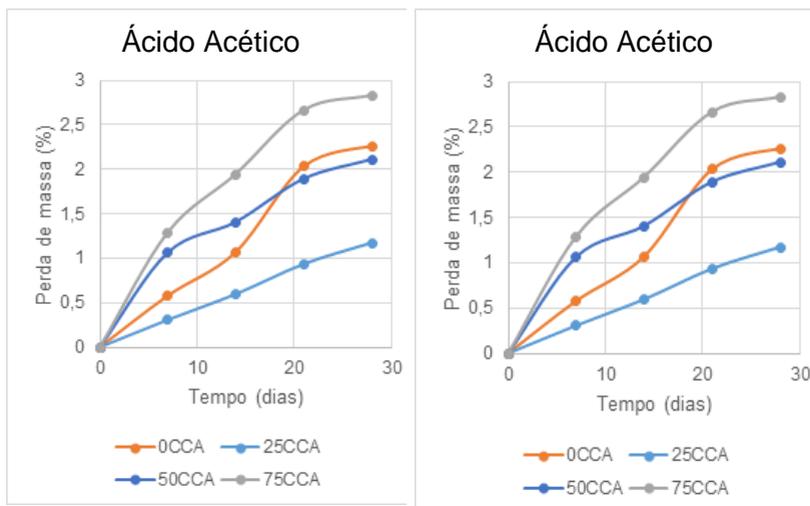
Ao longo de 30 dias de ataque ácido observa-se a ocorrência de perda de massa das argamassas que foram degradadas. As amostras de ACP apresentaram as maiores perdas de massa devido aos ataques de ácido acético e ácido clorídrico, sendo observado que para todas as misturas o ácido clorídrico foi o que apresentou maiores perdas de massas, sendo 12,71% para a amostra de ACP.

As amostras de ativação alcalina apresentaram resistência à perda de massa até duas vezes inferior as amostras de Argamassa de Cimento Portland (ACP), resultados similares ao encontrado por Pinto (2004). As misturas binárias de 30% foram as que apresentaram maior perda de

massa dentre as ativações alcalinas, para ataque de ácido acético, sendo seguida pelas amostras de 5, 2,5 e 10% de CP.

Para o ataque de ácido clorídrico as misturas com baixo teor de cimento Portland (2,5 e 5% CP) foram as que apresentaram perda de massa mais significativa, resultado provável devido a menor reatividade destas misturas, conforme análise de resistências à compressão.

Figura 85 – Perda de massa ao longo do tempo das misturas ternárias em ácido acético e ácido clorídrico



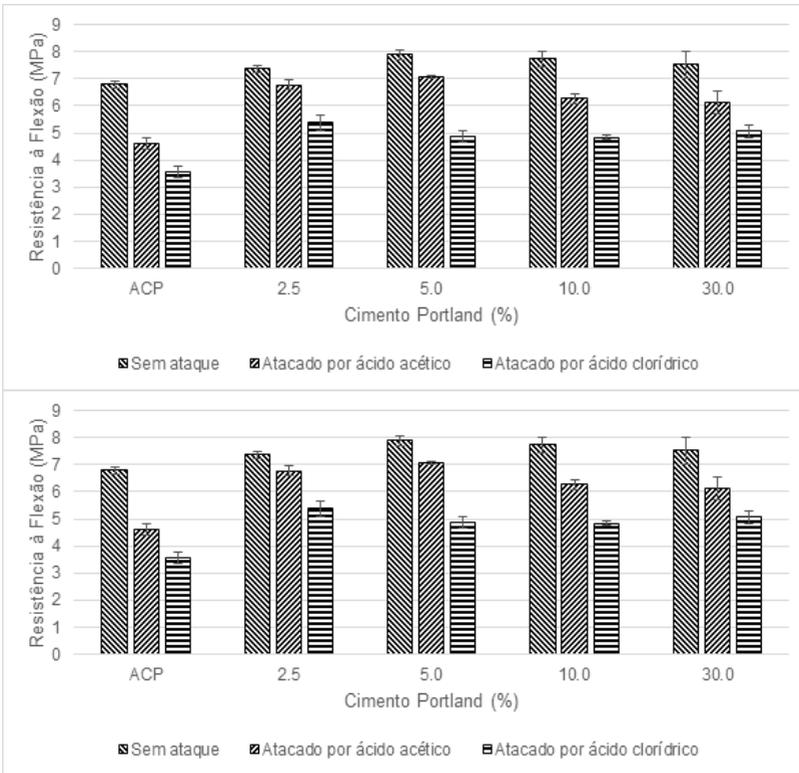
A mistura ternária de 75CCA foi a que apresentou maior perda de massa por ataque ácido acético, seguida da mistura contendo 0CCA e 50CCA, sendo que a mistura de 25CCA foi a que apresentou menor perda ao ataque de ácido acético.

Dentre os ataques de ácido clorídrico foi observado que houve menores perdas de massa para todas as amostras contendo porcentagem de CCA em relação a referência, sendo observado menores perdas para as misturas de 25 e 50 CCA.

As perdas de massa das amostras ternárias para ácido acético e ácido clorídrico foram muito similares, havendo a relação de que menores substituições de CCA melhoram a durabilidade das argamassas a estes ataques.

As Figura 86 e Figura 87 apresentam os resultados de resistência à flexão e à compressão das amostras ao findar do ensaio em ataque de ácido acético e ácido clorídrico.

Figura 86 – Resistências à flexão e compressão das misturas binárias

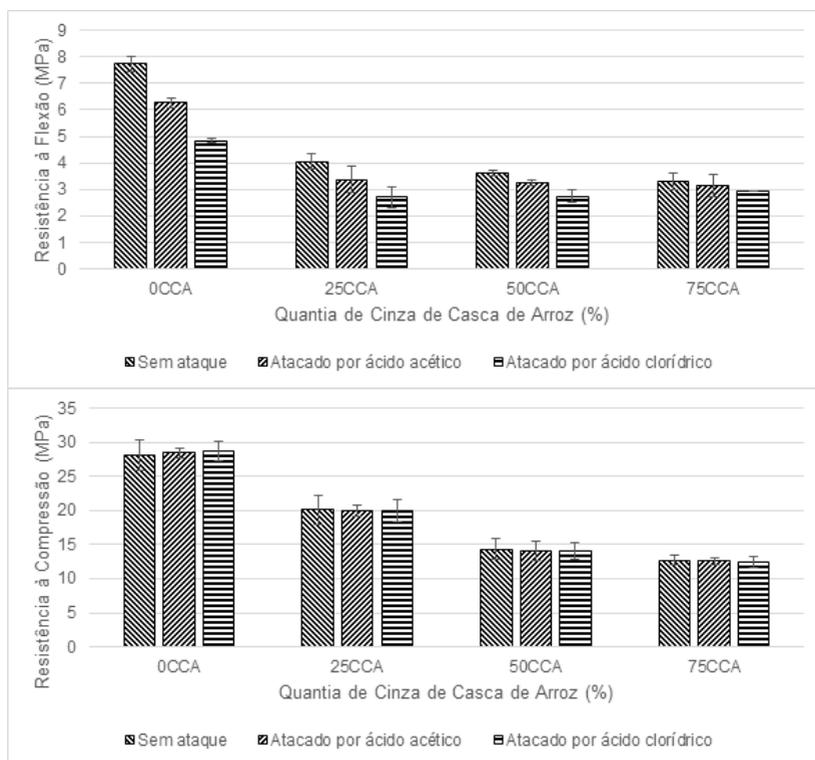


Os resultados observados na Figura 86 mostram que as misturas binárias de ativação alcalina suportam de melhor forma os ataques prolongados de ácido acético (HAc) e ácido Clorídrico (HCl), quando comparados com argamassas de cimento Portland.

Para todas as amostras é observado que o ácido clorídrico apresentou maior degradação das amostras. É observado para as ativações alcalinas que a flexão é grandemente afetada após os ataques de ácido, enquanto que para resultados de resistências à compressão é observado que apenas

para a amostra híbrida contendo 30% de cimento Portland houve perda de resistência.

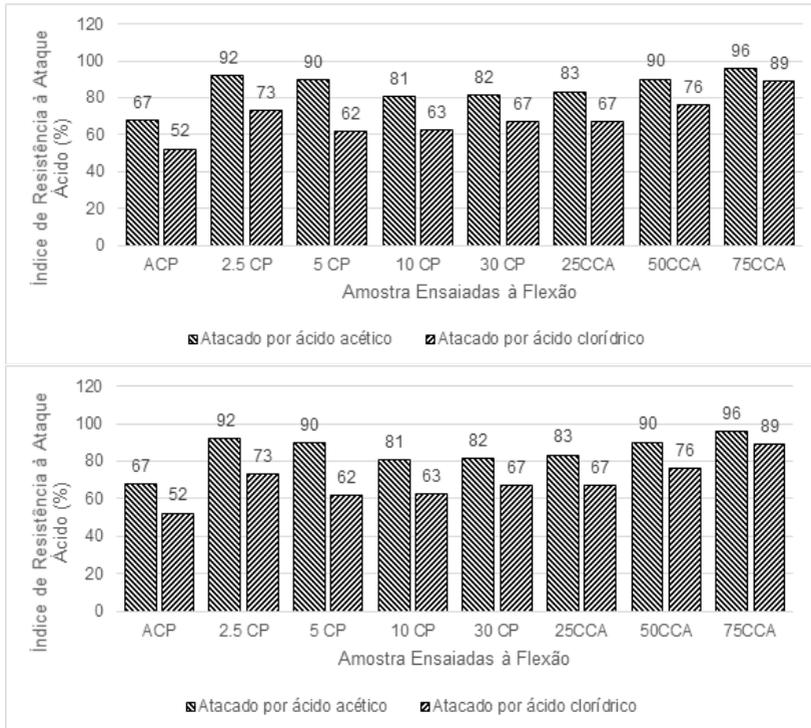
Figura 87 – Resistências à flexão e compressão das misturas ternárias



Para os ataques ácidos realizados para as misturas ternárias foi possível observar baixas perdas de resistências quando houve acréscimo de cinzas de casca de arroz. Uma explicação para este fato se dá a menor formação de C-(A)-S-H que maiores porcentagens de cimento formariam, sendo este um dos produtos formados com a reação do cimento e das cinzas nas ativações alcalinas híbridas.

Como síntese destes ataques é apresentando os resultados de índice de resistência à ataques ácidos das misturas na Figura 88.

Figura 88 – Índices de Resistência à Ataques Ácidos das misturas



Os resultados mais próximos a 100% indicam uma maior resistência aos ataques ácidos. As amostras de Argamassa de Cimento Portland (ACP) apresentaram os piores resultados aos ataques, em razão da decomposição dos produtos da hidratação como o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o C-S-H.

Todas as argamassas se mostram mais sensíveis aos ensaios de tração, sendo que para as argamassas de ACP foi obtida metade da resistência sem ataque. Para as misturas binárias os valores de índice foram decrescendo à medida que houve acréscimo de cimento Portland. Para as misturas ternárias o acréscimo de cinza de casca de arroz aumentou a resistência aos ácidos.

Para os ensaios de resistência à compressão foi observado que apenas a mistura binária com 30% de CP apresentou perda significativa de resistência, apresentando índice de resistência à ataque por ácido acético

igual a 0,95 e de ácido clorídrico igual a 0,86. Esta perda de resistência é provável a maiores presenças de C-A-S-H nos produtos formados da reação das ativações alcalinas.

É notória a melhor resistência das argamassas de ativação alcalina a ataques ácidos quando comparadas a argamassas de cimento Portland comum. Resultados similares foram obtidos por Pinto (2004), ao realizar ataques de ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico.

Na Figura 89 são apresentadas as amostras binárias e ACP e na Figura 90 as amostras ternárias após o ataque por 4 semanas de ácido clorídrico, é possível visualizar que as misturas de ativação alcalina com menores quantidades de cimento Portland sofreram menores modificações visuais, sendo observado mais formações de poros na superfície das argamassas com maiores teores de cimento.

Figura 89 - Amostras binárias e ACP após ataque de HCl

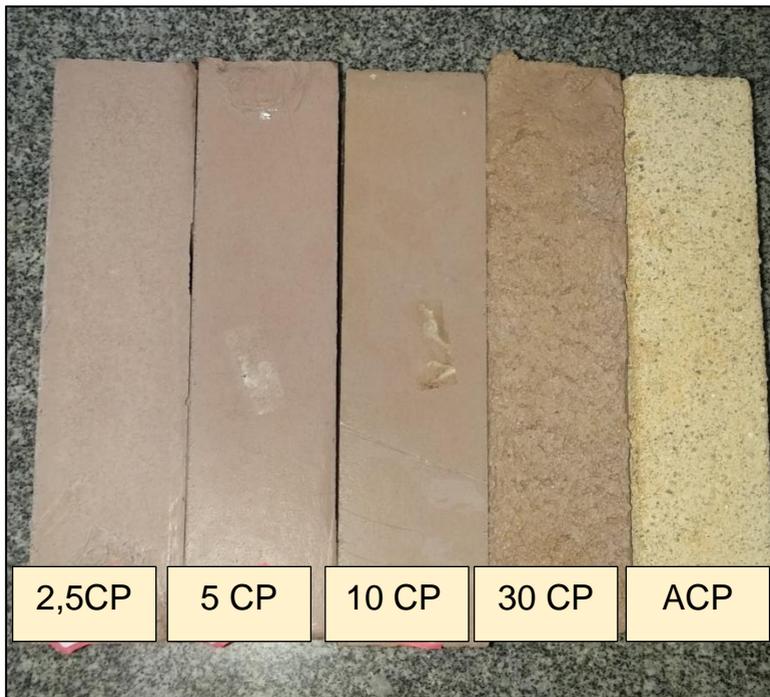
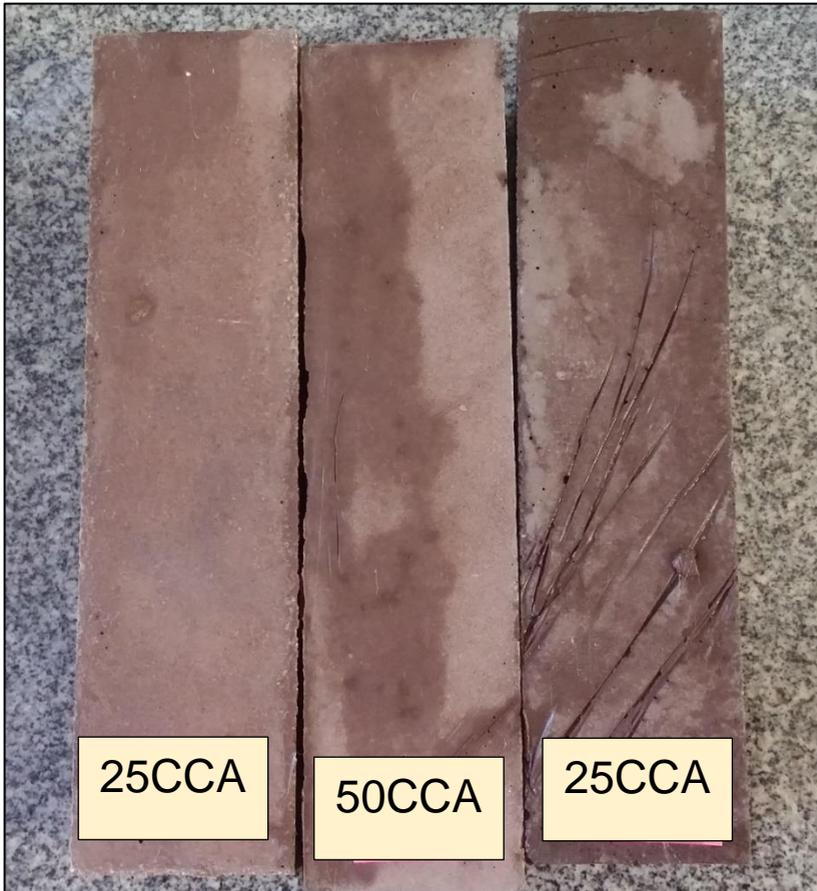


Figura 90 - Amostras ternárias após ensaio em HCl



#### 4.6.4.4 Molhagem e Secagem

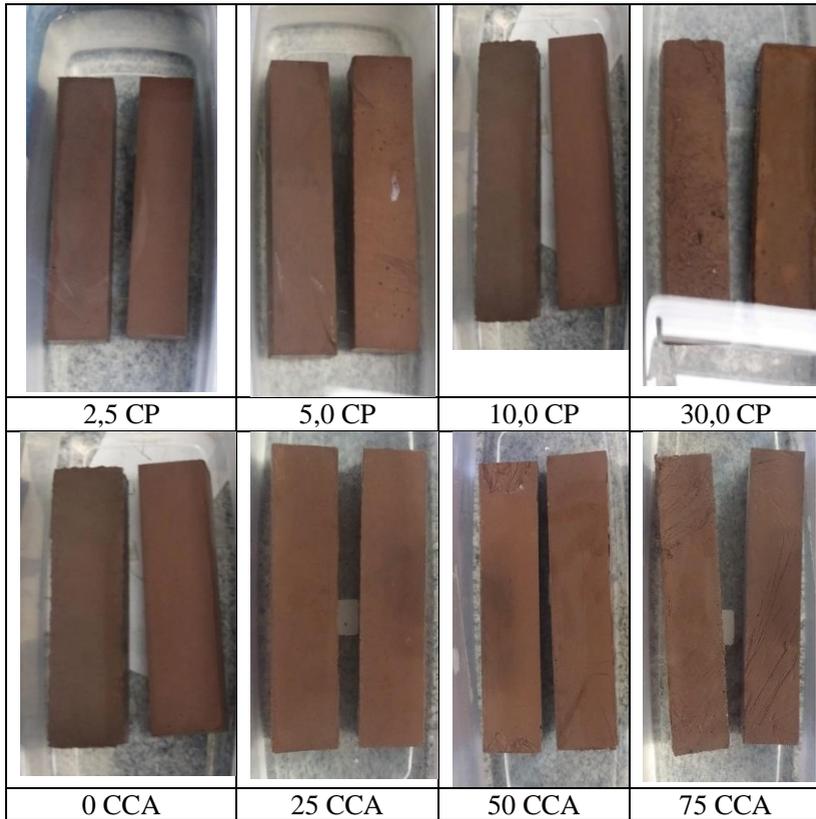
Os resultados dos ensaios de molhagem e secagem das argamassas são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Taxa de degradação das argamassas binárias e ternárias de ativação alcalina

Amostra	Rf_28d	Rfm	kf	Resultado	Rc_28d	Rcm	kc	Resultado
ACP	6,8	6,909	0,016	Não influencia	27,13	31,18	0,149	Não influencia
2,5_CP	7,37	4,909	0,333	Influencia	21,59	23,90	0,107	Não influencia
5_CP	7,9	4,493	0,431	Influencia	23,22	33,35	0,436	Não influencia
10_CP	7,75	5,817	0,249	Influencia	28,128	29,72	0,056	Não influencia
30_CP	7,53	4,699	0,375	Influencia	33,462	30,261	0,095	Influencia
25CC A	4,06	3,367	0,170	Influencia	20,14	22,663	0,125	Não influencia
50CC A	3,6	3,480	0,033	Influencia	14,3	14,463	0,011	Não influencia
75CC A	3,3	3,290	0,002	Influencia	12,74	13,170	0,033	Não influencia

É observado que após 28 ciclos de molhagem e secagem não foi possível observar degradação das amostras de ACP. Para todas as amostras de ativação alcalina foi notado influência nos ensaios de flexão, havendo decréscimos consideráveis de resistência quando submetidos ao ensaio. Para os resultados de resistência à compressão é observado que apenas a amostra contendo maior porcentagem de cimento Portland (30%) obteve resultados inferiores após os ciclos de molhagem e secagem. Para todas as amostras não foi observado variação visual após os 28 ciclos de molhagem e secagem, exceto para as misturas de 30 CP. Na Figura 91 é possível observar as amostras após os 28 ciclos de molhagem-secagem.

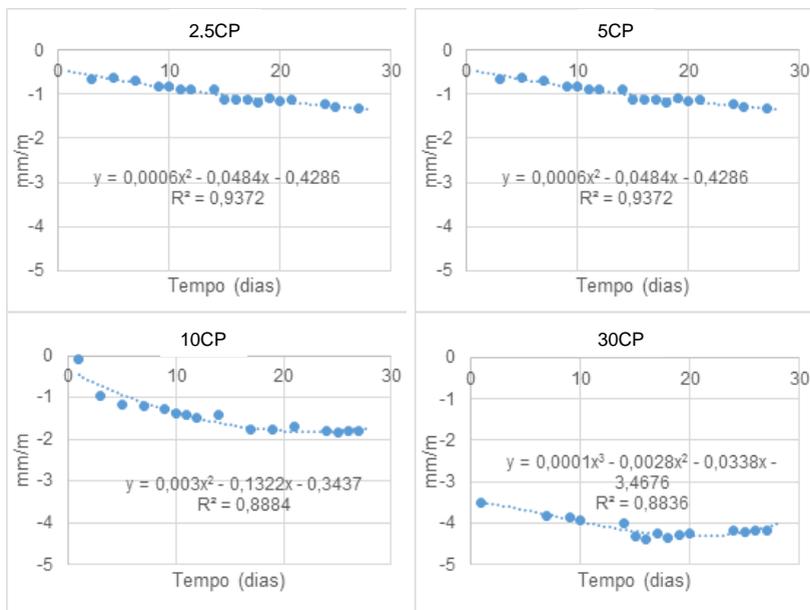
Figura 91 - Amostras binárias e ternárias após término dos 28 ciclos de molhagem-secagem



#### 4.6.4.5 Retração Linear

Os resultados das variações dimensionais lineares para as misturas de ativação alcalina binárias são apresentados na Figura 92. Para todos os gráficos gerados foi plotada uma linha de tendência, através dos valores médios para cada dia, obtendo uma equação na qual pode-se calcular os valores de retração para qualquer idade requerida. Os valores do  $R^2$  também são apresentados nos gráficos.

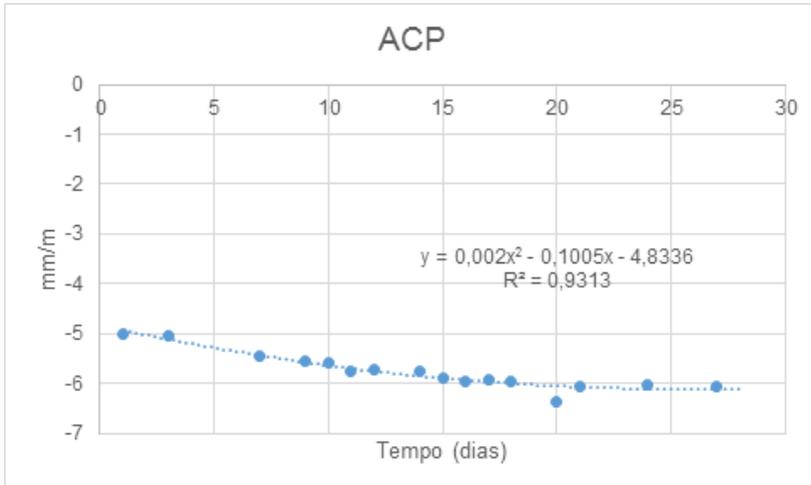
Figura 92 - Variação dimensional das argamassas de ativação alcalina binárias



É possível observar um aumento da retração linear por secagem a medida que se aumenta o teor de cimento Portland nas misturas binárias. Observa-se uma ligeira estabilidade das variações dimensionais das amostras a partir de 20 dias de ensaio.

Quando comparadas com a retração linear da argamassa de cimento Portland (ACP), conforme visto na Figura 93, as AAS apresentaram menor retração, este resultado difere da maioria dos trabalhos encontrado sobre.

Figura 93 - Variação dimensional das argamassas de cimento Portland

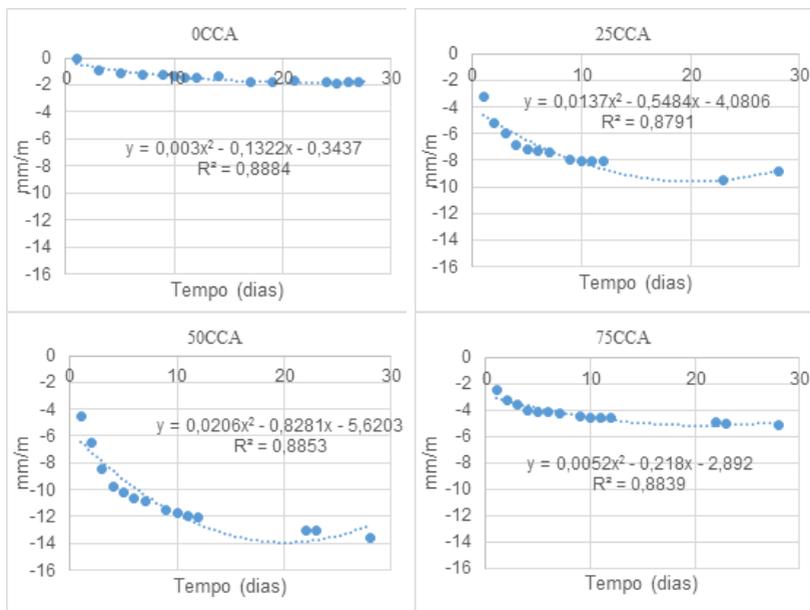


Há poucos estudos realizados em retração de argamassas ativadas alcalinamente, sendo a maioria dos estudos realizados para argamassas e pastas de ativação de escória de alto-forno. Aydin e Baradan (2012) e Wallah e Rangan (2006) afirmam que realizar cura das argamassas de ativação alcalina em estufa, propiciam menores retração por secagem, fato que acarretaria nesta menor retração das argamassas ativadas quando comparadas com a ACP.

O fato para a explicação desta menor retração está na evaporação da água durante o processo de cura térmica, mesmo quando completamente vedadas, não sendo recorrente esta situação quando realizada cura úmida ou cura ambiente, causando maiores retrações durante o período mais prolongado de evaporação da água nestas amostras.

Conforme estudo de retração por secagem realizado por Lee (2007) no período de 56 dias foi observado menores retrações para cinzas volantes do tipo C, seguida de dois tipos de cinza volante tipo F. O autor observou a maior retração por secagem para dosagens apenas de cimento Portland. A Figura 94 apresenta os resultados de variação dimensional das argamassas ternárias ativadas alcalinamente.

Figura 94 - Variação dimensional das argamassas de ativação alcalina ternárias



Observa-se que a substituição do cimento Portland por CCA nas misturas contendo 10% de CP acarretam num incremento significativo de retração das amostras. Sendo obtida após 28 dias de ensaio uma retração média para a amostra 25CCA igual a 8,82 mm/m, para a amostra 50CCA valor igual a 13,63 mm/m e para a amostra de 75CCA valor de 5,16 mm/m.

Nota-se que a maior substituição por CCA foi a que apresentou a menor retração por secagem, estes resultados acarretam em uma difícil análise considerando que não há uma linearidade nos resultados das argamassas ternárias.

As amostras ensaiadas para o ensaio de retração linear podem ser observadas na Figura 95.

Figura 95 – Aspecto das amostras para realização de retração linear (a) composições binárias e ACP e (b) composições ternárias



(a)



(b)

#### 4.6.4.6 Estabilidade Dimensional (curling)

Os resultados de empenamento das bordas de placas referentes as argamassas binárias podem ser visualizadas entre as Figura 96, Figura 97, Figura 98 e Figura 99. Na Figura 100 é observado o gráfico de empenamento para a argamassa de cimento Portland. Nestas imagens estão dispostos os valores máximos, mínimos e a média de cada um dos empenamentos analisados.

Figura 96 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 2,5 CP

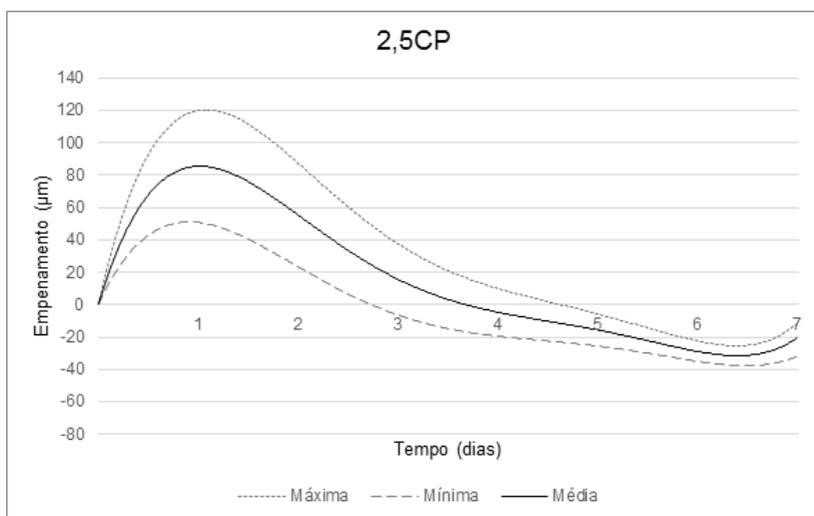


Figura 97 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 5,0 CP

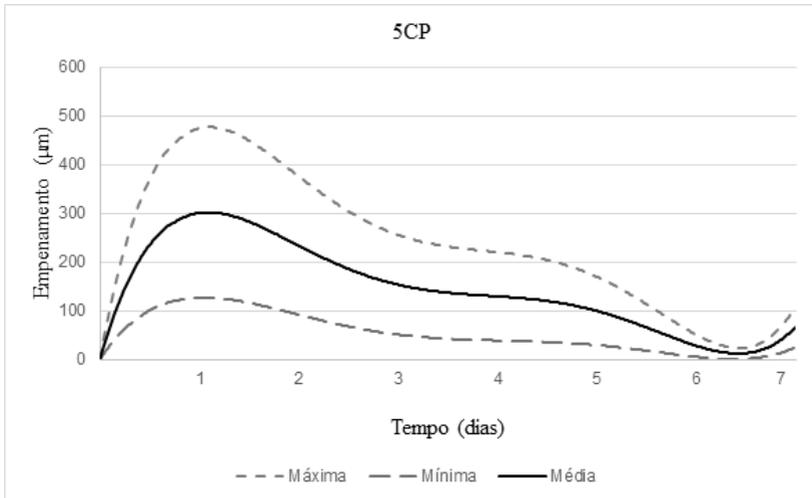


Figura 98 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 10,0 CP

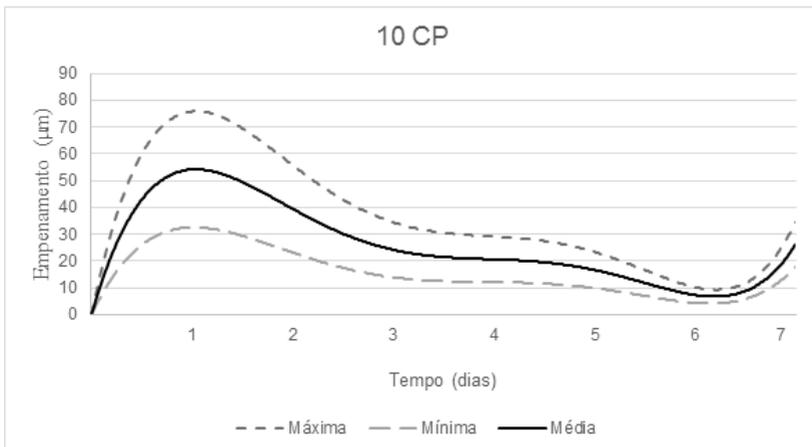


Figura 99 – Empenamento médio das argamassas de ativação alcalina de 30,0 CP

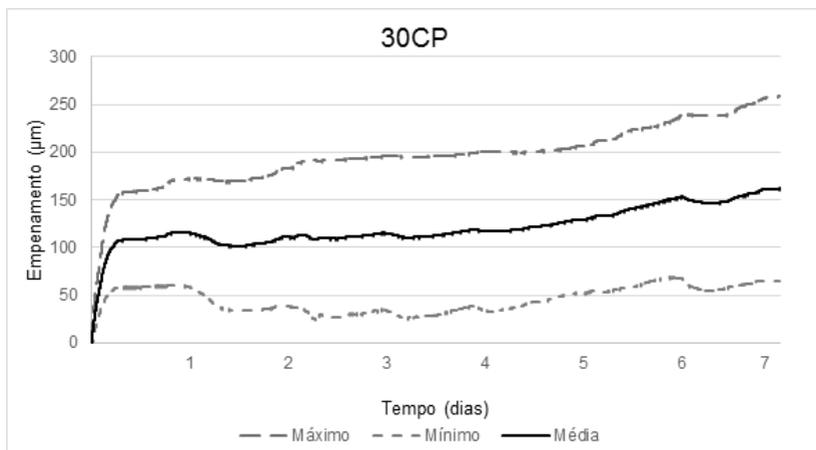
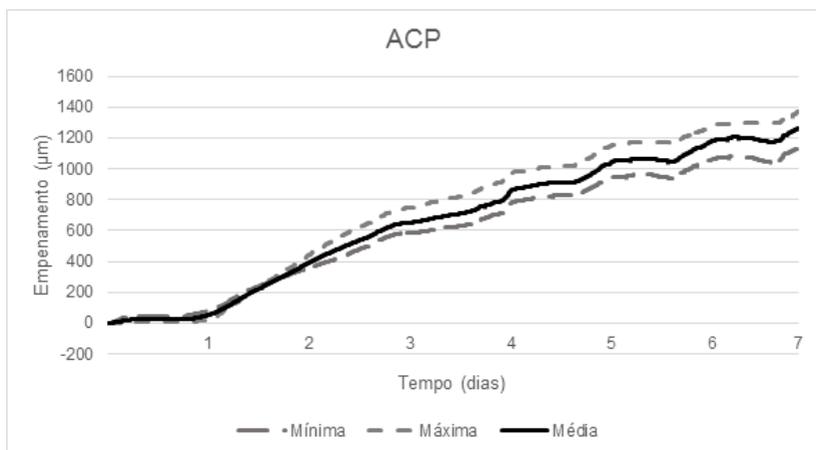


Figura 100 – Empenamento médio das argamassas de CP



É observado que o comportamento referente ao “*curling*” para argamassas com teores até 10% de cimento nas misturas não é similar a argamassas de cimento Portland, visualizado na Figura 100. Após a retirada da cura térmica as amostras foram mantidas vedadas até a

estabilização da temperatura, para o início da realização do ensaio de empenamento, entretanto é visualizado que os empenamentos máximos obtidos para estas amostras ocorrem no primeiro dia, tendo em vista que o gradiente de temperatura é elevado dentro da placa até sua superfície, vide o 1º pico dos gráficos da Figura 96, Figura 97 e Figura 98.

Decorrente desta rápida evaporação da água, surgem prováveis microfissuras internas nestas argamassas de ativação alcalina com baixo teor de cimento. Estas microfissuras servem como compensadores do empenamento, acarretando na diminuição do levantamento das bordas.

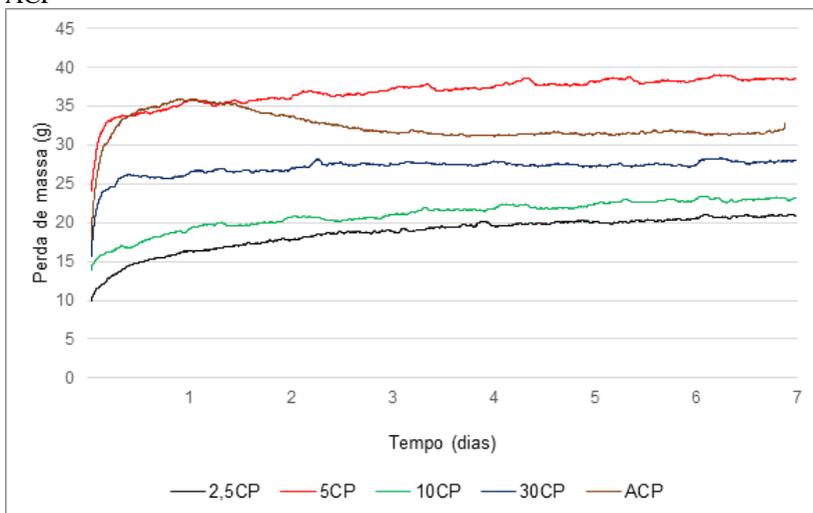
Já a placa de argamassa contendo 30% de cimento Portland, Figura 99, apresentou um comportamento similar ao encontrado em placas de argamassas com cimento Portland comum. O comportamento inicial desta argamassa é igual ao descrito para as outras argamassas de ativação alcalina, apresentando um rápido levantamento de bordas no primeiro dia de ensaio. Entretanto é observado que após este rápido ganho não há um decréscimo de empenamento, sendo observado um leve ganho de empenamento ao longo dos restantes dias de ensaio.

Deve-se levar em conta que os empenamentos médios das placas de ativação alcalina chegaram a ser 7%, 25%, 5% e 14% para 2,5CP, 5CP, 10CP e 30CP, respectivamente, quando comparados ao empenamento médio obtido para a argamassa ACP.

A placa de 5CP apresentou o maior empenamento médio entre os resultados, sendo atribuído ao fato desta mistura necessitar maior uso de superplastificante, 1,4% da massa do material cimentante.

A variação de massa durante o decorrer do ensaio é observada na Figura 101.

Figura 101 - Variação de massa em gramas das placas de argamassas binárias e ACP

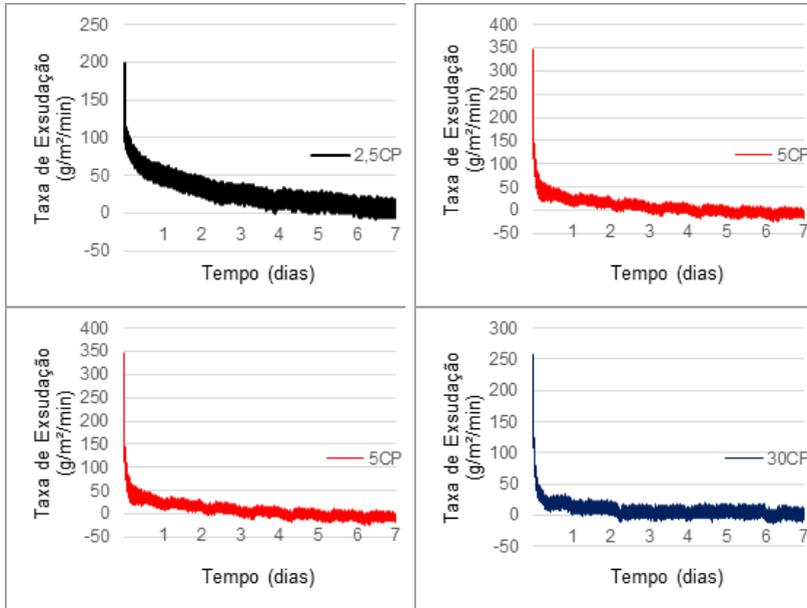


Dentre as amostras de ativação alcalina a que mais apresentou perda de massa foi a amostra com 5CP, justamente a que apresentou maior empenamento das bordas da placa. É observado para as ativações alcalinas a relação da perda de massa com o empenamento das bordas, uma vez que o segundo maior empenamento foi visto para a argamassa 30CP, que possuiu a segunda maior perda de massa. Entretanto houve inversão entre as amostras de 2,5CP e 10CP.

Com exceção da amostra de 5CP, todas as ativações alcalinas obtiveram perda de massa menores quando comparadas a ACP.

Na Figura 102 é observado separadamente a taxa de exsudação em  $\text{g}/\text{m}^2/\text{min}$  das placas. Este cálculo foi realizado através da relação da massa obtida através de sua variação pela área superficial da placa (33 x 33 cm).

Figura 102 - Taxa de exsudação as amostras binárias de ativação alcalina



O comportamento da taxa de exsudação se portou de acordo com a variação de massa, apresentando maiores taxas para a argamassa de 5CP, 30CP, 10CP e 2,5CP respectivamente.



## 5 CONCLUSÕES

Nas condições de ensaio os AAS, realizados no projeto experimental final, com tratamento térmico em temperatura de 80°C, pelo período de 24 horas, apresentaram como produto a formação de géis de geopolimerização das ativações, sendo os mesmos observados através da amorficidade observada nos ensaios de DRX entre 20° e 35° no ângulo 2θ. A produção destes géis foi constatada através das elevadas resistências em 1 dia de cura para as AAS híbridas.

Durante as etapas preliminar foi possível concluir que a ativação alcalina simples de CZP da LV utilizadas neste trabalho sem tratamento não se faz possível mesmo em temperaturas de cura elevadas, resultando em valores muito baixos de resistência à compressão, entre 0 e 2 MPa.

A cinza pesada é um mineral com baixa reatividade quando realizada ativação alcalina, seja com ativador simples (NaOH ou KOH) ou com ativador composto (hidróxidos e silicato de sódio), entretanto ao efetuar tratamento do mineral, como moagem e calcinação, é obtida uma melhor reatividade das argamassas, observado no tratamento da CZP, fato não visualizado para a utilização da LV, que mesmo após calcinação e uso de ativador composto não apresentou melhora na sua resistência, sendo descartada da pesquisa.

O uso de cimento Portland se fez necessário para melhorar resistências das amostras e alcançar no mínimo 10MPa após 1 dia de cura, sendo observada que mesmo em teores muito baixos (2,5% e 5%) já houve um grande acréscimo de resistência a compressão e nas características de resistência à flexão e módulo de elasticidade das misturas.

Por mais que seja observado variação das relações Si/Al e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> o principal constituinte que influencia na resistência e durabilidade das argamassas é o cálcio presente no cimento Portland, devido a formação de géis C-A-S-H e (N,C)-A-S-H. Quando presente maiores porcentagens de cálcio em misturas com pH superior a 12 há maiores formações destes géis, conforme visualizado na diminuição do período de dormência e maiores picos de fluxo de calor nos ensaios de calorimetria.

O acréscimo de cimento Portland resulta em maiores reatividades das amostras, comprovado durante ensaio de grau de reação, sendo observados menores trabalhabilidades e tempos de pega e maiores resistências à compressão, flexão e módulo de elasticidade. As maiores reatividades também são observadas a partir de análise da evolução de calor das amostras, sendo vistas maiores taxas para maiores teores de cimento adicionado.

Para a obtenção de argamassas de ativação alcalina autonivelantes foi testado a utilização de dois superplastificantes, sendo observado que o de

base naftaleno apresentou melhores resultados de espalhamento com menores porcentagens de utilização, entretanto a perda de fluidez para este aditivo foi muito mais rápida comparada com o aditivo de base policarboxilato. Esta maior perda de fluidez dos aditivos de base naftaleno se deve ao mecanismo de dispersão apenas por repulsão eletrostática, uma vez que os aditivos policarboxilatos apresentam além da repulsão eletrostática o efeito estérico, sendo este altamente dispersante. Autores como Jang et al. (2014) haviam concluído o mesmo. Portanto para a realização das AAS autonivelantes foi utilizado o superplastificante policarboxilato. Foram necessárias porcentagens mais elevadas de aditivo superplastificante para a obtenção de um AAS autonivelantes, para as amostras binárias e ternárias a taxa ficou entre 1,0% a 1,4% em relação ao mineral precursor, entretanto estas porcentagens foram inferiores as necessárias para o trabalho de Demie et al. (2013), no qual conseguiram concretos autoadensáveis apenas com 7% de superplastificante policarboxilato. Esta menor necessidade de aditivo se deve ao uso de cimento Portland, causando maior compatibilidade do aditivo com a pasta ocasionando maior dispersão dos mesmos.

Todas as amostras de ativação alcalina binárias apresentaram resistência admissíveis com 1 dia de cura. As amostras ternárias apresentaram um maior ganho de resistência em 28 dias.

Foi comprovado através de análise estatística acréscimo de resistência à compressão e flexão para maiores teores de cimento Portland. A cinza de casca de arroz substituindo o cimento Portland apresentou perdas de resistência à compressão, sendo verificado que a utilização da CCA causa decréscimo de reatividade das misturas, conforme ensaio de grau de reatividade realizado.

Observa-se um incremento de absorção capilar das amostras à medida em que há maiores porcentagens de cimento Portland, entretanto é notada a diminuição da capilaridade através do tempo de cura. Este incremento deve-se a maior presença de pasta de cimento Portland.

As amostras de baixo teor de cimento 2,5 e 5 CP apresentaram um comportamento diferenciado de absorção capilar para todas as idades estudadas, no qual foi observado a formação de um perfil de absorção mais rápido nas primeiras horas de ensaio e um perfil de absorção secundário mais lento. Este comportamento ocorre devido ao preenchimento inicial de mesoporos visto pela absorção inicial e posteriormente o preenchimento de poros mais largos observado na absorção secundária, uma vez que estas são as argamassas menos densas, possibilitando a presença mais acentuada de poros maiores, fato comprovado a partir da realização de porosidade aberta, em que foi

visualizado maior porosidade nas argamassas com menor quantias de cimento Portland.

Os ângulos de molhamento para todas as argamassas apresentaram resultados de boa molhabilidade para as argamassas. As argamassas com 2,5 e 5% de cimento Portland obtiveram os menores ângulos de molhamento aos 28 dias de cura, mostrar-se ser o material mais molhante. O comportamento de retração linear das misturas AAS binárias comparadas com a ACP se apresentou diferente dos resultados observado pela maioria da bibliografia, na qual usualmente é observado maiores retrações para as AAS, entretanto estas observações ocorrem principalmente para a ativação da escória-de-alto-forno, mineral que não é necessária cura térmica. Ayadin e Baradan (2012) observaram retrações inferiores em AAS quando realizada cura térmica, fato ocorrido nas amostras estudadas neste trabalho.

Para as argamassas álcali-ativadas foi observado maiores retrações para maiores teores de cimento Portland em substituição à cinza pesada, decorrente da maior presença de pastas de cimento Portland.

Para os ensaios de durabilidade pode-se observar que as AAS apresentam ótima resistência à compressão quando submetidas a ataque de ácido acético e clorídrico realizado durante 4 semanas, assim como o ensaio de molhagem-secagem de 28 ciclos. Entretanto as resistências à flexão sofreram decréscimo sob estes mesmos ataques. Para o ensaio de molhagem e secagem a amostra contendo 30% de CP foi a única a apresentar diminuição de resistência à compressão.

Ao findar deste trabalho foi possível realizar argamassas autonivelantes de ativação alcalina híbrida binárias, sendo possível atingir resistências superiores à 20MPa após cura térmica de 24 horas, sendo possível a realização de ativações com baixa presença de cimento Portland, até 2,5% da massa do material cimentante, obtendo materiais duráveis e com comportamentos similares aos de argamassas de cimento Portland comum.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Levando-se em consideração todo o estudo realizado para este trabalho sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Verificar a influência de teores inferiores a 2,5% e superiores a 30% de cimento Portland nas argamassas álcali-ativadas de CZP;
- Realizar ativações alcalinas com maiores relações de precursor e silicato como tentativa de eliminar a necessidade de cura em estufa, facilitando a aplicação destes materiais, não apenas em pré-moldados;
- Realizar dosagens binárias com cimento sulfoaluminoso, verificando os compostos formados e a influência deste cimento nas propriedades das argamassas.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: Pini. 2000.

ALBITAR, M.; ALI, M. S. M.; VISINTIN, P.; DREACHSLER, M. Effect of granulated lead smelter slag on strength of fly ash-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**. B. 83. P. 128 – 135. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 9778 Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_. NBR 11768. Aditivos para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro, 1992.

\_\_\_\_. NBR 5732. Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_. NBR 5752. Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro. 2014.

\_\_\_\_. NBR13279. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_. NBR 13276 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_. NBR 8522 Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.

\_\_\_\_. NBR 15630 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 2008.

\_\_\_\_. NBR NM 15 Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_. NBR NM 22 Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de arbitragem. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_. NBR NM 23 Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_. NBR 16372 Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_. NBR NM 65 Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_. NBR 15261 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear). Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_. NBR 7211 Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_. NBR 15823 1-6 Concreto autoadensável. Rio de Janeiro, 2010.

ARJUAN, P.; SILBEE, M.; ROY, D. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ashes. **Proceeding of the 10th international congress of the chemistry of cement**, v. 3, p. 2 – 6. Gothenburg, Suécia. 1997.

AYDIN, S.; BARADAN, B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. **Composites: Part B**. V.57. p. 166 – 172. 2014.

AYDIN, S. e BARADAN, B. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars, *Mater Des*, v. 35, p. 374–383. 2012.

AYDIN, S. e BARADAN, B. The effect of fiber properties on high performance alkali activated slag/silica fume mortars, *Compos Part B*, v. 45, p. 63–69. 2013.

BADANOIU, A. I.; AL SAADI, T. H. A.; STOLERIU, S.; VOICU, G. Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud. **Construction and Building Materials**. V. 84. P. 284 – 293. 2015.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; TRAUMATURGO, C.. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, V. 2, p. 309-317. 2000.

BARCELO, L., MORANVILLE, M., CLAVAUS, B. **Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation** (*Cement and Concrete Research* 35 (2005) 177–183)

BENABED, B. KADRI, E. H. AZZOUZ, L. KENAI, S. **Properties of self-compacting mortar made with various types of sand**. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, p.1167-1173, 2012.

BENTUR, A., IGARASHI, S., KOVLER, K. Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1587-1591, 2001.

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ, R. M. de; PROVIS, J. L.; DELVASTO, S. Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. **Waste Biomass Valor**, v. 3, p. 99-108. 2012.

BIGNOZZI, M. C.; MANZI, S.; NATALI, M. E.; RICKARD, W. D. A.; RIESSSEN, A. V. Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio. **Construction and Building Materials**. V. 69. P. 262 – 270. 2014.

BOUZÓN, N.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M.; MONZÓ, J. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing álcali activated binders. **Materials Letters**, v. 15, p. 72-74, 2014.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., “**Adsorption of gases in multimolecular layers**”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319, 1938.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 205-210, 2003.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; PÉRA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 1378-1391, 1999.

CHINDAPRASIRT, P.; RATTANASAK, U.; TAEBUANHUAD, S. Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer. **Advanced Powder Technology**. V. 24. P. 703 – 707. 2013.

CHITHIRAPUTHIRAN, S.; NEITHALATH, N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. *Construction and Building Materials*, v. 45, p. 233 – 242. 2013.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Cracking tendency of álcali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 791-798, 2000.

CRIADO, M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., DE LA TORRE, A.G., ARANDA, M.A.G., PALOMO, A. An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**. V. 37. P. 671 – 679. 2007.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**. V. 84. P. 2048 – 2054. 2005.

DAVIDOVITS, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. **Proceedings of the Second International Conference Geopolymère**. P. 9 – 40. 1999.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**: US n. P: 4349386, 1982.

DAVIDOVITS, J., Morris, M. *The Pyramids, an Enigma Solved*, Dorset Press, New York, 1988.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**: US n. P: 5342595, 1994.

DEMIE, S.; NURUDDIN, M.; SHAFIQ, N. Effects of micro-structure characteristics of interfacial transition zone on the compressive strength of self-compacting geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**. V. 41. P. 91 – 98. 2013.

DETPHAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. Prepariton of fly ash and rice husk ash geopolymer. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 16, p. 720-726, 2009.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete. **ACI Mater. J.** V.108. p. 300-307. 2011.

DOW, C.; GLASSER, F. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. *Cement and Concrete Research*, v.33, p. 147 – 154. 2003.

DRANSFIELD, J. Admixtures for concrete, mortar and grout. In: *Advanced Concrete Technology Set*, v.3, p. 3-36. 2003.

DSTU B.V. 2.7–181. **Alkaline cements specifications**. National Standard of Ukraine. Kiev. 2009.

Duxson, P.; Mallicoat, S.W.; Lukey, G. C.; Kriven, W. M.. van Deventer, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 202, p. 8-20. 2007.

DUXSON, P.; MALLIOCOAT, S.; LUKEY, G.; KRIVEN, W.; van DEVENTER, J. The effect of alkali and Si/Al ration on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, **Colloids and Surfaces**. V. 292. P. 8 – 20. 2007.

EFNARC. **The European Guidelines for Self-Compacting Concrete. Specification, Production and Use**. Reino Unido. 2005. Disponível em: <<http://www.efnarc.org/>>. (Acesso em: 09 Fev 2015).

FAN, Y.; YIN, S.; WEN, Z.; ZHONG, J. Activation of fly ash and its effects on cement properties. **Cement and Concrete research**. V. 29. P. 467 – 472. 1999.

FAO. FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations, for a World Without Hunger. Disponível em: <<http://www.fao.org/>> (Acesso em: 23 Out 2015).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements. **FUEL**. V 82. P. 2259 – 2265. 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of álcali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**. V. 35. P. 1984 – 1992. 2005.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A; CRIADO, M. Alkali activated fly ash binder: a comparative study between sodium and potassium activators. *Materials and Construction*, v. 56, p. 51 – 65. 2006a.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. SOBRADOS, I; J. SANZ. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous materials**. V. 91. P. 111 – 119. 2006b.

GARCÍA-LONDEIRO, I; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; MACPHEE, D. E. Effect of calcium additions on N-A-S-H and C-A-S-H gels: study in the ternary diagram  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . **Cement and Concrete Research**, v. 93, p. 1934-1940. 2010.

GARCIA-LONDEIRO, I; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 112 – 122. 2013a.

GARCIA-LONDEIRO, I; DONATELLO, S.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Basic Principles of Hybrid Alkaline Cements. **Chemistry and Materials Research**, Vol.4 2013b.

GARCIA-LONDEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Hydration kinetics in hybrid binders: early reaction stages. **Cement and Concrete RComposites**, v. 39, p. 82 – 92. 2013c.

GEORGIN, J.F.; AMBROISE, J.; PÉRA, J.; REYNOUARD, J.M. Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: Modelling of curling due to drying. **Cement & Concrete Composites**, v.30, p. 769-778, 2008

GLUKHOVSKY, V.D. *Ancient, Modern and Future Cements*, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, p. 1-8, 1994.

GOLDONI, A. G. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. 85 f. Florianópolis. 2014.

GRANIZO, M. **Activación alcalina de matacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes**. Tese de Doutorado, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha. 1998.

HARDJITO, D.; STEENIE, E. W.; DODY, M. J. S.; Rangan, B. V.. On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. ACI Materials Journal Technical Paper, 2004.

Hardjito D. Studies on fly ash based geopolymer concrete, PhD. Thesis, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering and Computing, Curtin University of Technology, Perth, Australia 2005.

HOLT, E. E. Early age autogenous shrinkage of concrete. Espoo 2001. **Technical Research Center of Finland**. Finlândia. P. 184. 2001.

IEA; The World Business Council for Sustainable Development. Cement Technology Roadmap 2009 – **Carbon emissions reductions up to 2050**. Suíça. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/>> (Acesso em: 09 Fev 2015).

JANG, J. G.; LEE, N. K.; LEE, H. K. Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers. **Construction and Building Materials**. B. 50. P. 169 – 176. 2014.

- JANSEN, D.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; HAERZSCHEL, R.; HERGETH, W. D. Effect of polymers on cement hydration: A case study using substituted PDADMA. **Cement and Concrete Composites**. V 35. P. 71 – 77. 2013.
- JUENGER, M. C. G., JENNINGS, H. M. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.32. p. 289–296. 2002.
- KUMAR, S.; KUMAR, R. Mechanical activation of fly ash: Effects on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. **Ceramics International**. V. 37. P. 533 – 541. 2011.
- KUMAR, Sanjay; KUMAR, Rakesh; BANDOPADHYAY, Amitava. Inovative methodologies for the utilisation of waste from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 48, p. 301-314, 2006.
- KUSBIANTORO, A.; NURUDDIN, M. F.; SHAFIQ, N.; QAZI, S. A. The effect of microwave incinerated rice husk ash on the compressive and bond strength of fly ash based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 695-703, 2012.
- LE-BIHAN, T.; GEORGIN, J.F.; MICHEL, M.; AMBROISE, J.; MORESTIN, F. Measurements and modeling of cement base materials deformation at early age: The cause of sulfo-aluminous cement. **Cement and Concrete Research**, v.42, p. 1055-1065, 2012.
- LEE, N. P. (2007) Creep and Shrinkage of Inorganic Polymer Concrete. Relatório de Estudo <acesso em: <http://goo.gl/7at8Wp>>. BRANZ.
- LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2009. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2013.
- MA, Y.; YE, G. The shrinkage of alkali activated fly ash. **Cement and Concrete Research**. V. 68. P. 75 – 82. 2015.

MARJANOVIĆ, N.; KOMLJENOVIC, M.; BASCAREVIC, Z.; NIKOLIC, V. Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. **Construction and Building Materials**. V. 5. P. 151 – 162. 2014.

MARTIN, J. F. M. **Aditivos para concreto**. In Concreto. Ensino, pesquisa e realizações, 1ª ed, vol 1. São Paulo: IBRACON, 2005.

MEHTA P; MONTEIRO P. **Concrete: Microstructure, properties, and materials**. The McGraw-Hills Companies, Inc., New York; 2006.

NATH, P.; SARKER, P. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Cement and Concrete Composites**. V. 55. P. 205 – 214. 2015.

Nazari, A.; Pacheco-Torgal, F. Predicting compressive strength of different geopolymers by artificial neural networks. *Ceramics International*. V. 39, p. 2247-2257. 2013.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Editora PINI Ltda. 2ª Edição. p.828. 1997.

OKAMURA, H.; OZAWA, K.; OUCHI, M.. Self-Compacting Concrete. *Structural Concrete*, Vol.1, No.1, p.3-17. **Journal of the fib**. Março de 2000.

PALACIOS, M.; HOUST, Y. F.; BOWEN, P.; PUERTAS, F. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 670-677, 2009.

PALÁCIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**. V. 35. p. 13568 – 1367. 2005.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 87. P. 1141 – 1145. 2004.

PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KOVALCHUK, G.; ORDOÑEZ, L. M.; NARANJO, M. C. Opc-fly ash cementitious systems:

study of gel binders produced during alkaline hydration. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2958 – 2966. 2007.

PALOMO, A.; MALTSEVA, O.; GARCÍA-LONDEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Hybrid Alkaline Cements. Part II: The Clinker Factor. *Romanian Journal of Materials*, v. 43, p. 74-80. 2013.

PALOMO, A.; GLASSER, F. P. Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin. **Br. Ceram. Trans. Journal**. V. 91. P. 107 – 112. 1992.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**. V. 64. 2014.

PAN, Z.; CHENG, L.; LU, Y.; YANG, N. Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material. **Cement and Concrete Research**. V.32. P. 357-362. 2002.

PENG, Z.; VANCE, K.; DAKHANE, A.; MARZKE, R.; NEITHALATH, N. Microstructural and Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation. **Cement and Concrete Composites**. V. 57. P. 34 – 43. 2015.

PÉRA, J.; AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v.34, p. 671-676, 2004.

PINTO, A. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade do Minho, Portugal. 2004.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J.. S. J. **Geopolymers Structure, processing properties and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing. 2009.

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

QURESHI, M.; GHOSH, S.; Sorptivity Ratio and Compressive Strength of Alkali-Activated Blast Furnace Slag Paste. **Advances in Civil Engineering Materials**, v.3, p. 236 – 255. 2014.

RANGANATH , R.V.; BHATTZACHARJEE, B.; KRISHNAMOORTHY, S. Influence of size fractions of ponded ash on its pozzolanic activity, **Cement and Concrete Research** V. 28 p. 749–761. 1998.

ROCHA JÚNIOR, C.; SANTOS, S.; SOUZA, C.; ANGÉLICA, R.; NEVES, R. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43 – 52. 2012.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**. V.24, p. 1176–1183, 2010.

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. p. 135. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. **Journal of Hazardous Materials**. V. 168. P. 44 -50. 2009.

SCHAEFER, C. O. **Valorização de fonte alternativa de sulfato de cálcio para a produção de argamassas autonivelantes**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil, 2013.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**. V. 41. P. 750 – 763. 2011.

SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual 2013**. 2014. Disponível em <<http://www.snic.org.br/gfrel2013/img/SNIC2013.pdf>>. Acesso em 09 Fev. 2015.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford, 2ed, London, 1997. **1990**

TOLEDANO-PRADOS, M.; LORENZO-PESQUEIRA, M.; GONZALEZ-FONTEBOA, B.; SEARA-PAZ, S. Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements. **Construction and Building Materials**. V. 48. P. 628-635. 2013.

VAN DEVENTER, Jannie S. J.; PROVIS, John L.; DUXSON, Peter. **Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement**. Minerals Engineering, v. 29, p, 89-104, 2012.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**. V. 29. P. 1189 – 1200. 1999.

VARGAS, Alexandre S. de. **Cinzas Volantes Álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais**. Tese de Doutorado em Engenharia pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, 2006.

VARGAS, Alexandre Silva de; DAL MOLIN, Denise C. C.; VILELA, Antônio C. F.; SILVA, Felipe José da; PAVÃO, Bruno; HUGO, Veit. The effects of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ration, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of álcali-activated fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 663-660, 2011.

WALLAH, S. E.; RANGAN, B. V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties**. Curtin University of Technology. 108 f. Australia. 2006.

WONGPA, J.; KIATTIKOMOL, K.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. **Materials and Desing**. V. 31, p. 4748-4754. 2010.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics international**. V. 31. P. 5945 – 5958. 2015.

XU, W.; LO, T. Y.; MEMON, S. A. Microstructure and reactivity of rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 541-547, 2012.

YANG, K.; SONG, J.; ASHOUR, A; LEE, E. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. **Construction and Building Materials**. v. 22, p. 1981 – 1989. 2008.

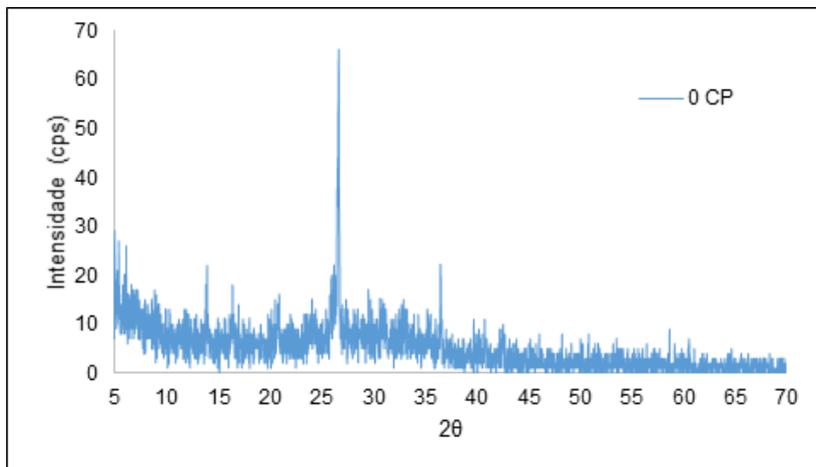
ZHANG, Z; Wang, H.; PROVIS, John L.; BULLEN, F; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23-33, 2012.

ZHANG, M.; EL-KORCHI, T.; ZHANG, G.; LIANG, K.; TAO, M. Synthesis factor affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud-fly ash based geopolymers. **Fuel**. v.134, p. 315 – 325. 2014.

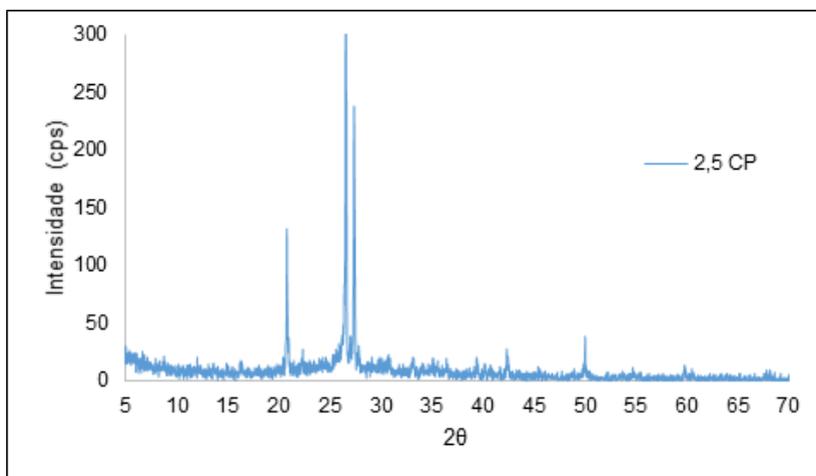
ZHIHUA, P.; DONGXU, L.; JIAN, Y.; NANRU, Y. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material. **Cement and Concrete Research**. V. 33. P. 1437 – 1441. 2003.

APÊNDICES

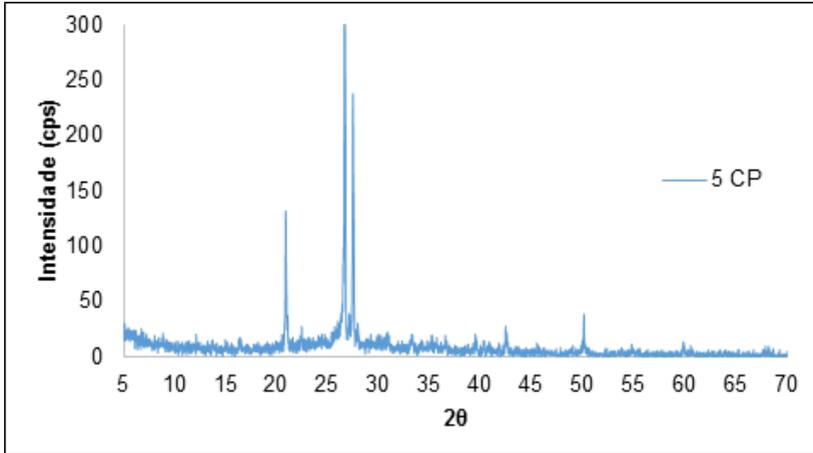
## APÊNDICE A – Difractometria de Raios-X das argamassas binárias



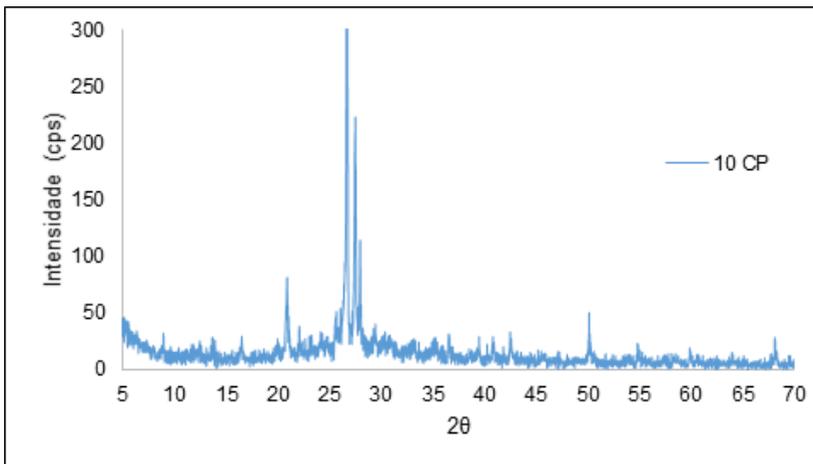
DRX para amostra de 0% de CP



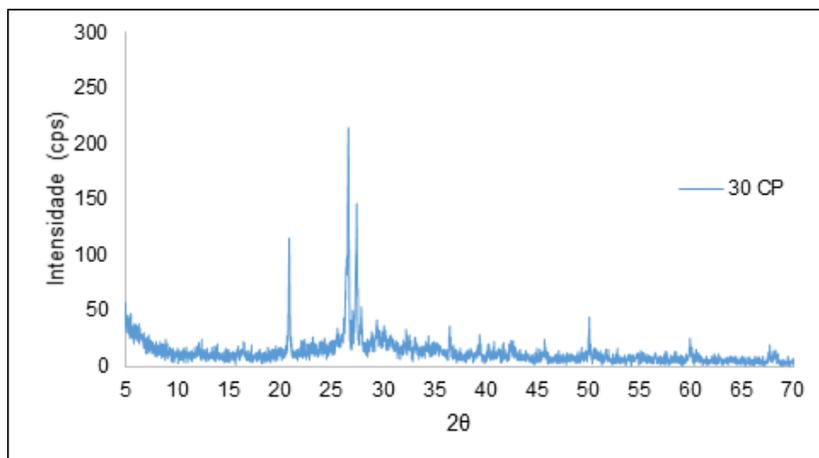
DRX para amostra de 2,5% de CP



DRX para amostra de 5% de CP

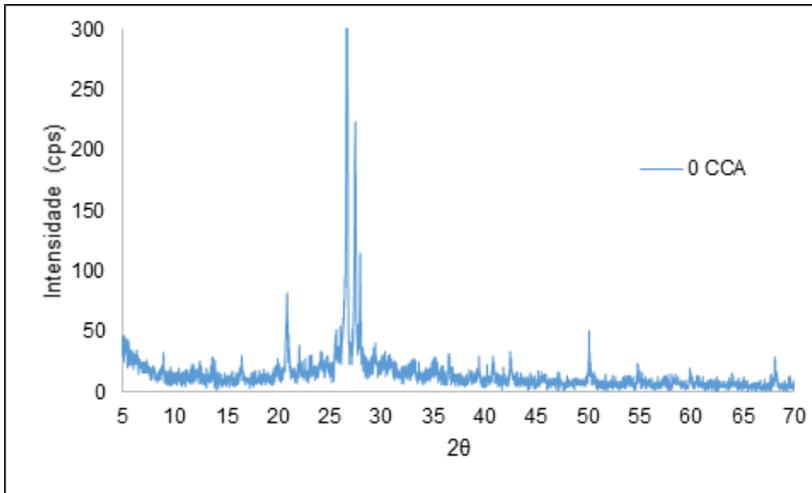


DRX para amostra de 10% de CP

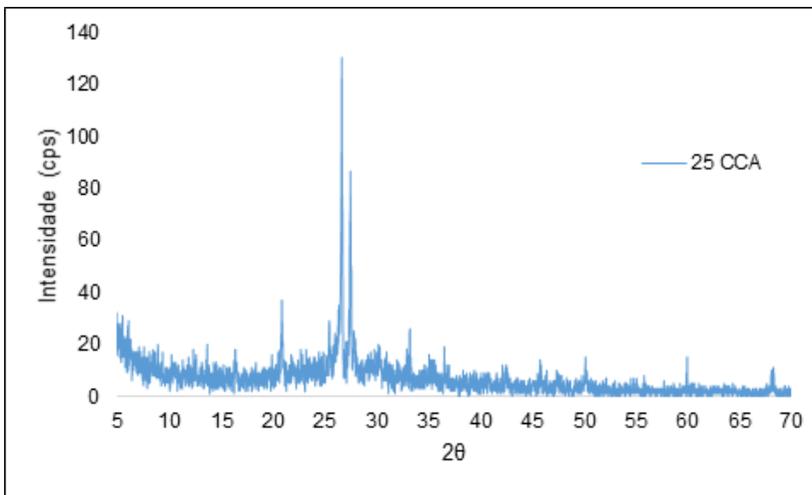


DRX para amostra de 30% de CP

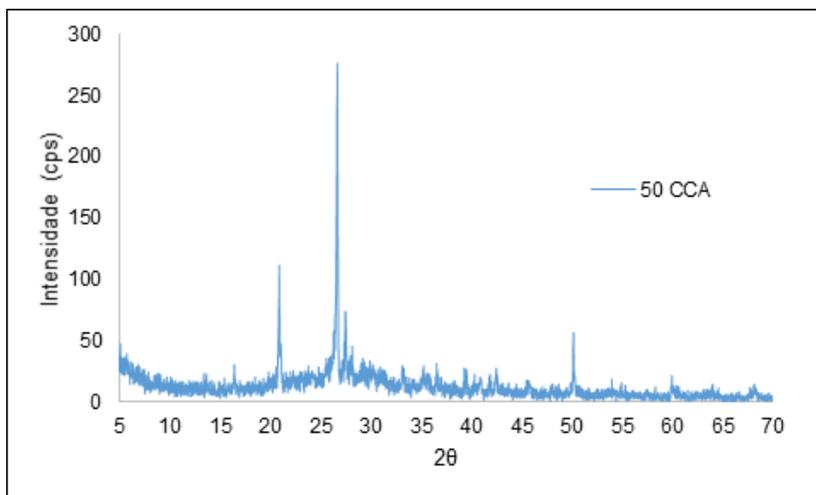
## APÊNDICE B – Difratometria de Raios-X das argamassas ternárias



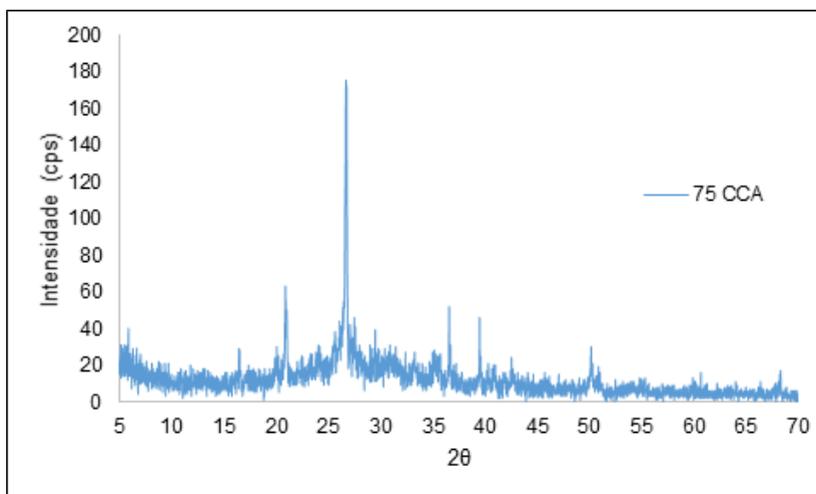
DRX para amostra de 0% de CCA



DRX para amostra de 25% de CCA



DRX para amostra de 50% de CCA



DRX para amostra de 75% de CCA