

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGEM)

CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS PARA A OBTENÇÃO DE
AGLOMERANTES ESPECIAIS

Tese de Doutorado

Alexandre Silva de Vargas

Porto Alegre (RS)

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGEM)

CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS PARA A OBTENÇÃO DE
AGLOMERANTES ESPECIAIS

Alexandre Silva de Vargas

Tese de Doutorado para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGEM)

CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS PARA A OBTENÇÃO DE
AGLOMERANTES ESPECIAIS

Alexandre Silva de Vargas
Engenheiro Civil, Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre (RS)
2006

Essa Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo orientador, co-orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador Prof. Dr-Ing. Antônio C. F. Vilela
Co-orientadora Prof^a. Dr^a. Denise C. C. Dal Molin

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Felipe J. da Silva	Instituto Militar de Engenharia (IME)
Profa. Dra. Jane Gorninski	Universidade do Vale dos Sinos (UNISINOS)
Profa. Dra. Ângela Borges Masuero	PPGEC/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Bergmann
Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho aos meus pais,
à minha esposa Maria Isabel e ao meu filho Pedro.*

AGRADECIMENTOS

Com o desenvolvimento deste trabalho, novas informações foram agregadas ao conhecimento, sobretudo por se tratar de um assunto novo na minha formação de engenheiro. Contudo, tão importante quanto o conhecimento adquirido, foram as pessoas que conheci e as amizades que ficaram em consequência do seu desenvolvimento. E são a essas pessoas, que de forma direta ou indireta contribuíram para a conquista de mais uma etapa, que ficam os meus mais sinceros agradecimentos, desejando a elas uma vida cheia de alegrias e realizações.

Agradeço o auxílio e principalmente a amizade:

Aos meus orientadores Antônio Vilela e Denise Dal Molin a orientação, as sugestões, a amizade, o incentivo para a conclusão desse trabalho.

À Prof^a. Ângela Masuero, pela amizade, confiança e incentivo mostrados desde o momento em que iniciamos nossos trabalhos no Norie.

Ao amigo Prof. Felipe da Silva pelo auxílio, dicas, sugestões e esclarecimentos dados na qualificação e, sobretudo, nas atenções demonstradas em todos os outros momentos que precisei sanar diversas dúvidas ao longo do trabalho. Além disso, ao Grupo de materiais compósitos do IME/RJ pela excelente receptividade nos cinco dias que lá permaneci.

À Prof^a. Márcia Martinelli, do Instituto de Química da UFRGS, pelo auxílio na interpretação dos espectros de IV.

Ao Professor e amigo Said Jalali, da Universidade do Minho, que além de ter sido meu orientador em Portugal, foi também o padrinho desta tese, pela sugestão do tema desta Tese sobre a álcali-ativação. Agradeço a orientação recebida, mas acima de tudo a amizade demonstrada e a oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa naquela Universidade. Entre os colegas desse grupo, agradeço a amizade e colaboração da Arquiteta Rute Aires e dos Engenheiros Alexandre Peyroteo e Miguel.

Ao Programa Alban, do Grupo Santander, pela bolsa concedida para que fosse possível esse intercâmbio.

Ao professor Joaquim Barros, que possibilitou equipamentos da estrutura para ensaios nos cp's, na Universidade do Minho.

Ao professor Delfin Soares e ao técnico Miguel, do departamento de metalurgia da Universidade do Minho, pelas análises da cinza volante.

Ao Professor Amândio Teixeira Pinto, da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Duro.

Ao Professor e amigo João Castro Gomes, da Universidade da Beira Interior, responsável pelas análises de MEV, e a sua família que tão bem me acolheram em sua casa nos dias que estive em Covilhã.

Aos professores de materiais de construção Aires, Barroso Aguiar e Miguel Ferreira.

Aos técnicos do laboratório: Matos, Paulo Caetano, Carlos Jesus (Checheno). Marco, Carlos Palha, Gonçalves (este talvez o mais brasileiros dos portugueses). Ao Engenheiro Daniel. Aos colegas de doutorado (hoje provavelmente já doutores) Francisco, Ismael, Branco, Daniel, Maciej, Dagmara, Lukaz, Rolando, Lucio, Hugo, Nuno.

Aos amigos brasileiros, colegas em Minho, tão importantes para os bons momentos compartilhados e viagens realizadas: Lisiane e família, Gihad e família, Bona, Juliana, Ana Maria, Fernanda, Késio.

Ao time de futebol de todas as sextas-feiras: Estudantes (Eu, Bona, Marco, Checheno, Gonçalves, Nuno, Hugo, João Paulo) x Professores (Aires, Daniel, Konrad, Barros, Carvalho, Miguel, André).

Aos colegas da residência dos estudantes de pós-graduação em Minho: Enrico, Francesca, Agneses, Thomáš, Eliška, Deniz, Erkan, Angela, Konrad, Asia, Kornélia, He Hong, Saehan, Antônio.

À Votorantim Cimentos, especialmente a Giovani e Gladimir, da que disponibilizaram a cinza utilizada na primeira etapa do programa experimental.

À Empresa Vida Produtos e Serviços em Desenvolvimento Ecológico, especialmente à Engenheira Renata Maltz, que disponibilizou a cinza volante utilizada na segunda etapa do programa experimental.

Ao setor de transportes da UFRGS, em especial a Castilhos e Vani.

Ao amigo Dom Raul Mânica, pela amizade, pela conversa incentivadora, positiva e pelo caloroso acolhimento no período em que estive no Rio de Janeiro.

Ao Laboratório de Cerâmicos da UFRGS, em especial ao professor Bergmann, ao professor João Paulo, e aos doutorandos Renato Bonadiman e Antônio, pelo auxílio nos ensaios de difração de raios x, granulometria à laser e fluorescência de raios x.

Ao LAPOL, em especial ao Prof. Carlos, e a técnica Micheli responsável pelas análises de IV.

Aos amigos do Laboratório de Siderurgia (Lasid), em especial ao amigo Leomar pelas diversas tardes auxiliando as análises microscópicas.

Aos amigos do Norie, em especial a turma de materiais – Daniel, Cristiane Moura, Ana Paula, Paulo Jorge, Francieli, Edna, Cristiane Pauletti, Márcia, Patrícia, Cristiano, Geilma, Simone,

Cristiano, Bernardo, Paulo Salvador, Paulo Sérgio, Ludmila, Marlova, Fernanda, Águida, Hilton Fagundes.

Aos técnicos do laboratório do Norie, Éder e Airton.

Ao bolsista de iniciação científica Bruno Pavão por todo o auxílio e dedicação demonstrados nesse trabalho.

Aos secretários do Norie, Simone e Luis Carlos, pela dedicação demonstrada.

Agradeço aos meus pais, Odila e João Alberto, e as minhas irmãs – Ângela e Alana.

Aos meus sogros Lúbia e José Roque pelo incentivo e auxílio.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

Agradeço a minha Esposa, Maria Isabel, pelo apoio, paciência e compreensão ao longo desses 4 anos da realização desse trabalho e, nesse momento, ao meu Filho – Pedro – que mesmo na barriga da mãe já envia sua energia positiva.

Por fim, agradeço a Deus por todas as oportunidades e amizades que tive (e ainda terei) ao longo dessa vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURA

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos da pesquisa	5
1.2 Estrutura da pesquisa	6
1.3 Limitações da pesquisa	7
2 ÁLCALI-ATIVAÇÃO	8
2.1 Histórico	8
2.2 Nomenclaturas e principais fatores que influenciam nas características finais dos produtos álcali-ativados	11
2.3 Zeólitas, Polissialatos e cimentos Polissialatos	16
2.4 Cinzas Volantes álcali-ativadas	30
2.4.1 Cinzas volantes	30
2.4.2 Álcali-ativação de cinzas volantes	32
2.5 Avaliação mecânica dos aglomerantes álcali-ativados	34
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	56
3.1 Materiais	56
3.1.1 Cinzas volantes	56
3.1.2 Agregado miúdo	61
3.1.3 Ativadores alcalinos	61
3.2 Métodos	62
3.2.1 Pastas álcali-ativadas	64
3.2.1.1 Difração de Raios X	65
3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	66
3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)	66
3.2.2 Argamassas álcali-ativadas	67
3.2.3 Primeira etapa do programa experimental	70

3.2.4	Segunda etapa do programa experimental	70
3.2.5	Terceira etapa do programa experimental	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Primeira etapa experimental - amostras à base de cinza volante A álcali-ativadas ($\emptyset_{\text{médio cinza A}}$ 23,74 μm , AE 270 m^2/kg)	73
4.1.1	Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas	73
4.1.2	Caracterização microestrutural – análises de DRX das pastas álcali-ativadas	85
4.1.3	Caracterização microestrutural – análises por infravermelho (IV) de pastas álcali—ativadas	91
4.1.4	Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS de pastas álcali- ativadas	100
4.2	Segunda etapa experimental - amostras à base de cinza volante B álcali-ativadas ($\emptyset_{\text{médio cinza B}}$ 29,21 μm , AE 344 m^2/kg)	115
4.2.1	Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas	115
4.2.2	Caracterização microestrutural – análises de DRX de pastas álcali-ativadas	119
4.2.3	Caracterização microestrutural – análises de IV de pastas álcali—ativadas	122
4.2.3.1	Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS das pastas álcali- ativadas	126
4.3	Terceira etapa experimental - amostras à base de cinza volante B álcali-ativadas ($\emptyset_{\text{médio cinza B}}$ 29,21 μm e $\emptyset_{\text{médio cinza B}^*}$ 12,38 μm)	130
4.3.1	Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas	131
4.3.2	Caracterização microestrutural – análises de DRX das pastas álcali-ativadas	139
4.3.3	Caracterização microestrutural – análises por IV das pastas álcali—ativadas	143
4.3.4	Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS das pastas álcali- ativadas	147
5	CONCLUSÕES	158
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	160
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162

ANEXOS

ANEXO I Curvas das composições granulométricas da cinza volante A, cinza volante B como no estado original e após processo de cominuição (cinza B*)

ANEXO II Resultados de Resistência à compressão - Primeira Etapa do Programa Experimental
Amostras à base de Cinza Volante A ($\bar{\phi}$ médio 23,74 μm) - Ativador Alcalino NaOH

ANEXO III Resultados de Resistência à compressão - Segunda Etapa do Programa Experimental
Amostras à base de Cinza Volante B ($\bar{\phi}$ médio 29,21 μm) - Ativador Alcalino NaOH

ANEXO IV Resultados de Resistência à compressão - Terceira Etapa do Programa Experimental
Amostras à base de Cinza Volante B original ($\bar{\phi}$ médio 29,21 μm) -Ativadores Alcalinos NaOH + Ca(OH)₂

ANEXO V Resultados de Resistência à compressão Terceira Etapa do Programa Experimental
Amostras à base de Cinza Volante B* beneficiada ($\bar{\phi}$ médio 12,38 μm) - Ativadores Alcalinos NaOH + Ca(OH)₂

ANEXO VI Espectros de IV para amostras da Primeira Etapa do Programa Experimental: cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares N/S 0,2 e N/S 0,4, curadas a temperaturas de 50°C/24 h e de 80°C/24 h, com idades de 1 dia, 28 e 180 dias

ANEXO VII Espectros de IV para amostras da Segunda Etapa do Programa Experimental: cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares N/S 0,2 e N/S 0,4, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de 1 dia, 28 dias e 180 dias

ANEXO VIII Espectros de IV para amostras da Terceira Etapa do Programa Experimental: cinza volante B e Ca(OH)₂; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares C/S 0,05 e C/S 0,25, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de 1 dia, 28 dias e 91 dias

ANEXO IX Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão das amostras Primeira Etapa

ANEXO X Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão das amostras Segunda Etapa

ANEXO X Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão das amostras Segunda Etapa

ANEXO XI Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão das amostras C/S 0,05 à base de cinza volante B como recebida (1) e à base de cinza volante B beneficiada (2)

ANEXO XII Espectros de difração de raios X para: (a) amostra de cinza volante A (b) amostra de cinza volante B

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Processo de obtenção de uma hidrossodalita, um polissialato cristalino do tipo (Si-O-Al-O)-n, a partir da álcali-ativação do caulim	17
Figura 2	Ilustração molecular das ligações poliméricas (1) polissialato, [-Si-O-Al-O-], (2) polisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-], (3) polidisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O].....	20
Figura 3	(a) Espectro do cimento Geopolímero (K-Ca)PSS para os núcleos (a) ²⁷ Al RMN-MAS (b) ²⁹ Si RMN-MAS.....	25
Figura 4	Modelo estrutural para o cimento Geopolimérico (K-Ca)PSS	26
Figura 5	(a) Espectro ²⁷ Al RMN-MAS do ligante Geopolymite® K-PSS; (b) Espectro ²⁹ Si RMN-MAS para o ligante Geopolymite® K-PSS.....	27
Figura 6	Modelo estrutural proposto para o Polissialato K-PSS.....	28
Figura 7	Modelo estrutural proposto para os polissialatos tipo Na-PSS.....	28
Figura 8	Expansão para amostras de cimento Geopolimérico e cimento Portland contendo 1,2% de Na ₂ O devido à reação álcali-agregado	29
Figura 9	Comportamento da resistência à compressão em concretos à base de metacaulim álcali-ativado (concreto geopolimérico)	34
Figura 10	a) Influência da temperatura e b) do período de cura, na resistência de amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA)	36
Figura 11	Avaliação da influência do ativador alcalino e da temperatura de cura na resistência à compressão de amostras à base de cal hidratada/pozolana original.....	40
Figura 12	Avaliação da temperatura de cura e da relação água/aglomerante (w) na resistência à compressão de pastas à base de cinza volante álcali-ativada.....	42
Figura 13	Resistência à compressão x concentração do NaOH de pastas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) curadas a temperatura de 90 ⁰ C até a idade de ensaio (7 dias).....	45
Figura 14	Resistência à compressão x relação atômica Si/Na de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada com relação CV : areia de 1:2, curadas a temperatura de 85°C/20h	46
Figura 15	Resistência à compressão de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) em função da temperatura de cura e do teor de Na ₂ O.....	47
Figura 16	Resistência à compressão x relação molar K ₂ O/SiO ₂ (K/S) de pastas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) com distintas relações água/aglomerante.....	48
Figura 17	Espectros de difração de raios X das amostras de cinzas volantes A e B.....	57
Figura 18	Micrografias (MEV por elétrons secundários) da cinza volante (CV) A no seu estado original. (a) aglomerado de partículas esféricas e partículas angulosas (4.000X) (b) destaque de uma	

partícula esférica de CV (10.000X). Os números representam os locais em que foram realizadas análises por EDS	58
Figura 19 Micrografias (MEV por elétrons secundários) da cinza volante (CV) B no seu estado original. (a) partículas esféricas e angulosas (1.000X) (b) Plerosfera contendo partículas cenosféricas de CV (5.000X) e (c) aglomerado de partículas esféricas em uma partícula angulosa de CV (1.000X). Os números representam os locais em que foram realizadas análises por EDS	60
Figura 20 Efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas	75
Figura 21 Efeito da interação entre a relação molar N/S e a idade na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas	77
Figura 22 Aspecto morfológico de uma pasta à base de cinza volante álcali-ativada, com idade de 28 dias (a) plerosfera parcialmente solubilizada, permitindo a visualização das microesferas contidas em seu interior (b) aspecto da casca externa da microesfera atacada pelo ativador alcalino. Região assinalada na figura 22a.....	79
Figura 23 Efeito da interação entre a relação N/S e a temperatura de cura na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas.....	80
Figura 24 Efeito da interação entre a idade e a temperatura de cura na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas	81
Figura 25 Efeito da interação entre a idade, a temperatura de cura e a relação molar N/S na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas	83
Figura 26 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,2, curadas à 50°C/24 h, nas idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	86
Figura 27 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,2, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	87
Figura 28 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	88
Figura 29 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 80°C/24 h, nas idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	90
Figura 30 Espectros de IV: (a) da cinza volante A; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relação molar N/S 0,2, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b)	

1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; e das curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias	92
Figura 31 Espectros por IV para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; e as curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias	93
Figura 32 Espectros de IV: (a) da cinza volante A; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idade de 180 dias: (b) com relação molar N/S 0,2; (c) com relação molar N/S 0,40	97
Figura 33 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,20, curada à 50°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c), (d) (e) e (f) 28 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita, ampliações de 2000X. Os números assinalados nas figuras “d” e “f” referem-se à análise por EDS. 101	
Figura 34 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,20, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam ampliações de 2000X, 1000X e 1000X, e as da direita, ampliações de 4000X, 2000X e 4000X, de cima para baixo. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se à análise por EDS.	105
Figura 35 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 50°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se à análise por EDS.....	108
Figura 36 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se as análises por EDS	112
Figura 37 Efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas 117	
Figura 38 Efeito da interação entre a idade e a relação molar N/S na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas	118
Figura 39 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,20, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	120

Figura 40 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias	121
Figura 41 Espectros de IV: (a) da cinza volante B; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à temperatura de 80°C/24 h: relação molar N/S 0,20, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; relação molar N/S 0,40, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias	123
Figura 42 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os número assinalados nas figuras “a”, “c” e “d” referem-se à análise por EDS.....	128
Figura 43 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras de argamassas à base de cinza volante B no seu estado original, obtidas com relações molares distintas, curadas à 80°C/24h	132
Figura 44 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras de argamassas obtidas com relações molares distintas (cinza volante B* ϕ_{med} 12,38 μ m), curadas à 80°C/24h	136
Figura 45 Valores de resistência médios à compressão, para distintas idades, para as amostras de argamassas obtidas com relação molar C/S 0,05, a partir da cinza volante B como recebida (ϕ_{medio} 29,21 μ m) e após processo de cominuição (ϕ_{medio} 12,38 μ m), curadas à 80°C/24h	137
Figura 46 Espectros de difração de raios X para: (a) Ca(OH) ₂ ; (b) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas com relação molar C/S 0,05, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (c) 1 dia; (d) 28 dias e (e) 91 dias	140
Figura 47 Espectros de difração de raios X para: (a) hidróxido de cálcio; (b) cinza volante B (como recebida); pastas à base de cinza volante álcali-ativada com relação molar C/S 0,25, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (c) 1 dia; (d) 28 dias e (e) 91 dias	142
Figura 48 Espectros de IV: (a) da cinza volante B (como recebida); das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à 80°C/24 h: relação molar C/S 0,05, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 91 dias; relação molar C/S 0,25, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 91 dias...	144
Figura 49 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,05, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 500X, 500X e 1000X, e as da direita ampliações de, 1000X, 1000X e 2000X, de cima para baixo. Os números assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se à análise por EDS	148

Figura 50 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,05, curada à 80°C/24h, com idade de 1 dia (a) aspecto geral da matriz ativada em que se percebe uma partícula de cinza volante com alto teor de ferro não solubilizada pelo ativador (1000X) e (b) detalhe da interface partícula-matriz ativada (2000X). Os números assinalados na foto “b” referem-se à análise por EDS	150
Figura 51 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,25, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X, 500X e 500X, e as da direita ampliações de 2000X, 1000X e 1000X, de cima para baixo. Os números assinalados nas figuras “b”, “c” e “d” referem-se à análise por EDS	152
Figura 52 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,25, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 28 dias; (c) e (d) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 500X e 1000X, respectivamente.....	156

LISTA DE TABELA

Tabela 1 Tipos de cimentos Portland normalizados pela ABNT.....	1
Tabela 2 Histórico bibliográfico de cimentos alcalinos ou cimentos álcali-ativados e de aglomerantes álcali-ativados.....	8
Tabela 3 Relações óxido-molares das misturas reagentes para a obtenção dos polissialatos dos tipos: resina geopolimérica (Na,K)PSS; resina geopolimérica K-PS; cimento geopolimérico; zeólita S; e zeólita Z.....	23
Tabela 4 Resistências à compressão de argamassas geopoliméricas e argamassas à base de cimento Portland, curadas em temperaturas de 22 e 60 °C.....	23
Tabela 5 Classificação das cinzas volantes, segundo a ASTM C618.....	31
Tabela 6 Tensões de aderência pasta-armadura em concretos à base de cimento Portland e à base de metacaulim álcali-ativado (concreto geopolimérico).....	35
Tabela 7 Avaliação do período de cura sobre o ganho de resistência à compressão de amostras de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) submetidas a condições de cura distintas: 85 °C até a idade de 7 dias; 85 °C nas primeiras 24 h e após esse período a temperatura ambiente (25 °C) até idade de ensaio.....	37
Tabela 8 Efeito das condições de cura na resistência à compressão de matrizes à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA).....	38
Tabela 9 Resistência à compressão, em temperaturas distintas, para matrizes compostas de CV e EGAF (relação 1:1), ativadas com solução 8M de NaOH.....	40
Tabela 10 Relação temperatura de cura/ equipamento utilizado/ tempo de policondensação para o polissialato NaKPSS.....	43
Tabela 11 Influência da concentração de NaOH (6% e 8%) na resistência à compressão de pastas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA).....	44
Tabela 12 Resistência à compressão de amostras à base de CV e Ca(OH) ₂ ativadas ou com 4% Na ₂ SO ₄ ou com 4% CaCl ₂ .2H ₂ O, em diferentes idades.....	49
Tabela 13 Razões molares dos óxidos e medidas de resistência à compressão à 1 h, 24 h e 3 dias de idade. Carga mineral = pó-de-pedra com diâmetro, Ø, ≤0,15 mm.....	53
Tabela 14 Composição química das cinzas volantes.....	54
Tabela 15 Composição química das cinzas volantes (% em massa).....	56
Tabela 16 Análise química elementar semi-quantitativa da cinza volante A, determinada por EDS, cujos pontos de análise são apresentados nas figuras 18a e 18b.....	59

Tabela 17 <i>Análise química elementar semi-quantitativa da cinza volante B, determinada por EDS, cujos pontos de análise são apresentados nas figuras 19a, 19b e 19c.....</i>	60
Tabela 18 <i>Características físicas das cinzas volantes A e B.....</i>	61
Tabela 19 <i>Etapas do programa experimental: os ensaios de resistência à compressão foram realizados em corpos-de-prova (CPs) de argamassas álcali-ativadas; as caracterizações microestruturais foram realizadas em pastas álcali-ativadas.....</i>	62
Tabela 20 <i>Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante A ($\emptyset_{\text{médio}}$ 23,74 μm), a partir de solução de NaOH.....</i>	70
Tabela 21 <i>Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante B ($\emptyset_{\text{médio}}$ 29,21 μm), a partir de solução de NaOH.....</i>	71
Tabela 22 <i>Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante B ($\emptyset_{\text{médio}}$ 29,21 μm), a partir de soluções combinadas de NaOH + Ca(OH)₂.....</i>	72
Tabela 23 <i>Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para argamassas preparadas com relações molares distintas e submetidas a três temperaturas de cura nas primeiras 24 h.....</i>	74
Tabela 24 <i>Análise de Variância (ANOVA) do efeito da relação molar N/S, da temperatura de cura, da idade e da interação destes efeitos nos resultados de resistência à compressão das amostras álcali-ativadas.....</i>	74
Tabela 25 <i>Resultados da análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta N/S 0,20, curada à temperatura de 50°C/24h, com idade de 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 33d e 33f.....</i>	102
Tabela 26 <i>Resultados da análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta N/S 0,20, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 34b e 34c.....</i>	106
Tabela 27 <i>Análise química elementar semi-quantitativa da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1 e 28 dias – com relação molar N/S 0,40, curada à temperatura de 50 °C/24 h. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 35b e 35d.....</i>	109
Tabela 28 <i>Análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1 e 180 dias – com relação molar N/S 0,40, curada à temperatura de 80 °C/24 h. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 36b e 36d.....</i>	113
Tabela 29 <i>Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para argamassas obtidas com relações molares distintas, curadas à 80 °C/24 h.....</i>	115

Tabela 30 <i>Análise de Variância (ANOVA) do efeito da relação molar N/S, da temperatura de cura e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas</i>	116
Tabela 31 <i>Resultados da análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta N/S 0,40, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 42a, 42c e 42d</i>	128
Tabela 32 <i>Resistência à compressão de matrizes sintetizadas usando Ms do ativador = 1,2 e $(NaOH+NaSiO_3)/(MK+GGBFS)= 1,63$ em distintas idades</i>	133
Tabela 33 <i>Resistência à compressão de matrizes sintetizadas usando Ms do ativador = 2 e $(NaOH+NaSiO_3)/(MK+GGBFS)= 1,45$ em distintas idades</i>	133
Tabela 34 <i>Análise de Variância (ANOVA) do efeito da granulometria, da idade e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das amostras C/S 0,05</i>	138
Tabela 35 <i>Resultados da análise química elementar semi-quantitativa (por EDS) da pasta C/S 0,05, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 49b e 9c</i>	149
Tabela 36 <i>Resultados da análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta C/S 0,05, curada à temperatura de 80°C/24h, com idade de 1 dia. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 49b</i>	151
Tabela 37 <i>Análise química semi-quantitativa da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1, 28 e 91 dias – com relação molar C/S 0,25, curada à 80°C/24 h. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 51b, 51c e 51d</i>	153

LISTA DE SÍMBOLOS e SIGLAS

a/agl. – Relação água/aglomerante

AE – Área específica

S – SiO₂

A – Al₂O₃

N – Na₂O

H – H₂O

S/A – Relação molar SiO₂/Al₂O₃

C/S – Relação molar CaO/SiO₂

N/S – Relação molar Na₂O/SiO₂

H/N – Relação molar H₂O/Na₂O

Ms – SiO₂/Na₂O

C-A-H – Aluminato de cálcio hidratado

CP – Corpos-de-prova

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CV – Cinza volante

CV A – Cinza volante do tipo A – como recebida

CV B - Cinza volante do tipo B – original (ou como recebida)

CV B* - Cinza volante do tipo B, beneficiada pelo processo de cominuição em moinho de bolas

CVAA – Cinza volante álcali-ativada

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia por dispersão em energia

EGAF – Escória granulada de alto-forno

IV – Espectroscopia no infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR)

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

PS – Polissialato

PSS – Polisiloxossialato

RMN-MAS – Ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico

RESUMO

As cinzas volantes (CV) são subprodutos obtidos na geração de energia elétrica, a partir do carvão mineral, em usinas termelétricas. Como possuem propriedades pozolânicas, são adquiridas pelas indústrias cimenteiras e concreteiras. Porém, grande parcela dessas CV ainda é disposta no meio ambiente, pois a sua geração é superior ao seu consumo. Assim, este trabalho teve como objetivo geral a obtenção de aglomerantes especiais, isentos de clínquer, a partir da álcali-ativação da CV.

Para isso foram estudadas a influência da matéria-prima (duas CV foram utilizadas de forma independente), de dois ativadores alcalinos (na forma isolada – NaOH (N/S 0,20, N/S 0,30 e N/S 0,40) e na forma combinada – NaOH + Ca(OH)₂ (C/S 0,05, C/S 0,15 e C/S 0,25)), da temperatura de cura nas primeiras 24 h (três temperaturas foram usadas: 50, 65 e 80°C), e da idade das amostras (1, 7, 28, 91 e 180 dias) nas características mecânicas e microestruturais das amostras álcali-ativadas.

Para as amostras preparadas com ativador na forma isolada, as argamassas com relação molar N/S 0,40, curadas à 80°C/24 h, foram as que atingiram as resistências à compressão mais elevadas, independente do tipo de CV. Por outro lado, o uso combinado de solução ativadora à base de NaOH + Ca(OH)₂ deve ser utilizado de forma cautelosa. Apesar das amostras C/S 0,15 e C/S 0,25 terem atingido os valores de resistência à compressão mais elevados de todas as combinações estudadas nesse trabalho na idades de 1 e 7 dias, a partir da idade de 28 dias foi verificado decréscimo na resistência, prolongando-se em idades posteriores. Tal decréscimo não foi verificado para as amostras C/S 0,05. Isto significa que o comportamento instável observado pode estar relacionado com a concentração do Ca(OH)₂ na solução ativadora combinada.

O uso combinado de MEV/EDS, DRX e IV não foi suficiente para entender esse mecanismo deletério nem identificar possíveis compostos expansivos, havendo a necessidade de serem utilizadas outras ferramentas, como por exemplo, a ressonância magnética nuclear acomplada com ângulo mágico de spin (RMN-MAS).

Portanto, aglomerantes à base de cinzas volantes ativadas com solução de NaOH apresentaram bom desempenho mecânico, atingindo resistências da ordem de 16 MPa e 24 MPa nas idades de 1 e 7 dias. Isso mostra que esse material apresenta potencialidade técnica como um importante substituto do cimento Portland, sobretudo em indústrias de artefatos de concreto pré-fabricados.

1 INTRODUÇÃO

A álcali-ativação é uma tecnologia que abre novos caminhos para o aproveitamento mais amplo de diversos subprodutos já tradicionalmente utilizados como adições minerais para o cimento, como por exemplo, as escórias granuladas de alto-fornos (EGAF), provenientes das usinas siderúrgicas que utilizam o alto-forno para a produção do ferro-gusa, e as cinzas volantes (CV), provenientes das termelétricas que utilizam o carvão mineral como combustível.

As EGAF e as CV básicas (com alto teor de cálcio) possuem propriedades cimentantes, enquanto que as CV ácidas (com baixo teor de cálcio) possuem propriedades pozolânicas¹. Por essas características são subprodutos valorizados pelas indústrias cimenteiras e concreteiras.

A produção de EGAF e de CV é totalmente absorvida pelas indústrias ligadas à construção civil apenas quando aquelas siderúrgicas e termelétricas apresentam localização estratégica, por causa do transporte. Para aquelas que se encontram afastadas dos centros produtores de cimentos e concretos, as EGAF e as CV voltam à condição de resíduos. Isso acarreta custos de disposição para as indústrias geradoras e poluição ambiental.

Atualmente, as adições minerais são comumente empregadas no cimento Portland. Há 5 tipos de cimentos Portland normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme exposto na tabela 1.

Tabela 1 Tipos de cimentos Portland normalizados pela ABNT

Cimento	Sigla	Classe (MPa)	Composição			
			Clínquer + Sulfato de cálcio	Escória de alto-forno	Material Pozolânico	Material Carbonático
Comum ⁽¹⁾	CP I	25- 32- 40	100		0	
	CP I S		99-95		1-5	
Composto ⁽²⁾	CP II E		94-56	6-34	-	0-10
	CP II Z		94-76	-	6-14	0-10

¹ Pozolana é definida como um material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio a **temperaturas ambientes** para formar compostos com propriedades cimentantes (MEHTA e MONTEIRO, 1994)

	CP II F		94-90	-	-	6-10
Alto-Forno ⁽³⁾	CP III		65-25	35-70	-	0-5
Pozolânico ⁽⁴⁾	CP IV	25- 32	85-45	-	15-50	0-5
ARI ⁽⁵⁾	CP V		100-95	-	-	0-5

1) NBR 5732 (ABNT, 1991) ; 2) NBR 11578 (ABNT, 1991); 3) NBR 5735 (ABNT, 1991); 4) NBR 5736 (ABNT, 1991); 5) NBR 5733 (ABNT, 1991)

Com exceção do cimento CP I², todos os outros apresentam adições. As indústrias cimenteiras e concreteiras se beneficiam economicamente com essas adições uma vez que o cimento (de maior valor agregado) é parcialmente substituído por um material de menor valor.

Por outro lado, a utilização das adições minerais traz benefícios importantes sob os pontos de vista tecnológico e ambiental, em se tratando da tecnologia de argamassas e concretos e em preservação do meio ambiente, respectivamente.

Sob o ponto de vista tecnológico, a pasta de cimento contendo adições minerais normalmente apresenta, para um mesmo desempenho mecânico, maior durabilidade do que uma pasta de cimento isenta de adições. Para que isso seja compreendido, no parágrafo a seguir segue uma breve explanação dos produtos obtidos da reação de hidratação do cimento e a reação pozolânica.

- ❖ os principais produtos de reação de hidratação do cimento são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o aluminato de cálcio hidratado ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os dois primeiros são os responsáveis pelas propriedades físicas e mecânicas da matriz, além de promover estabilidade dimensional. O último, que é subproduto da reação de hidratação dos silicatos do clínquer, contribui para que o pH da matriz permaneça entre 12,5 e 13,5. Como muitas das adições minerais contém sílica reativa, essa reage quimicamente com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando uma quantidade extra de C-S-H (reação pozolânica), além de promover a formação de C-S-H com relação Si/Ca mais elevada. Esse acréscimo de C-S-H em uma matriz contendo adições contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e para a maior

² A comercialização do cimento CP I não é mais usual. Ou seja, é muito difícil se obter cimento puro no mercado consumidor.

estabilidade química, quando comparada com uma matriz sem adições minerais.

Sob o aspecto ambiental, poderiam ser citados 4 benefícios da substituição parcial do cimento Portland pelas adições minerais: (i) resíduos, antes dispostos em aterros, foram elevados à categoria de subprodutos das indústrias geradoras; (ii) redução da extração de reservas naturais de argilas e calcários (matérias-primas para a fabricação do cimento); (iii) economia energética, pois temperaturas da ordem de 1450 a 1550°C são necessárias para fundir parcialmente as matérias-primas e obter o clínquer. Segundo Fernández-Jiménez *et al.* (2004), a indústria do cimento Portland ocupa a 3ª posição no consumo energético industrial (depois da produção de aço e alumínio). Aproximadamente 4 GJ de energia são necessários para manufaturar 1 tonelada de cimento; (iv) redução das emissões de poluentes gasosos para a atmosfera, como o CO₂, decorrente da descarbonatação do calcário no forno rotativo e da queima do combustível fóssil. O NO_x e o CH₄ são também emitidos, mas em quantidades relativamente menores. Sabe-se que para cada tonelada de cimento Portland fabricada é gerada aproximadamente a mesma quantidade de CO₂, o que contribui para elevar o efeito estufa. Segundo a International Energy Authority, citado por Fernández-Jiménez *et al.* (2004), entre 6% a 7% do total de emissões de CO₂ no mundo são provenientes da indústria cimenteira. Se essa indústria continuar a manter o mesmo nível de crescimento mostrado nos últimos anos, estima-se que ela emita para a atmosfera, até o ano de 2025, aproximadamente 3,5 bilhões toneladas/ano de CO₂.

A reação que ilustra a reação de descarbonatação do calcário no forno durante a fabricação do cimento é apresentada na equação 1 (ROY, 1999; PUERTAS *et al.* (2003).



Embora o processo de clínquerização gere quantidades elevadas de CO₂, muitos avanços tecnológicos e ambientais foram alcançados desde a primeira patente do Portland, registrada por Aspdin em 1824.

O uso generalizado do cimento Portland em construções e estruturas revelou que quando em contato com determinados compostos, sob certas condições ambientais,

produzem fases expansivas que comprometem as propriedades mecânicas do concreto ou da argamassa. Como exemplos, citam-se as reações álcali-agregado (RAA) e o ataque por sulfatos.

As limitações que o cimento Portland apresenta, somada ao crescente aumento do volume de produção de EGAF ácidas e CV gerado pelas usinas, encorajam os pesquisadores a buscarem novas formas de utilização desses subprodutos com o uso de tecnologias alternativas, como por exemplo, a álcali-ativação.

Nessa tecnologia são obtidos aglomerantes especiais isentos de clínquer, a partir de aluminossilicatos como EGAF ácidas, ou CV, ou metacaulim (MK), ativados em separado ou combinados entre si, quando submetidos a um ambiente fortemente alcalino. Esse ambiente é conseguido utilizando-se soluções de NaOH, KOH, Na₂SiO₃ ou Ca(OH)₂ para citar as mais comuns mostradas nas literaturas nacional e internacional – denominadas soluções ativadoras, ou ativadores alcalinos.

O Rio Grande do Sul (RS) possui 89% das reservas de carvão mineral do Brasil, totalizando 28,8 bilhões de toneladas. Para se ter idéia da potencialidade desse mineral, estimativas realizadas mostram que as reservas de carvão existentes são suficientes para geração de energia para mais de um século de operações (Vieira, 2005). Entretanto, para um potencial dessa natureza é importante lembrar que a queima do carvão mineral tem como conseqüência a geração de resíduos, entre eles cinzas leves e cinzas pesadas, que deverão ter cuidados especiais por se tratar de materiais que causam poluição ambiental. O carvão na Região Sul é sub-betuminoso com poder calorífico variando entre 3200 a 2600 kcal/kg, teor de cinzas é de 52,2 a 59,0% e umidade até 17% (CGTEE, 2006).

Para que seja estabelecida uma relação entre as características do carvão extraído no RS e o seu grau de aproveitamento, é mostrado o esquema ilustrativo abaixo (CGTEE, 2006):

1 kg de carvão = 500 gramas de cinzas + 1 kWh de energia elétrica

1 kWh de energia elétrica = 1 lâmpada de 100 W por 10 h

Dos 500 g de cinzas geradas a partir de 1kg de carvão, 400 g equivalem a cinza leve (volante) e 100 g, a cinza pesada (CGTEE, 2006).

Segundo Zwonok et al. (1996)³, citado por Rohde (2006), considerando apenas as termelétricas localizadas no RS, aproximadamente 1,1 milhão de toneladas de CV foram geradas no ano de 1996. Entretanto, desse total somente 337.000 t foram comercializadas ($\approx 31\%$). Em 2006, considerando-se a capacidade máxima de produção de cinzas volantes por ano nas usinas do RS, pode-se chegar ao valor de 2 milhões de toneladas (Rohde, 2006). Esse número será elevado nos próximos anos, pois após um período de mais de 20 anos sem investimentos no setor termelétrico à carvão mineral, o ano de 2005 foi marcado pela retomada de projetos nessa área. A contratação da energia gerada pelas usinas Candiota III e Jacuí I, confirmada no leilão de energia nova, realizado no dia 16 de dezembro de 2005 no Rio de Janeiro, evidencia essa retomada de investimentos no setor (Andres, 2005). Nesse sentido, no dia 5 de junho de 2006, foi realizado acordo entre os governos do Brasil e da China, no qual esse país realizará investimentos da ordem de R\$ 1 bilhão na fase C da usina de Candiota. Para se ter uma idéia da potencialidade desse investimento, apenas levando em consideração a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), a extração do carvão mineral será elevada dos atuais 1,6 milhão de toneladas/ano para 4,2 milhões de toneladas/ano (CRM, 2006).

Na tentativa de utilizar as cinzas volantes excedentes das termelétricas de maneira mais nobre do que o simples descarte no meio ambiente, esse trabalho avaliou o uso da tecnologia de álcali-ativação para a obtenção de aglomerantes a partir de duas cinzas volantes geradas em usinas termelétricas da Região Sul do Brasil.

1.1 Objetivos da pesquisa

Este trabalho tem como principal objetivo obter aglomerantes especiais a partir de cinzas volantes álcali-ativadas.

Como objetivos específicos, citam-se:

³ ZWONOK, O.; SILVA, N. I. W.; CHIES, F.; SILVA.. Identificação dos usos possíveis para as cinzas carboníferas de termelétricas brasileiras. Porto Alegre: CIENTEC, 1996. Paginação irregular. Relatório Final para a ELETROBRÁS “Estratégias de comercialização de cinzas de carvão mineral” – Contrato ECE-816/96.

- Entender os fenômenos relacionados à álcali-ativação e o desenvolvimento da resistência mecânica nas amostras, ao longo do tempo;
- avaliar a influência das relações molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (N/S) e CaO/SiO_2 (C/S) nas propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas e pastas à base de cinzas volantes álcali-ativadas;
- determinar o ativador alcalino (ou ativadores) e sua concentração (ou concentrações) que promovam ao produto final desempenho mecânico e estabilidade satisfatórios para a engenharia civil;
- avaliar a influência da temperatura de cura (primeiras 24 h após a moldagem) nas propriedades mecânicas finais das amostras, monitoradas até a idade de 180 dias.

1.2 Estrutura da pesquisa

A apresentação deste trabalho está dividida em cinco capítulos. Uma breve introdução, com abordagem de questões relativas à justificativa e importância da pesquisa, seus objetivos, bem como as limitações da pesquisa, estão descritos no Capítulo 1.

O segundo capítulo apresenta o estado-da-arte da tecnologia de álcali-ativação e sua evolução ao longo do tempo, mostrando um breve histórico dessa evolução, as diferentes nomenclaturas propostas por autores para os produtos álcali-ativados, os principais fatores que influenciam nas características finais desses produtos. São também apontadas as principais diferenças entre as zeólitas, os polissialatos e os cimentos polissialatos, que apesar de serem obtidos por álcali-ativação, possuem propriedades bastante distintas. Por fim, é mostrado o processo de álcali-ativação das cinzas volantes, tema do presente trabalho, desde o início da cadeia de produção (como são geradas), suas características físico-químicas, até a aplicação como aditivo mineral para a obtenção de material aglomerante, a partir da álcali-ativação dessas cinzas volantes.

O terceiro capítulo descreve o programa experimental da pesquisa. Nesse capítulo apresentam-se os materiais utilizados, os métodos e resultados para sua caracterização, a metodologia adotada para a álcali-ativação das cinzas volantes, os ensaios realizados para a caracterização mecânica das argamassas e as ferramentas utilizadas para a caracterização morfológica e microestrutural das pastas álcali-ativadas.

No quarto capítulo encontram-se a análise e discussão dos resultados dos ensaios de resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas, assim como das caracterizações morfológicas e microestrutural das pastas álcali-ativadas, em distintas idades.

No quinto capítulo são feitas as conclusões finais sobre o trabalho e apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.3 Limitações da pesquisa

Esta pesquisa limitou-se à álcali-ativação de duas cinzas volantes provenientes de duas termelétricas localizadas na Região Sul do Brasil. Essas cinzas se diferenciam, sobretudo, pela composição química.

Outra limitação foi em relação aos ativadores alcalinos. Foram adotados apenas dois: o NaOH e o Ca(OH)₂. Seu uso foi na forma isolada (NaOH) e na forma combinada (NaOH + Ca(OH)₂). Isso possibilitou, para o primeiro caso, o estudo da influência da relação molar Na₂O/SiO₂ (N/S) nas propriedades mecânicas das argamassas álcali-ativadas (resistência à compressão) e nas características morfológicas e microestruturais das pastas álcali-ativadas, em idades distintas. Sob os mesmos aspectos foram avaliadas as argamassas e pastas preparadas com ativadores combinados, estudando-se a influência da relação molar CaO/SiO₂ (C/S) naquelas características e propriedades.

O período de cura das argamassas e pastas álcali-ativadas foi outro fator mantido constante nessa pesquisa. Em todas as três etapas do trabalho, foi adotado o tempo de cura de 24 h. Na primeira etapa do trabalho, foram estudadas três temperaturas de cura (50°C, 65°C e 80°C), e nas etapas seguintes, apenas a temperatura de 80°C.

A resistência à compressão foi determinada nas idades de 1, 7, 28, 91 e 180 dias para as amostras preparadas nas Etapas 1 e 2. Para as amostras da terceira etapa, nas mesmas idades foram mantidas, com exceção da idade de 180 dias. A caracterização morfológica e microestrutural foi realizada nas duas etapas iniciais, sendo que as pastas foram caracterizadas nas idades de 1, 28 e 180 dias. Para as pastas preparadas na terceira etapa a caracterização morfológica e microestrutural foi realizada nas idades de 1, 28 e 91 dias.

2 ÁLICALI-ATIVACÃO

O presente capítulo avalia os principais aspectos referentes à álcali-ativação, mostrando um histórico dos principais trabalhos de pesquisa relacionados à obtenção de aglomerantes álcali-ativados, as diversas nomenclaturas adotadas na literatura para esses aglomerantes, as variáveis que influenciam nas suas características finais, assim como a apresentação de modelos referentes à microestrutura de alguns destes aglomerantes álcali-ativados.

2.1 Histórico

Na tabela 2 é mostrado um histórico da álcali-ativação com o objetivo de materiais para a construção civil, a partir de 1939.

Tabela 2 Histórico bibliográfico de cimentos alcalinos ou cimentos álcali-ativados e de aglomerantes álcali-ativados

Autor (es)	ano	Assunto
Feret	1939	Escórias utilizadas em cimentos
Purdon	1940	A ação dos álcalis nas escórias de alto-forno
Glukhovsky	1959	Teoria básica e desenvolvimento dos cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeira denominação “cimentos alcalinos” em decorrência de substâncias naturais utilizadas como componentes
Davidovits	1978	Denominação “Geopolímero” — ênfase na polimerização
Malinowski	1979	Características dos aquedutos antigos
Forss	1983	Cimento F (escória – álcali)
Langton and Roy	1984	Características dos materiais de construções antigas (Roma, Grécia, Cíprica)
Davidovits et al	1985	Patente intitulada “Pyrament”
Krivenko	1986	Tese - $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Ativação de escória mellilita sintética
Malek <i>et al.</i>	1986	Cimento à base de escória-resíduos em forma radioativa de baixo nível
Davidovits	1987	Comparação entre concretos antigos e modernos
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Kaushal <i>et al.</i>	1989	Cura adiabática em misturas alcalinas contendo resíduos nucleares, incluindo a formação das zeólitas
Roy e Langton	1989	Analogia dos concretos antigos
Majumdar <i>et al.</i>	1989	$C_{12}A_7$ – ativação da escória
Talling et al.	1989	Escórias álcali-ativadas
Wu <i>et al.</i>	1990	Ativação dos cimentos de escórias
Roy <i>et al.</i>	1991	Cimentos álcali-ativados de pega rápida
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos álcali-ativados
Palomo e Glasser	1992	CBC com metacaulim
Roy e Malek	1993	Cimentos de escórias
Glukhovsky	1994	Concretos antigos, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
John, V.M.	1995	Tese – Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio

Wang et al.	1985	Morfologia de escórias e escória álcali-ativadas
Barbosa	1999	Tese – Síntese e caracterização de polissialatos
Silva	2000	Tese – Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada
Teixeira-Pinto	2004	Tese – Ativação do metacaulim para obtenção de betão ativado
Lima	2004	Dissertação – Estudo microestrutural cimento Na, Ca, K -PSS

Fonte: Adaptado de Roy (1999)

Féret (1939), citado por John (1995), mostra que os cimentos compostos de EGAF/clínquer Portland vinham tomando de maneira crescente o mercado de cimentos compostos de cal/EGAF, uma vez que os primeiros apresentavam maior resistência química e mecânica do que os segundos. Na época, era prática corrente a adição de carbonato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio ou sulfato de cálcio para acelerar o ganho de resistência dos cimentos compostos de cal/EGAF. Purdon (1940) complementa que apesar das EGAF serem consideradas como materiais com propriedades cimentantes, as reações necessárias para a obtenção de produtos com boas características mecânicas eram (e são) extremamente lentas, o que inviabilizava (e inviabiliza) seu uso individualmente.

Isso levou Purdon (1940) a estudar o NaOH como um possível ativador de EGAF. Ele verificou que argamassas (1:3) à base de EGAF ativadas com soluções de NaOH contendo de 5,5% a 7,5% atingiram maiores resistências iniciais (1 dia 27 MPa) e finais (5 anos 72 MPa) em relação às argamassas à base de cimento Portland comum - 6,83 MPa e 70 MPa, respectivamente. É interessante referenciar que a composição química da EGAF utilizada para o preparo dessas argamassas apresentava teores de 41% de CaO, 30% SiO₂ e 20,5% Al₂O₃, para citar os principais. Além dessas argamassas álcali-ativadas, outras argamassas foram moldadas contendo escórias provenientes de outras usinas. Resistências mecânicas foram determinadas até a idade de 5 anos. Independente das amostras ensaiadas, em nenhuma delas foi verificado declínio da resistência à compressão.

Uma revisão mais detalhada do uso da tecnologia de álcali-ativação das EGAF pode ser encontrada no trabalho de John (1995).

Como os trabalhos de Féret (1939) e os de Purdon (1940) tiveram abrangência internacional, estes são considerados pioneiros no estudo de álcali-ativação das EGAF. É importante salientar que o produto final resultante da ativação é constituído, sobretudo, por estruturas a base de silicatos de cálcio.

Entretanto, foi a partir de 1957, em Kiev - Ucrânia, antiga União Soviética, que o Professor Victor Glukhosvky iniciou estudos sobre álcali-ativação com o objetivo de obter

aglomerantes especiais a partir de materiais contendo baixos teores de cálcio e elevados teores de silício (Si) e alumínio (Al), distintos daqueles até então estudados, as EGAF. Os aluminossilicatos submetidos a soluções contendo compostos dos metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) – os elementos do primeiro grupo da tabela periódica - exibiam propriedades ligantes hidráulicas similares às aquelas apresentadas quando do uso de compostos de metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba) – elementos do segundo grupo (KRIVENKO, 2002a). Em 1959 Glukhovsky publica seu primeiro trabalho com esse material⁴.

Krivenko (2002^a) comenta que a teoria proposta por Glukhovsky foi baseada em dados geológicos a partir de compostos aluminossilicatos sódico-potássico-cálcicos, esses presentes na crosta terrestre, e que são conhecidos por terem alta estabilidade química e resistência a agentes atmosféricos.

Foi a partir dessa teoria, baseada na formação das rochas, que esse novo material foi denominado solo cimento por Glukhovsky, em 1957.

Apesar desse ano ser um marco nos estudos de álcali-ativação em aluminossilicatos para a obtenção de aglomerantes, acredita-se que diversas obras de civilizações antigas tenham sido construídas a partir dessa tecnologia, esquecida com o passar do tempo e retomada no século XX. Exemplos desses estudos foram apresentados por Davidovits (1987), Davidovits *et al.* (1981), Demortier (1999), Davidovits *et al.* (1999). Nesse último trabalho, com o auxílio de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico (RMN-MAS) do núcleo de ²⁹Si, foi identificado no espectro o acoplamento químico a -86 ppm, em amostras de cimentos Romanos antigos. Para os autores, esse resultado sugere que o endurecimento das amostras não foi simplesmente provocado por carbonatação da cal, como geralmente é sugerido pelos arqueologistas, mas antes seria resultado da reação química entre a cal e aluminossilicatos, esses provenientes de argilas calcinadas e tufo vulcânicos. Essa reação produziu estruturas à base de ligações Si-O-Al com maior incidência de acoplamento químico a -86 ppm, sugerindo estruturas dos tipos Si(Q₃)⁵ e Si(Q₄). Para os autores, essa reação seria do tipo geopolimérica. Os autores ainda explicam que a cal quimicamente não reagida recarbonatou levemente com o tempo formando

⁴ GLUKHOVSKY, V. D. Soil Silicatos. Grosstroyizdat URSS, Kiev, 1959, 127 p. (*in Russian*)

⁵ O grau de polimerização dos tetraedros de SiO₄ é representado pelo Q_n (n = 0, 1, 2, 3), distinção pode ser feita entre cadeias ramificadas de silicatos (Q₃) e silicatos formando a estrutura tri-dimensional (Q₄).

calcita, o que explicaria o porquê das matrizes das argamassas de cimentos antigos apresentarem o carbonato de cálcio associado a polissialatos

Corroborando com a teoria acima, Langton and Roy⁶ e Roy e Langton⁷, citado Roy (1999), detectaram analcima⁸ em argamassas e concretos à base de cimento pozolânico romano. A presença de zeólitas em diferentes cimentos antigos sugere que elas sejam uma fase final estável de um processo de longo prazo da conversão de fases amorfas para zeolíticas em zeólitas semi-cristalinas, predizendo uma elevada durabilidade para os cimentos de composição similar.

2.2 Nomenclaturas e principais fatores que influenciam nas características finais dos produtos álcali-ativados

Desde que foi verificado que os metais alcalinos proporcionavam modificações na estrutura das ligações de matérias-primas potenciais para a obtenção de um aglomerante, diversas nomenclaturas têm sido apresentadas na literatura internacional.

Krivenko (2002) resume algumas nomenclaturas desde o início dos estudos de álcali-ativação: Solo-cimento (GLUKHOVSKI, 1957); Geopolímeros (DAVIDOVITS, 1981); Cimentos Álcali-ativados (NARANG *et al.*, 1983); Cimento F (FORSS, 1983); Cimentos Geopoliméricos (DAVIDOVITS *et al.* 1995); Cimentos Alcalinos (KRIVENKO *et al.*, 1991); Geocimentos (CHANGGO, 1991). Existem também cimentos comerciais, patenteados por Davidovits, como o Pyrament⁹, Geopolymite¹⁰, entre outros.

De forma geral, todos esses aglomerantes são obtidos a partir de um ambiente alcalino, havendo ou não presença de clínquer. Entretanto, diferenciam-se nas matérias-

⁶ C.A. Langton, D.M. Roy. Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials, in: G. McVay (Ed.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Volume 26, North Holland, New York, 1984, pp. 543-549

⁷ D.M. Roy, C.A. Langton,. Studies of Ancient Concrete as Analogs of Cementitious Sealing Materials for a Repository in Tuff, LA-11527-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, March, 1989

⁸ Alumossilicato sódico hidratado do grupo das zeólitas ($AlSi_2O_6Na \cdot H_2O$)

⁹ United State Patent 4.509.985 – Pyrament, marca registrada da Lone Star Industries Inc., dos Estados Unidos.

¹⁰ Geopolymite, marca registrada da Cordi-Geopolymère SA, França.

primas, tipos e concentrações de ativadores, cinéticas das reações, reações químicas e principalmente no arranjo estrutural das cadeias que formam a matriz.

Assim, conforme Fernández-Jiménez *et al.* (2004), o estudo da álcali-ativação poderia ser dividido em 2 principais casos:

- (i) ativação da EGAF ácidas, principalmente, que apesar de pesquisada e utilizada há bastante tempo, ainda existem algumas controvérsias a respeito da natureza dos produtos de reação;
- (ii) ativação de certas argilas calcinadas (principalmente o metacaulim) e de cinzas volantes (CV). Esse caso, por ser bem mais recente, quando comparado ao primeiro, tem ganhado destaque na literatura nos últimos 15 anos.

Palomo *et al.* (1999) mostraram que as duas principais diferenças caracterizadas por ambos os casos de álcali-ativação seriam:

- i) Composição do material a ser ativado. Essencialmente, Si e Ca no primeiro caso, enquanto Si e Al dominantes no segundo;
- ii) concentração do ativador: baixo ou moderado para o primeiro caso e alto para o segundo.

No presente trabalho se dará enfoque ao segundo caso, dando ênfase ao estudo da álcali-ativação de cinzas volantes.

Palomo *et al.* (1999) comentam que a álcali-ativação, muitas vezes dita geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfos e/ou metaestáveis) para um compósito bem compactado e cimentante. Van Jaarsveld *et al.* (1997) complementam que para ocorrer a polimerização é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar¹¹ a superfície das partículas das matérias-primas. Este meio pode ser conseguido através do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras. Segundo Roy (1999), outra característica dos ativadores alcalinos é que estimulam as propriedades hidráulicas latentes

dos materiais utilizados no processo. Além disso, a concentração de sílica dissolvida pode ser controladamente aumentada pela adição de silicatos solúveis.

A reação de superfície evidencia ser a responsável em ligar as partículas das matérias-primas, assim como imobilizar alguns metais tóxicos que nelas possam estar presentes, caso seja com objetivo de imobilização dos mesmos. Portanto, a eventual resistência desenvolvida dependerá fortemente da extensão dos produtos dessa reação (VAN JAARVELD *et al.*,1997).

Para Kruger (1990)¹², citado por Van Jaarsveld *et al.* (1997), a reação de superfície nas partículas das matérias-primas, assim como seu envolvimento total na síntese das reações, dependerá de 4 fatores principais: (1) sua mineralogia; (2) quantidade de sílica e alumina; (3) finura ou área superficial reativa e (4) morfologia. Xu *et al.* (1999) chamam a atenção para o fato de que a inter-relação entre reatividade e mineralogia dos minerais individuais é extremamente complexa.

Corroborando, Puertas *et al.* (2003) mostram que no processo de álcali-ativação de CV é muito importante conhecer a percentagem da “sílica reativa” e a sua distribuição granulométrica: a primeira é a fração da CV que reage com a alumina e os álcalis dando lugar ao material cimentante; a segunda é a característica física que mais afeta a reatividade da cinza. Nesse caso, a finura irá depender fundamentalmente do grau de pulverização do carvão, do processo térmico utilizado na usina e do tipo de filtro instalado no sistema de exaustão.

Aliado a esses fatores, Palomo *et al.* (2003) comentam que a ativação da CV ocorre como uma consequência da interação do ativador presente na água da mistura e aluminossilicatos vítreos presentes na CV. O principal produto de reação obtido a partir da ativação da CV foi um gel aluminossilicato amorfo, de estrutura 3D de curta distância, denominado “precursor zeolítico”. Adicionalmente, pequenas quantidades de tipos de zeólitas como hidrossodalita¹³ e herchelita também foram detectadas com DRX na matriz cimentante. Essa presença é provavelmente indicativa de que cristais zeolíticos podem ser fases termodinamicamente estáveis em direção a qual o sistema evoluiria com o tempo.

11 Hidrolisar é decompor uma molécula pela ação da água

12 KRUGER, R. ^a The chemistry of fly ash the pozzolanic reaction, *ChemSA*, 301-303 (Nov. 1990).

¹³ A hidrossodalita ($\text{Si}_2\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_4, 2\text{Na}$) é o equivalente sintético do mineral sodalita original ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_3, \text{NaCl}$)

Os polissialatos (ou geopolímeros) podem ser mais bem compreendidos como equivalentes amorfos de certas zeólitas sintéticas¹⁴, e poderiam ter geralmente mais ou menos a mesma composição química, embora a distintiva estrutura zeolítica é ausente estando amorfa para os raios X. A equivalência apresentada está relacionada à formação dos polissialatos, na qual segue em grande parte o caminho para a formação de muitas zeólitas, como mostrados nos 3 passos principais: (1) dissolução com a formação de um precursor móvel devido à ação complexa dos íons hidroxila; (2) orientação parcial do precursor “móvel” assim como a parcial reestruturação interna dos polissilicatos alcalinos e (3) reprecipitação em que o sistema estará completamente endurecido para formar uma estrutura polimérica inorgânica. Assim, um polissialato amorfo a semi-cristalino é formado pela copolimerização de amostras alumino-silicatos, provenientes da dissolução do Si e do Al contidos nas matérias-primas, submetidas a um ambiente fortemente alcalino, decorrente da presença de metais alcalinos solúveis (VAN JAARVELD *et al.*, 1997; VAN JAARVELD *et al.*, 2002).

Portanto, o processo de ativação quando orientado para a produção de materiais aglomerantes poderá ser considerado como um processo de “síntese de zeólitas” no qual o último estágio (estágio de cristalização) só seria atingido com cura hidrotérmica em autoclave. Isso está relacionado às velocidades de reações para a formação cristalina dos produtos finais. Nas zeólitas as velocidades são menores, havendo tempo suficiente dos cristais organizarem-se e cristalizarem-se completamente. Ao contrário para os polissialatos, em que as reações são rápidas e não há tempo dos cristais se organizarem, resultando em uma estrutura amorfa ou semi-cristalina, dependendo das exatas condições de reação (VAN JAARVELD *et al.*, 1997; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004a).

Nesse processo, Palomo *et al.* (1999) comentam que a seleção do ativador é a parte essencial no desenvolvimento das reações de polimerização. Os autores mostram que o desenvolvimento da resistência mecânica foi mais rápido nas amostras ativadas com soluções alcalinas combinando hidróxidos (K ou Na) com silicatos solúveis (63,0 MPa), do que nas amostras ativadas apenas com hidróxidos (54,5 MPa), na idade de 1 dia, mantida a

¹⁴ Zeolitas são aluminossilicatos cristalinos, que apresentam poros de dimensões moleculares, com grandes aplicações na catalise heterogênea e em processos de separação de misturas. Existem duas formas de sintetizar as zeólitas que são: método hidrotérmico convencional em estufa e método de aquecimento usando radiação por microondas.

temperatura de 85°C até o momento do ensaio. Por outro lado, a concentração do ativador também influenciou nas características do produto final, pois um excesso de concentração de OH⁻ no sistema diminuiu a resistência do cimento alcalino. Esse excesso de hidroxila pode modificar a estrutura da matriz ativada, causando redução nas suas resistências.

Somado a isso, Xie *et al.* (2001) complementam que o efeito do ativador dependerá significativamente da natureza físico-química da matéria-prima a ser utilizada no processo. Além disso, Van Jaarsveld *et al.* (2002) mostram que a inter-relação entre a mineralogia e a reatividade individual dos minerais é extremamente complexa, e que novas pesquisas nesse sentido fazem-se necessárias. É razoável assumir que o tipo e a natureza da matéria-prima usada irão afetar diretamente as propriedades físicas e químicas do geopolímero.

Outras variáveis que governam a estrutura polimérica final dos produtos álcali-ativados são as relações molares SiO₂:Al₂O₃ (S:A) e M₂O:SiO₂ (M:S) adotadas para os reagentes e as matérias-primas (onde M é o cátion metálico alcalino utilizado para ativação) (DAVIDOVITS *et al.*, 1994c).

Van Jaarsveld *et al.* (2003) lembram que existem outros parâmetros que afetam a estrutura e as propriedades físicas dos materiais álcali-ativados, incluindo: quantidade de água, histórico térmico da matéria-prima, tamanho das partículas e grau de cristalinidade ou amorficidade. Os autores ainda incluem em suas observações que a quantidade de cálcio da CV e a relação água/CV são variáveis importantes que afetam enormemente a resistência à compressão final das amostras.

Como técnicas sugeridas por Xu *et al.* (2002) para analisar os produtos gerados a partir da polimerização das estruturas originais das matérias-primas, citam-se as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) acopladas com sonda de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), a difração de Raios X (DRX) e a ressonância magnética nuclear no estado sólido, com rotação do ângulo mágico (RMN-MAS), do inglês *nuclear magnetic resonance with magic angle spinning* (NMR-MAS), dos núcleos de ²⁷Al e de ²⁹Si. Essa última ferramenta é importante por promover discernimento da natureza das ligações químicas e da configuração espacial de coordenação dos tetraedros SiO₄ e AlO₄, pois a matriz resultante da álcali-ativação é amorfa para semi-cristalina. Corroborando, Van Jaarsveld *et al.* (1999a) mostraram que muitas partículas de CV são

apenas parcialmente dissolvidas e que, portanto, um grau de cristalinidade é mantido no produto final.

Outra importante técnica de auxílio para analisar as amostras álcali-ativadas é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR). Barbosa (1999) mostra que as ferramentas de espectroscopia podem ser utilizadas preferencialmente para determinar as propriedades estruturais locais, tais como os números de coordenação, os sítios simétricos, variações locais, imperfeições e impurezas. Somado a isso, podem prover informações sobre a natureza das ligações químicas entre os átomos constituintes da rede e as propriedades estruturais da superfície, e interações que não participem da formação da rede estrutural.

Em síntese, no processo de polimerização ocorrem reações exotérmicas de dissolução, durante as quais acontecem desarranjos das ligações covalentes de Si-O-Si e de Al-O-Al, em que íons (silício e alumínio) passam para uma solução. Os produtos gerados, decorrentes da destruição estrutural da matéria-prima, começam a acumular por um período de tempo (período de indução) em que o calor liberado é mínimo. Finalmente, há uma condensação da estrutura (passo fortemente exotérmico) que envolve o aparecimento de um material cimentante com uma estrutura mal ordenada, porém com alta resistência mecânica (PALOMO *et al.*, 1999).

Portanto, de uma forma geral, a obtenção dos polissialatos dependerá da (s) matéria(s)-prima(s) utilizada(s), da mineralogia, da morfologia, da granulometria, da composição química e do teor de sílica reativa das matérias-primas, do (s) ativador (es) e de sua (s) concentração (ões), assim como do processo de cura adotado às amostras.

2.3 Zeólitas, Polissialatos e cimentos Polissialatos

No item anterior foram apresentados os principais fatores, que interferem nas características finais dos produtos álcali-ativados, para aqueles sistemas em que o objetivo é a consolidação de um material aglomerante.

A seguir serão mostradas algumas particularidades que o processo de álcali-ativação possui, e que nesse sentido, mesmo sendo utilizado o princípio da ativação para a obtenção de produtos álcali-ativados, esses apresentarão características mecânicas e microestruturais completamente distintas. Como produtos finais obtidos do processo de álcali-ativação serão

mostrados as *zeólitas*, *Polissialatos (ou geopolímeros)* e *cimentos Polissialatos (ou cimentos geopoliméricos)*

Diversos incêndios ocorridos na França na década de 70 fizeram com que o governo daquele país incentivasse pesquisas de novos materiais de construção mais resistentes ao fogo. Uma dessas pesquisas foi patenteada por Davidovits em 1976. Nesse trabalho, o autor mostra a fabricação de painéis de madeira revestidos com uma camada de hidrossodalita¹⁵, a partir da álcali-ativação de uma mistura de caulim e areia, sob condições controladas de temperatura e pressão, conforme esquema mostrado na figura 1.

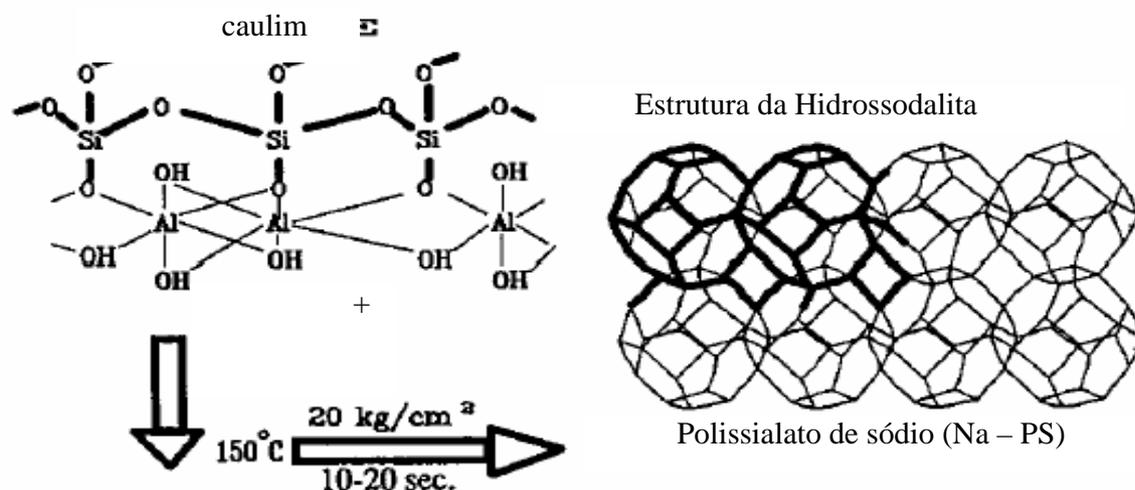


Figura 1 Processo de obtenção de uma hidrossodalita, um *polissialato cristalino* do tipo (Si-O-Al-O)_n, a partir da álcali-ativação do caulim

Policondensação hidrotérmica do polissialato de sódio ou Na-PS

Davidovits (1976)

A figura 1 apresenta o processo de obtenção de hidrossodalita, um *polissialato cristalino* do tipo (Si-O-Al-O)_n, a partir do uso combinado de caulim¹⁶ e solução de NaOH submetidos a condições de temperatura e pressão controladas - 150°C/ 5 – 10 MPa - em um

¹⁵ Hidrossodalita (Si₂O₄.Al₂O₄.2Na)

¹⁶ O caulim é constituído predominantemente por caulinita (Si₂O₅, Al₂(OH)₄)

período de 20 segundos. Nesse caso, o material obtido é um polissialatos de Na, cuja sigla é Na-PS.

Num trabalho anterior, Howell *et al.* (1963) produziram *zeólita tipo A* utilizando caulim calcinado (metacaulim), o que preveniu a formação da hidrossodalita. Os autores comentam que a *zeólita tipo A* apresenta a característica de adsorver molécula menores que 4 ângstrons, diferente dos materiais tipo sodalita que não exibem as características de adsorção da zeólita cristalina do tipo molecular.

Isso prova que mesmo sendo utilizado o processo de álcali-ativação, quando foram utilizadas matérias-primas distintas, os produtos obtidos apresentaram características e finalidades particulares.

Como visto anteriormente, diversas nomenclaturas têm sido apresentadas na literatura para os produtos aglomerantes álcali-ativados. Em especial, o termo **Geopolímero** ganha destaque, sobremaneira nos artigos publicados nos últimos 10 anos, para aqueles aglomerantes obtidos por álcali-ativação de fontes contendo altos teores de Si e Al.

O termo **Geopolímero** foi introduzido por Davidovits em 1981 – Patent FR2512805A1, 830318¹⁷, para representar o produto aglomerante obtido a partir da álcali-ativação do metacaulim (MK). Nesse caso, diferente das reações de hidratação do cimento Portland, o aglomerante foi obtido a partir da polimerização do Si e Al presentes no mineral, a qual o autor relacionou com geoquímica ou geossíntese. Essa é baseada na capacidade dos íons alumínio (em n° de coordenação IV e VI) induzir em mudanças químicas e cristalográficas na estrutura original, gerando ligações cruzadas em polímeros tridimensionais. A geossíntese se manifesta na natureza em grande abundância, onde aproximadamente 55% da crosta terrestre é composta de siloxo-sialatos e sialatos¹⁸, com quartzo e sílica pura em 12% (DAVIDOVITS, 1994 ; Davidovits, 1999).

Assim, os geopolímeros, ou polissialatos, ou polímeros minerais alcalinos são polímeros inorgânicos constituídos por ligações Si-O-Al, de estrutura amorfa a semicristalina, com boas propriedades mecânicas e estabilidade química, obtidos a partir da

¹⁷ Davidovits, J.; Legrand, J. J. Expanded minerals based on potassium poly(sialates) and/or sodium, potassium poly(sialates-siloxo) types. Patent FR2490626A1,8203328, p.7, 1981

¹⁸ Sialato é uma abreviação para silício-oxigênio-alumínio. As cadeias de sialatos consistem de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados alternativamente compartilhando todos os oxigênios. Íons positivos, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg⁺⁺, Ba⁺⁺, NH⁴⁺, H₃O⁺, devem estar presentes nas cavidades das cadeias para balancear a carga negativa do Al na IV coordenação.

álcali-ativação de minerais de origem geológica ou subprodutos ricos em silício (Si) e alumínio (Al), amorfos - como as CV. As ligações covalentes e iônicas geradas por esses elementos estabelecem unidades estruturais em coordenação tetraédrica e irão se combinar e formar cadeias poliméricas. O arranjo dessas cadeias irá depender fundamentalmente das relações Si/Al encontradas no conjunto de matérias-primas. Além disso, a presença de pequenas quantidade de Ca^{2+} contribuirá ainda mais para a manutenção de ligações cruzadas através do alumínio.

Esses materiais constituem uma nova família, que entre outras propriedades interessantes possuem a capacidade de conjugar qualidades específicas dos cimentos, com as características refratárias das cerâmicas tradicionais e com as características de adsorção química que só pertencem às zeólitas (PALOMO *et al.*, 2004).

Roy (1999) comenta que muitos desses materiais são aglomerantes de alto desempenho, incluindo materiais de alta resistência. Alguns deles cruzam as fronteiras do que tem sido definido como materiais cimentícios tradicionais, e o termo cerâmicas ligadas quimicamente (*chemically bonded ceramics*) tem sido usado para classificar estes novos materiais. Cerâmicas quimicamente ligadas são definidas como materiais tipo cerâmicos formados como resultado das reações químicas que ocorrem próximo à temperatura ambiente. Além disso, estes aglomerantes podem ser mais duráveis do que o cimento Portland hidratado.

A equação empírica que caracteriza os polissialatos, em função de seu arranjo estrutural, foi sugerida por Davidovits em 1982 e está escrita a seguir.



Onde “z” é 1, 2, 3; “M” é um cátion monovalente como o sódio (Na^+) ou o potássio (K^+), proveniente do ativador alcalino; “n” é o grau de policondessação; e w tem uma valor próximo a 7. As diferentes nomenclaturas que Davidovits apresentará para os polissialatos estarão relacionadas ao valor de “z”, que na realidade representa a relação atômica Si/Al na estrutura polimérica.

Para “z” = 1, o mineral é chamado polissialato ou PS, e é o polímero K-PS quando “M” é potássio;

Para “z” = 2, o mineral é chamado polisiloxossialato ou PSS. Quando “M” é sódio, tem-se o (sódio)- polisiloxossialato (Na-PSS), ou uma mistura de sódio e potássio, é chamado (sódio, potássio)- polisiloxossialato ((Na,K)-PSS).

Para “z” = 3, o mineral é chamado polidisiloxossialato ou PSDS. Quando “M” é potássio, é chamado (potássio)- polidisiloxossialato (K-PSDS).

Hardjito *et al.* (2005) comentam que o último termo na equação revela que a água é liberada durante a reação química em que ocorre a formação do polissialato. Essa água é expulsa da matriz do polissialato durante a cura e secagem das amostras. Nesse caso, a água não apresenta um papel na reação química para a formação da matriz polissialato. Ela meramente promove a trabalhabilidade para a mistura durante o manejo. Esse comportamento não se assemelha com o que ocorre durante o processo de hidratação do cimento Portland, em que a reação química da água no processo é fundamental para a obtenção dos produtos hidratados. Dias (2001) comenta que a água no cimento polissialato (ou cimento geopolimérico) funciona sobretudo como agente dispersante, bem como meio de condução iônica. A água catalisa a polimerização e posteriormente pode ou não deixar a molécula. Concluída a polimerização, a água capilar e/ou adsorvida pode ser totalmente eliminada por aquecimento sem que haja efeito nocivo ao produto final.

De forma simplificada, os polissialatos se formam em grupos de repetições (monômeros) que se interligam e se organizam em redes poliméricas. Esses grupos podem apresentar as seguintes ligações, conforme figura 2 (DAVIDOVITS, 1991).

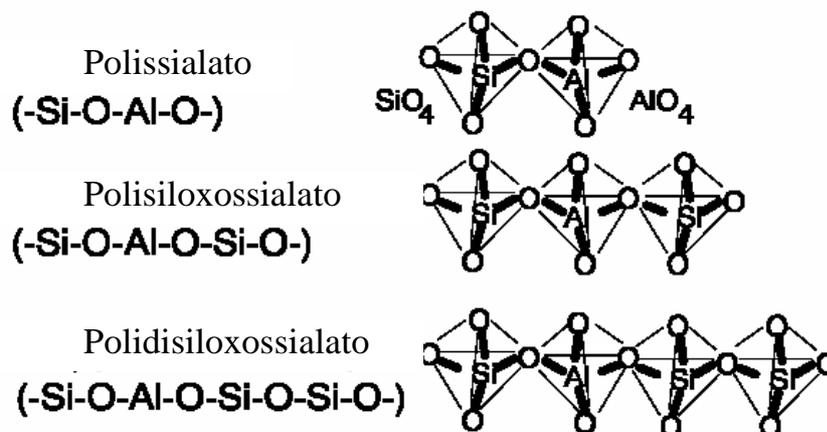


Figura 2 Ilustração molecular das ligações poliméricas (1) polissialato, [-Si-O-Al-O-], (2) polisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-], (3) polidisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]

Fonte: Davidovits (1991)

Davidovits, em 1982, descreve em sua patente a obtenção do polissialato (Na,K)-PSS, na qual classifica o material obtido como um resina geopolimérica, atingindo dureza entre 4 e 6 Mohs.

Esse polissialato foi obtido a partir da álcali-ativação de um óxido alumino-silicato $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$ ¹⁹, apresentando o cátion alumínio em n° de coordenação IV em relação ao oxigênio, ocupando sítios tetraédricos.

O óxido aluminossilicato poderá ser obtido a partir de vários polihidroxi-alumino-silicatos²⁰ $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4)_n$, onde o cátion alumínio está ocupando sítios octaédricos em n° de coordenação VI em relação ao oxigênio octaedral na sexta coordenação. O polihidroxi-alumino-silicato pode ser calcinado e desidroxilado a temperaturas entre 550°C e 700°C.

Dois anos depois, o mesmo autor mostra os procedimentos para a obtenção de um polissialato do tipo K-PS. Nesse caso, as amostras atingiram dureza de 7 Mohs e resistência à compressão de 18 MPa, tendo como condições de cura temperatura de 85°C/1,5 h e secagem na mesma temperatura por mais 2 h (DAVIDOVITS, 1984). Em trabalho mais recente Wei *et al.* (2003) acompanharam as reações de polimerização do MK que resultaram na formação do polissialato K-PS. Esse acompanhamento foi possível com o microscópio eletrônico ambiental²¹.

Como mostrado anteriormente, o processo de obtenção dos polissialatos se assemelha muito ao das zeólitas. Contudo, os primeiros apresentam *características amorfas a semi-cristalinas*, com *boas propriedades mecânicas*; as últimas apresentam *estrutura cristalina*, são porosos e *com baixas propriedades mecânicas* (DAVIDOVITS, 1982).

Os polissialatos são formados por cadeias e anéis poliméricos com Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV em relação ao oxigênio. O fato de o alumínio apresentar a IV coordenação em relação ao oxigênio cria uma carga negativa em desequilíbrio e, portanto, a

¹⁹ Nesse caso, essa matéria-prima é o metacaulim (MK)

²⁰ Nesse caso o polihidroxi-alumino-silicato é o caulim

²¹ do inglês *environmental scanning electron microscope* (ESEM)

presença de cátions metálicos (por exemplo, K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) é essencial para neutralizar esse excesso de carga negativa (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1994a).

Entretanto, Van Jaarsveld *et al.* (1998) questionavam se esses íons apresentavam apenas um papel de cargas ou eram ativamente ligados dentro da matriz. Hoje se sabe que os cátions não constituem a estrutura dos polissialatos, mas apenas encontram-se presentes nas cavidades da estrutura para neutralizar a carga negativa em excesso dos tetraedros AlO_4 (BARBOSA, 1999).

Nos parágrafos anteriores foram apresentados polissialatos na forma de zeólitas e resinas geopoliméricas. Mas foi em 1985 que foi publicado pela primeira vez o processo de obtenção do polissialato do tipo **Cimento Geopolimérico**, patenteado nos Estados Unidos com o nome de PYRAMENT® (Davidovits *et al.* em 1985²²). Esse cimento foi obtido a partir da mistura entre o **Polisiloxossialato** (PSS) e a EGAF. A característica preponderante desse cimento é a obtenção de alta resistência inicial em curto espaço de tempo (resultados tabela 4).

Nesse caso, esse novo ligante é do tipo polisiloxossialato com fórmula empírica $M_n [-(Si-O_2)_z - AlO_2]_n, wH_2O$, onde “z” é 2. A presença de CaO na mistura (proveniente da EGAF) caracteriza esse polisiloxossialato como um cimento.

Assim, a obtenção dos polissialatos, seja na forma de resinas ou de cimentos, e das zeólitas irá depender fundamentalmente das matérias-primas utilizadas, das condições utilizadas no processo (temperatura, pressão, equipamento) e das relações molares das misturas reagentes.

Na tabela 3 são apresentadas as relações óxido-molares das misturas reagentes para a obtenção de polissialatos dos tipos: resina geopolimérica (Na,K)PSS; resina geopolimérica K-PS; cimento geopolimérico; Zeólita S; e Zeólita Z.

²² Davidovits, J.; Sawyer, J. L. Early high-strength mineral polymer. United States Patent 4,509,985, p. 10, 9 de Abril de 1985

Tabela 3 Relações óxido-molares das misturas reagentes para a obtenção dos polissialatos dos tipos: resina geopolimérica (Na,K)PSS; resina geopolimérica K-PS; cimento geopolimérico; zeólita S; e zeólita Z

	Relações óxido-molares das misturas reagentes				
	(Na,K)PSS* (M= Na,K)	K-PS** (M= K)	Cimento geopolimérico***	Zeólita S ⁺ (M= Na)	Zeólita Z (M= K)
M_2O/SiO_2	0,20 a 0,48	0,26 a 0,36	0,21 a 0,36	0,3 a 0,6	0,3 a 0,6
Si_2O/Al_2O_3	3,5 a 4,5	4 a 4,2	3,0 a 4,12	6 a 25	6 a 25
H_2O/M_2O	10 a 25	12,5 a 23	12 a 20	18 a 100	18 a 100
M_2O/Al_2O_3	0,8 a 1,60	1,12 a 1,60	0,6 a 1,36	1,80 a 15	1,80 a 15

M₂O representa Na₂O, ou K₂O, ou a mistura (Na₂O, K₂O)

(*) Davidovits (1982)

(**) Davidovits (1984)

(***) Davidovits *et al.* (1985²³). Para cada 100 g de mistura reagente do polissialato, adicionou-se entorno de 15 a 26 g de EGAF.

(+) U.S. Patent No. 3.054.657

Segundo Davidovits *et al.* (1985²⁰), a presença da EGAF acelera o tempo de pega e eleva a resistência à compressão do geopolímero tipo polisiloxossialato (Na,K)PSS. Na tabela 4 são apresentadas as resistências à compressão das argamassas geopoliméricas (1:2,75 em massa) e das argamassas de controle à base de cimento Portland. Todas as amostras foram curadas à temperatura de 22 e 60°C.

Tabela 4 Resistências à compressão de argamassas geopoliméricas e argamassas à base de cimento Portland, curadas em temperaturas de 22 e 60°C

Idade cura	Resistência (MPa)					
	Argamassa geopolimérica I		Argamassa geopolimérica II		Argamassa Cimento Portland Tipo I	
	Temperatura de cura (°C)					
	60	22	60	22	60	22
4 h	46,00	-	27,00	24,00	2,00	-
7 dias	48,00	31,00	58,00	56,00	31,00	34,00
28 dias	47,00	48,00	62,00	62,00	50,00	49,00

Davidovits et al. (1985)

²³ Davidovits, J.; Sawyer, J. L. Early high-strength mineral polymer. United States Patent 4,509,985, p. 10, 9 de Abril de 1985

A partir dos resultados apresentados na tabela 4, foi observado que as amostras à base de cimento geopolimérico apresentaram excelente desempenho mecânico, sobretudo na idade de 4 h, quando comparado ao desempenho das amostras de controle. Isso mostra o potencial desse novo produto frente aos materiais tradicionais utilizados na construção civil, principalmente quando a meta seja a obtenção de produtos pré-moldados em que se faz necessária a cura térmica.

Davidovits *et al.* (1985) mostraram que a policondensação e o tempo de aquecimento são função da temperatura e do processo de aquecimento utilizados. Para cura a temperatura ambiente (22°C), a policondesação necessita mais de 15 h para ocorrer. Elevando a temperatura, o tempo de policondesação diminui: para temperaturas de 50, 85 e 90°C a policondensação ocorre em torno de 4, 1,5 e 0,5 h, respectivamente. Com a utilização de outras técnicas de aquecimento, a polimerização poderá ocorrer em tempos inferiores aos mostrados anteriormente. Como exemplo dessas técnicas são citadas: cura em altas frequências, sob microondas, sob efeito joule ou quando fios elétricos são colocados dentro da mistura.

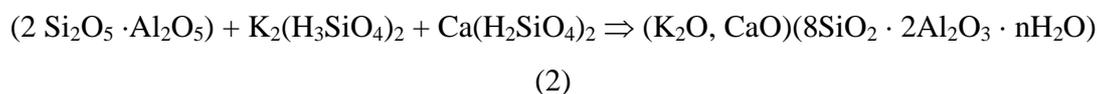
Em 1989, Heitzmann *et al.* (1989)²⁴ alteraram o cimento PYRAMENT®, mostrado por Davidovits *et al.* (1985), e descreveram a obtenção do cimento geopolimérico modificado PYRAMENT® (PYRAMENT® Blended Cement-PBC). Esse cimento foi obtido a partir da mistura de 80% de cimento Portland e 20% de matérias-primas geopoliméricas (silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio álcali-ativados com carbonato de potássio e retardador a base de ácido cítrico). Amostras de concreto com o PYRAMENT®PBC atingiram resistências da ordem de 27, 40 e 82 MPa em 4 h, 24h e 28 dias (cura à temperatura ambiente, 22°C). Davidovits (2002) mostra que esse material é um cimento Polisiloxossilato (K-Ca) (Si-O-Al-O-Si-O-), indicado para aqueles serviços que necessitam ganho rápido da resistência em curto espaço de tempo. Como exemplos, citam-se reparos em rodovias e pistas de aeroportos em concreto, locais que não podem ser fechados por períodos prolongados.

Vários polissilatos de interesse prático, como os geopolímeros e os cimentos geopoliméricos, são não cristalinos. Por outro lado, os polissilatos cristalinos dos tipos M_n -

²⁴ Heitzmann, P. R. F; Gravitt, K. B. B. Sawyer, F. J. F. Cement composition curable at low temperatures. U. S. Patent 4,842,649, 27 de junho de 1989

$(-\text{Si-O-Al-O-})_n$ e $M_n(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-})_n$ resultam de condições hidrotérmicas de cura controlada e não são indicados para a indústria da construção civil, pois não possuem propriedades mecânicas interessantes para essa indústria (DAVIDOVITS, 1994^a).

Cimentos geopoliméricos do tipo (K-Ca) (Si-O-Al-O-Si-O-), ou (K, Ca)PSS já são vendidos comercialmente na França como marcas registradas PZ-Geopoly^{®25} e Geopolycem^{®26}, com propriedades zeolíticas. A pega desses cimentos ocorre à temperatura ambiente e a polimerização envolve a reação química dos óxidos aluminosilicatos (o alumínio em n° de coordenação IV e V em relação ao oxigênio), com polissilicatos com álcalis e cálcio, produzindo ligações poliméricas Si-O-Al, como apresentado na equação 2 a seguir (DAVIDOVITS, 1994^a):



Davidovits (1994^a) mostra, na figura 3, os espectros ²⁷Al RMN-MAS e ²⁹Si RMN-MAS para o cimento Geopolimérico (K-Ca)PSS, respectivamente.

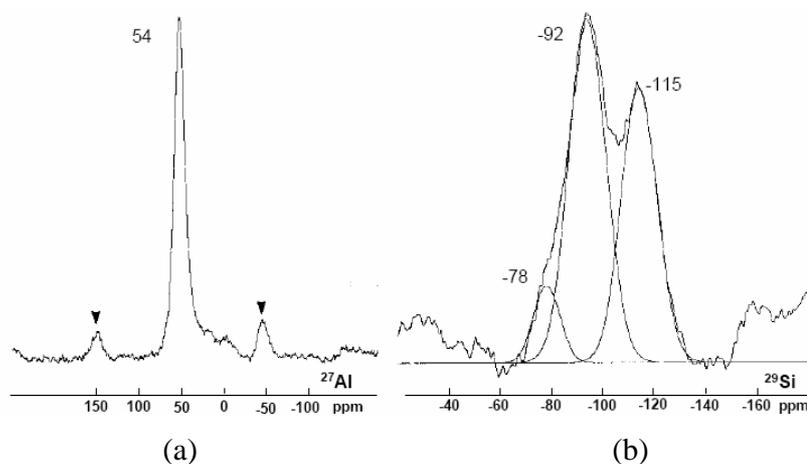


Figura 3 (a) Espectro do cimento Geopolimérico (K-Ca)PSS para os núcleos (a) ²⁷Al RMN-MAS (b) ²⁹Si RMN-MAS

Fonte: Davidovits (1994^a)

²⁵ PZ-Geopoly - marca registrada da Cordi-Geopolymère SA, França.

²⁶ Geopolycem - marca registrada da Cordi-Geopolymère SA, França.

No espectro do núcleo de ^{27}Al é verificado um pico de destaque no -54 ppm, referente a unidade $\text{AlQ}_4(4\text{Si})^{27}$, e no espectro do ^{29}Si uma banda maior em -92 ppm, referente a unidade $\text{SiQ}_4(2\text{Al})^{28}$, uma pequena banda em -78 ppm, referente a unidade SiQ_0^{29} , uma banda a -115 ppm relacionada a uma sílica ativa (SiO_2) não reagida. Salienta-se que Q_n ($n = 0, 1, 2, 3$) representa o grau de polimerização ou dos tetraedros de Al_2O_3 ou dos tetraedros SiO_2 . A partir desses resultados, o autor propõe um modelo estrutural para o cimento Geopolimérico (K-Ca)PSS (figura 4).

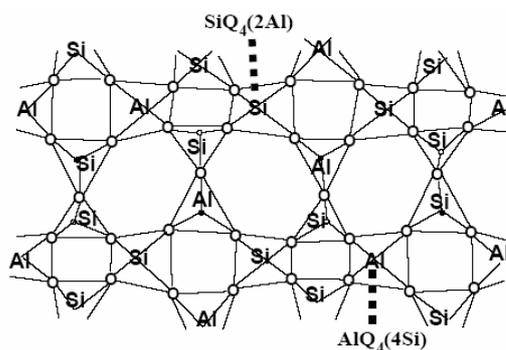
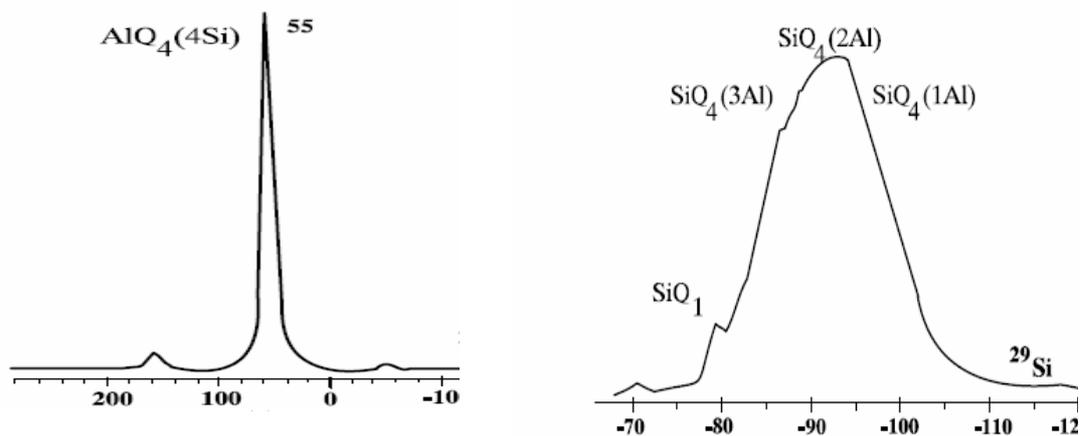


Figura 4 Modelo estrutural para o cimento Geopolimérico (K-Ca)PSS

Fonte: Davidovits (1994⁸)

O mesmo autor também mostra na figura 5 os espectros dos núcleos de ^{27}Al e ^{29}Si RNM-RAM para o ligante Geopolymite® K-PSS.



²⁷ Essa notação representa que 1 tetraedro de Al está ligado a 4 tetraedros de Si
²⁸ Essa notação representa que 1 tetraedro de Si está ligado a 2 tetraedros de Si e a outros 2 tetraedros de Si
²⁹ Monossilicatos (Q_0)

(a)

(b)

Figura 5 (a) Espectro ^{27}Al RMN-MAS do ligante Geopolymite® K-PSS; (b) Espectro ^{29}Si RMN-MAS para o ligante Geopolymite® K-PSS

Fonte Davidovits (1994^a)

O espectro com núcleo ^{27}Al mostra um pico bem distinto a 55 ppm que indica que o alumínio é do tipo $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$ e este tetraedricamente ligado. A ausência de qualquer outra ressonância e um pico extremamente estreito a 55 ppm, exclui qualquer unidade de formação de baixo peso molecular tais como dímeros e trímeros. Polissialatos como (Na,K)-PSS e K-PSS são estruturas tridimensionais sílico-aluminatos com unidades poliméricas. Contudo, apenas utilizando o núcleo ^{27}Al MAS-NMR não é possível diferenciar entre os vários arranjos das unidades poliméricas para os materiais geopoliméricos: polissialato, com ligações [-Si-O-Al-O-], (2) polisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-] e (3) polidisiloxossialato, [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]. Essa diferenciação poderá ser conduzida com espectroscopia ^{29}Si MAS-NMR.

Para o espectro de núcleo ^{29}Si é observada uma ressonância principal a -94,5 ppm (-92 a -98) associada com um sinal a -87 ppm, uma ressonância menor a -81,5 ppm e um pequeno pico a -79 ppm. As três primeiras referem-se à matriz principal desordenada, designadas ao $\text{SiQ}_4(2\text{Al})$ e $\text{SiQ}_4(1\text{Al})$ ³⁰, $\text{SiQ}_4(3\text{Al})$ e $\text{SiQ}_4(4\text{Al})$, respectivamente. O pico a -79 ppm está relacionado a um ambiente ordenado, designado a nesosilicatos (Q_0, Q_1), silicatos monoméricos ou diméricos. Alumino-silicatos com uma relação atômica Si/Al >2 geralmente apresentam diversas ressonâncias no ^{29}Si e sugerem que os tetraedros de Si e Al não estão regularmente ordenados ao longo das cadeias poliméricas.

A partir dos espectros mostrados nas figuras 5(a) e 5(b), o autor propõe um modelo estrutural do polissialato K-PSS (figura 6), que estaria relacionado à Leucita hidratada.

³⁰ Essa notação representa que 1 tetraedro de Si está ligado a 1 tetraedro de Al e a outros 3 tetraedros de Si

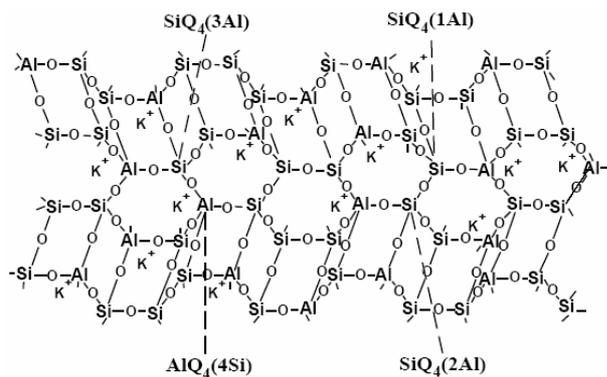
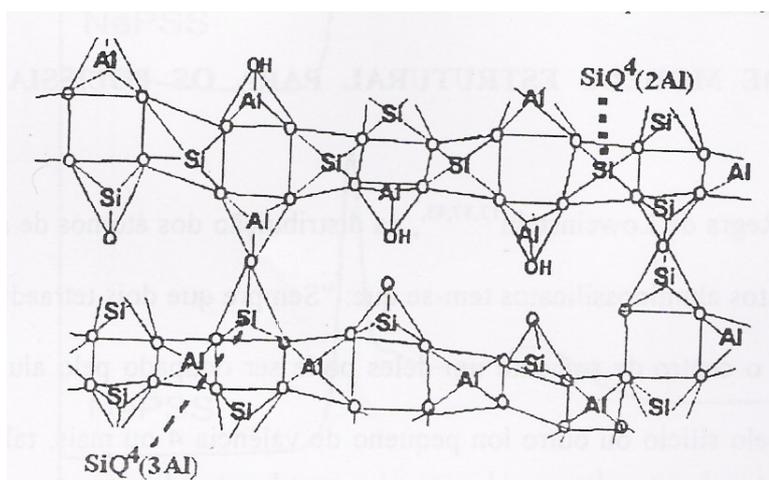


Figura 6 Modelo estrutural proposto para o Polissialato K-PSS

Fonte Davidovits (1994^a)

Barbosa (1999) também propõe, em sua tese de doutorado, um modelo estrutural para polissialatos, mas nesse caso o polissialato Na-PSS, conforme figura 7.



O sódio presente na cavidades da estrutura para neutralizar a carga negativa em excesso nos tetraedros AlO_4^- , está hexacoordenado com moléculas de água

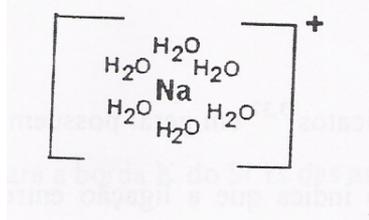


Figura 7 Modelo estrutural proposto para os polissialatos tipo Na-PSS

Fonte: Babosa (1999)

É interessante notar que no modelo de Barbosa (1999) o sódio está hexacoordenado com as moléculas de água. Isso corrobora, como mostrado anteriormente, que os íons estão apenas nas cavidades da estrutura para neutralizar a carga negativa em excesso nos tetraedros AlO_4 .

A presença de quantidades consideráveis de álcalis na matriz ativada sugere a possibilidade desse material sofrer possíveis reações deletérias, sobretudo a reação álcali-agregado. Nesse sentido, Davidovits (1994^a) mostra resultados de ensaios de reação álcali-agregados, segundo a ASTM C227, em que são avaliados o cimento Geopolimérico e o cimento Portland (como referência, contendo 1,2% de Na_2O). O comportamento dessas amostras, ao longo do tempo, é apresentado na figura 8.

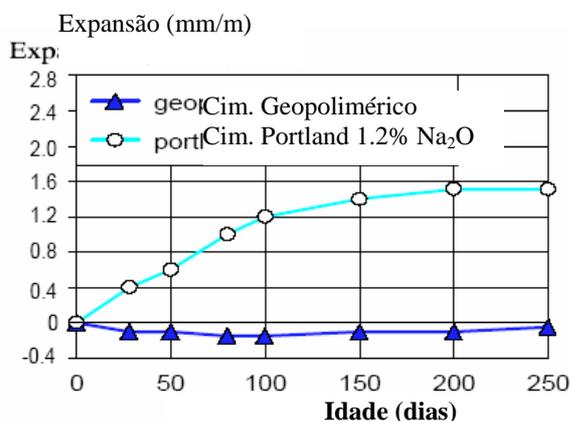


Figura 8 Expansão para amostras de cimento Geopolimérico e cimento Portland contendo 1,2% de Na_2O devido à reação álcali-agregado

Fonte Davidovits (1994a)

O autor comenta que o cimento Geopolimérico, mesmo contendo 9,2% de álcalis, não apresentou efeitos deletérios provenientes de uma possível reação álcali-agregado. Amostras desse cimento apresentaram resultados de expansão aquém dos verificados para as amostras de cimento Portland.

Davidovits (1999) relata alguns pontos interessantes sobre a técnica de RMN-MAS: Quando se utiliza do núcleo ^{29}Si , é possível notar diferenças nos espectros de amostras aglomerantes hidráulicos e polissialatos. O grau de polimerização dos tetraedros de SiO_4 é representado pelo Q_n ($n = 0, 1, 2, 3$), distinção pode ser feita entre monossilicatos (Q_0), dissilicatos (Q_1), cadeias lineares de silicatos (Q_2), cadeias ramificadas de silicatos (Q_3) e

silicatos formando a estrutura tri-dimensional (Q_4). Esses vários graus de polimerização são caracterizados por ^{29}Si RMN-MAS nos seguintes picos: (Q_0) de 68 a - 77 ppm; (Q_1) de -78 a 80 ppm; (Q_2) de -80 a -85 ppm; (Q_3) de -85 a -90 ppm; (Q_4) de -91 a -130 ppm e corresponde à estrutura tri-dimensional (Q_4) *que é característica dos PS e PSS*. Por outro lado, a hidratação de aglomerantes hidráulicos produz silicatos de cálcio hidratado C-S-H cujos picos característicos encontram-se na região -68 a -85 ppm atribuídos ao monossilicato (Q_0) e dissilicatos (Q_1) (Q_2), respectivamente.

Portanto, a estrutura básica dos polissialatos (ou geopolímeros) e dos cimentos polissialatos (ou cimentos geopoliméricos) é composta de ligações $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$, podendo existir outras combinações. A presença de cálcio irá caracterizar os cimentos polissialatos. Apesar de apresentarem composição química semelhante à das zeólitas, diferenciam-se por estas serem cristalinas e aquela ser amorfa. De uma maneira geral, polissialatos (resinas e cimentos) pertencem à família dos *Polímeros Minerai alcalinos*.

2.4 Cinzas Volantes álcali-ativadas

2.4.1 Cinzas volantes

Segundo a ASTM C 618 (1998), cinza volante (CV) é um resíduo finamente dividido que resulta da combustão do carvão pulverizado, que é transportado pelos gases daquela combustão.

Da Silva *et al.* (1999) mostram que a combustão do carvão mineral se dá em temperaturas entre 1200 e 1600°C, num ambiente gasoso oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral.

Após a fusão, as partículas de CV são transportadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira até os precipitadores eletrostáticos, onde são coletadas e conduzidas aos silos de armazenamento.

As CV ocorrem como esferas sólidas de vidro, mas às vezes pode estar presente um pequeno número de esferas ocas, chamadas cenosferas (completamente vazias) e plerosferas (preenchidas com microsferas) (MEHTA *et al.*, 1994). São constituídas

predominantemente por fases vítreas, o que as caracterizam como materiais amorfos. Possuem também fases cristalinas, em quantidades menores, compostas normalmente de quartzo, mulita, magnetita e hematita.

Segundo Yushiro (1983), a mulita é gerada principalmente da caulinita por reações de mulitização durante a combustão do carvão, encontrando-se sob a forma de inclusões na fase vítrea. Já a hematita e a magnetita, segundo o mesmo autor, provêm da composição e oxidação de pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2 - polimorfo da pirita) e pirrotita (FeS) dos carvões.

De forma geral as CV são constituídas por óxidos de silício (SiO_2), de alumínio (Al_2O_3), de ferro (Fe_2O_3) e de cálcio (CaO), havendo também quantidades menores de óxidos de magnésio (MgO), de potássio (K_2O), de sódio (Na_2O), de titânio (TiO_2) e de sulfatos (SO_4) (MEHTA *et al.*, 1994).

Yushiro (1983) mostra que a composição química, o conteúdo de carbono, finura, mineralogia e características microestruturais e morfológicas dos grãos de CV são condicionados pelas características do carvão mineral utilizado, pelas condições de combustão e pelo sistema de coleta, constituindo parâmetros que influem no comportamento das CV como materiais pozolânicos.

Porém, além de serem materiais pozolânicos, podem ser também considerados materiais cimentícios e pozolânicos. Isso irá depender da quantidade de CaO presente na CV: quando possuir teores de CaO abaixo de 10%, será classificada apenas como material pozolânico; do contrário, quando apresentar teores de CaO de 10% ou superiores a esse, e, se parte ou todo desse cálcio tornar-se disponível para a reação pozolânica, o material torna-se por ele mesmo cimentante. Assim, a CV será classificada como um material cimentício e pozolânico (MEHTA, 1984).

Mehta (1984) mostra que utilizando o difratograma de raios X é possível diferenciar CV com baixo teor de cálcio, pois o halo amorfo forma entre $21-25^\circ 2\theta$ (Cu , K_α), e CV com alto teor de cálcio, em que o halo amorfo se forma entre $28-35 2\theta$ (Cu , K_α).

A ASTM C618 (1998) classifica as CV em 3 classes distintas: N, F e C. Na tabela 5 são mostradas algumas características que distinguem cada classe.

Tabela 5 Classificação das cinzas volantes, segundo a ASTM C618

Classe da cinza volante	N	F	C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , mínimo %	70,0	70,0	50,0
SO ₃ , máximo	4,0	5,0	5,0
Quantidade de umidade, máxima %	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, %	10,0	6,0	6,0

Fonte - ASTM C618 (1998)

Para Mehta *et al.* (1994), uma outra alternativa para o uso da CV, de menor valor agregado e não aproveitando as suas propriedades reativas, é como agregado leve. Para obtenção desse agregado, inicialmente a CV passaria por um processo de pelletização e após é sinterizada em um forno rotativo, a temperaturas entre 1000 e 1200⁰C. Para os autores, as variações na finura e no teor de carbono da CV são os principais problemas no controle da qualidade do agregado de CV sinterizada.

Nesse sentido Aïtcin (2000) comenta que na tecnologia do concreto, as CV são materiais menos reativos do que as EGAF e a sílica ativa. Entretanto, o mesmo autor não descarta seu uso na preparação do concreto de alto desempenho, mas que as CV deveriam ser usadas com cuidado e não com base em qualquer generalização.

O comentário de Aïtcin (2000) sobre as CV possuírem menor reatividade em relação a outros materiais (EGAF, sílica ativa e ainda complementando, o MK) também é evidenciado na tecnologia de álcali-ativação.

As razões para a baixa reatividade da CV são resultados de dois fatores: (1) a camada superficial vítrea das esferas é densa e quimicamente estável. Esta camada protege os constituintes internos, que são porosos, esponjosos, amorfos, e portanto com alta reatividade; (2) ligações vítreas de sílica-alumina com elevadas quantidade de Si e Al, e baixas quantidades de Ca, estão fixas (estáveis); estas ligações deverão ser “quebradas” para a atividade ocorrer.

2.4.2 Álcali-ativação de cinzas volantes

A ativação da CV pode ser obtida com ativadores como cal, NaOH, KOH, Na₂SiO₃, entre outros. Nas pastas de cimento normal a solução presente nos poros apresenta um pH menor do que quando são utilizados os ativadores. Por isso a velocidade de corrosão na superfície vítrea é menor. Se a concentração de OH⁻ é suficientemente alta, as ligações vítreas de sílica-alumina serão rapidamente “quebradas” e será produzido um grande

número de grupos ativos. Por isso o valor do pH do ambiente aquoso é fator importante para a ativação da CV (FAN *et al.* 1999).

De forma geral, o desempenho mecânico de amostras álcali-ativadas utilizando apenas CV como matéria-prima é inferior ao desempenho obtido por amostras álcali-ativadas compostas apenas por MK e/ou EGAF, quando utilizados os mesmos ativadores e condições de cura. Além disso, o auxílio da cura térmica para as amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA) se faz necessário para elevar a velocidade de policondensação. Caso contrário, o ganho de resistência das amostras será obtido em idades avançadas, o que comprometeria a viabilidade técnica/financeira do produto. SHI (1996) verificou que amostras à base de CV curadas a temperatura de 20⁰C não possuíam qualquer resistência na idade de 28 dias.

Por outro lado, amostras álcali-ativadas à base de MK e à base de EGAF atingiram resistências à compressão em torno de 50 MPa (TEIXEIRA-PINTO e JALALI, 2003) e 18 MPa (BROUGH *et al.*, 2002), respectivamente, na idade de 1 dia, sem o uso da cura térmica. Nesse caso, os autores determinaram qual ativador alcalino e concentração que melhor policondensaram suas matérias-primas.

É importante salientar que nos trabalhos de Shi (1996), de Pinto e Jalali (2003) e de Brough *et al.* (2002) os desempenhos mecânicos apresentados foram obtidos a partir de amostras contendo apenas uma matéria-prima álcali-ativada (ou CV, ou MK, ou EGAF), não sendo submetidas à cura térmica. Porém, é possível obter resistências da ordem de 24 MPa na idade de 4 h em amostras curadas à temperatura de 22⁰C, bastando para isso o uso combinado de matérias-primas (MK e EGAF) em conjunto com ativadores à base de NaOH e à base de silicato de sódio (DAVIDOVITS *et al.*, 1985).

Entretanto, trabalhos como o de Skavara (2003) e Fernandez-Jiménez *et al.* (2003) mostram que resistências da ordem 80 MPa podem ser atingidas utilizando CV álcali-ativadas. Isso demonstra a potencialidade desse material como matéria-prima nos estudos de álcali-ativação, principalmente quando existem fontes geradoras importantes como no Rio Grande do Sul.

2.5 Avaliação mecânica dos aglomerantes álcali-ativados

Neste capítulo será dado enfoque ao aspecto mecânico dos produtos obtidos a partir da álcali-ativação, especificando os materiais, os ativadores e suas concentrações, condições de cura realizadas, entre outras, com o objetivo de avaliar a influência dessas variáveis nas características finais dos produtos álcali-ativados.

Em trabalho com concreto à base de MK álcali-ativado, denominado concreto geopolimérico, Teixeira-Pinto e Jalali (2003) obtiveram altas resistências em idades iniciais, conforme figura 9.

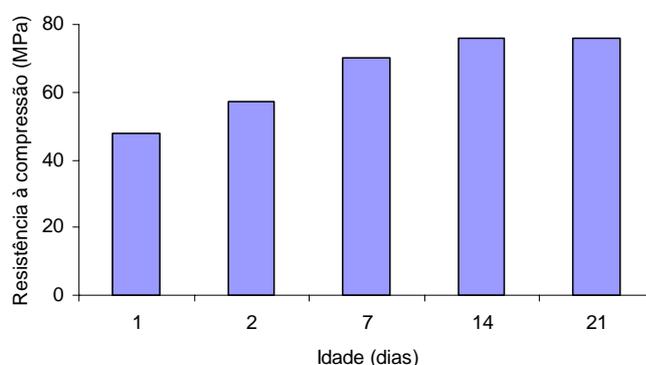


Figura 9 Comportamento da resistência à compressão em concretos à base de metacaulim álcali-ativado (concreto geopolimérico)

Fonte: Teixeira-Pinto e Jalali (2003)

As resistências foram determinadas em corpos-de-prova (CPs) curados à temperatura ambiente, apenas envolvidos num filme de polietileno. Aos sete dias a resistência atingida foi de aproximadamente 70 MPa, o que demonstra um excelente desempenho mecânico dessas matrizes. Os autores comentam que se esses mesmos CPS forem submetidos à cura térmica da ordem de 65 °C, é possível ser obtida resistência à compressão simples da ordem de 40 MPa em apenas uma hora (TEIXEIRA-PINTO e JALALI, 2003).

Por outro lado, nota-se que após os 7 dias há uma estabilidade nos valores de resistência, não apresentando diferenças significativas após esta data.

Os mesmos autores também verificaram que as tensões de aderência pasta-armadura naquelas amostras de concreto geopolimérico obtiveram melhores resultados quando comparados aos concretos à base de cimento Portland. Isso pode ser verificado na tabela 6.

Tabela 6 Tensões de aderência pasta-armadura em concretos à base de cimento Portland e à base de metacaulim álcali-ativado (concreto geopolimérico)

Tensões de aderência pasta – armadura (MPa)	
Concreto a base de cimento Portland	Concreto a base de cimento Geopolimérico
> 3,60	> 6,60
> 3,35	> 6,75
> 2,81	> 5,48

Fonte: Teixeira-Pinto e Jalali (2003)

Dias (2001) também verificou maior resistência de aderência entre barras lisas aço-concreto geopolimérico³¹ do que em relação ao concreto com cimento Portland. Tensões de aderência (τ) para um deslizamento relativo $\Delta=0,1\text{mm}$ foram de 6,27 e 1,02 MPa, respectivamente. Com a utilização de análises morfológicas o autor verificou que a zona de transição aço-matriz geopolimérica é mais compacta que a zona de transição aço-matriz de cimento Portland, pois na região de interface o aspecto da matriz é semelhante ao restante da matriz. Isso indica que o cimento geopolimérico desenvolve maior adesão por atrito ao aço do que o Portland, devido a uma maior área de contato. Por outro lado, a mesma zona de interface – barra de aço-matriz de cimento Portland – é mais fraca e porosa do restante da matriz, pois é mais rica em cristais de Ca(OH)_2 e pobre em C-S-H.

Esses resultados mostram o bom desempenho mecânico dos concretos à base de MK álcali-ativado. Entretanto, Lima (2004) chama a atenção quanto ao processo de obtenção daquela matéria-prima. O autor verificou que as diferentes calcinações realizadas para a obtenção do MK (550, 700 e 850°C) tiveram influência na resistência à compressão do cimento tipo (Na, K, Ca) – PSS. Tempos e temperaturas mais altas de calcinação proporcionaram maiores resistências. Isso estaria relacionado ao aumento da reatividade do MK à medida que a amorfização do caulim torna-se mais evidente. Isso corrobora com Van

³¹ Cimento geopolimérico do tipo (Na,K,Ca)-PSS, cuja fonte de aluminossilicatos foi o metacaulim

Jaarsveld *et al.* (2003) que mostram que um dos parâmetros que afetam a estrutura e as propriedades físicas dos materiais álcali-ativados é o histórico térmico da matéria-prima e o seu grau de amorficidade.

Outra variável importante no processo de álcali-ativação é a temperatura. O uso da cura térmica, permite que o processo de policondensação seja acelerado, havendo ganho significativo da resistência em idades iniciais. Porém, essa variável também irá depender de outros fatores como serão mostrados nos parágrafos a seguir.

Hardjito *et al.* (2005) avaliaram a influência da temperatura e do período de cura em relação à resistência de amostras de concreto à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA), conforme figuras 10a e 10b, respectivamente.

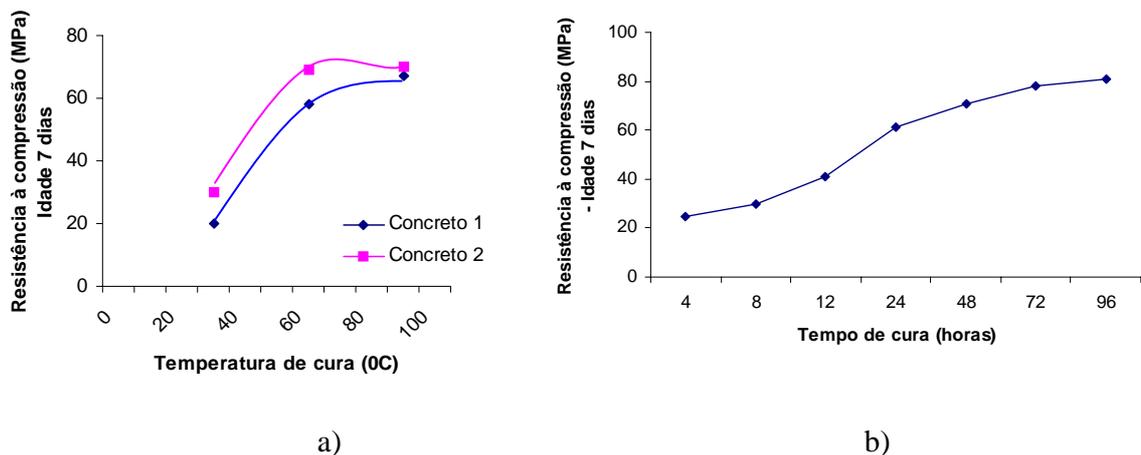


Figura 10 a) Influência da temperatura e b) do período de cura, na resistência de amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA)

Fonte: Hardjito *et al.* (2005)

A figura 10a mostra a resistência a compressão das amostras de concreto à base de CVAA na idade de 7 dias, submetidas a cura térmica de 35, 60 e 90°C por 24 h. É possível verificar nessa figura que houve ganho importante na resistência à compressão quando a temperatura de cura foi elevada de 35 para 60°C, independentemente das amostras de concreto 1 (NaOH 8 M) ou concreto 2 (NaOH 14 M). Entretanto, quando houve acréscimo na temperatura de cura entre 60 e 90°C, nota-se que praticamente não houve ganho de resistência para as amostras de concreto 1, e para as amostras 2 o ganho foi bem menor, quando comparado ao verificado entre as temperaturas de 35 para 60°C. Isso mostra que

dependendo do material utilizado no processo de ativação, existe uma temperatura ideal que proporcionará um melhor desempenho mecânico. Temperaturas acima da ideal conduzirão a perdas desnecessárias de energia, tornando o processo mais oneroso.

A figura 10b mostra o ganho de resistência em função do tempo de cura das amostras de concreto 2 para a temperatura de 60°C. Conforme conclusão dos autores, o tempo ideal de cura para essas amostras foi de 24 h, para aquela temperatura. Isso porque acima desse período não foi observado ganho significativo da resistência à compressão.

Portanto, apenas com base no trabalho de Hardjito *et al.* (2005) foi verificado que para as amostras à base de CVAA a temperatura e o período de cura ideais foram de 60°C e 24 h, respectivamente. Acima desses valores não houve aumento significativo da resistência. Isso demonstra que há a necessidade de ser determinado tais variáveis no processo de álcali-ativação para que se possa otimizar o processo.

Por outro lado, Fernández-Jiménez *et al.* (2003) verificaram que períodos de cura prolongados contribuíram para elevar o grau de policondensação em argamassas à base de CVAA (1:2 - CV:agregado miúdo) e conseqüentemente elevar a resistência à compressão dessas amostras, como mostrado na tabela 7.

Tabela 7 Avaliação do período de cura sobre o ganho de resistência à compressão de amostras de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) submetidas a condições de cura distintas: 85°C até a idade de 7 dias; 85°C nas primeiras 24 h e após esse período a temperatura ambiente (25°C) até idade de ensaio

Período de cura	Temperatura de cura 85°C	
	até a idade de ensaio (MPa)	até 24 h, depois temperatura ambiente (25°C) até idade de ensaio (MPa)
5 h		4
8 h		10
24 h		44
7 dias	70	44
28 dias	-	47

Fonte: Adaptado de Fernández-Jiménez *et al.* (2003)

Os resultados de resistência à compressão apresentados na tabela 7 mostram que as amostras submetidas à temperatura de 85°C/7 dias obtiveram resistência superior àquelas amostras que foram submetidas a essa mesma temperatura apenas nas primeiras 24 h. Para essas amostras é notado que entre as idades de 7 e 28 dias não há ganho significativo da

resistência, o que mostra a baixa velocidade de reações nessas amostras à temperatura ambiente.

Ou seja, quando são comparados os trabalhos de Hardjito *et al.* (2005) e Fernández-Jiménez *et al.* (2003) é verificado que o período ideal de cura foi bastante distinto: no primeiro, 24 h foram suficientes para que a resistência após esse período não apresentasse mais aumento significativo; no segundo, houve diferença significativa entre as resistências obtidas no período de 1 e 7 dias. Portanto, isso irá depender da matéria-prima utilizada no processo de ativação assim como o ativador e concentração adotados.

Van Jaarsveld *et al.* (2002) mostraram o efeito das condições de cura na resistência à compressão de matrizes à base de CVAA. A tabela 8 representa as condições utilizadas e os resultados à compressão obtidos.

Tabela 8 Efeito das condições de cura na resistência à compressão de matrizes à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA)

Tempo (h)	Temperatura de cura (°C)*					
	30	50	70	30**	50**	70**
6	6	-	14	19	-	28
12	15	26	34	7	22	21
24	20	12	33	19	24	29
48	19	-	28	21	-	15

* as amostras foram curadas em estufa, sob condições de pressão atmosférica;

** curadas sob as mesmas condições de *, mas nos moldes foram selados com plásticos, para proporcionar cura hidrotérmica.

Fonte: Van Jaarsveld *et al.* (2002)

Van Jaarsveld *et al.* (2002) comentam que as amostras curadas à 70°C atingiram as maiores resistências, quando comparadas às amostras curadas no mesmo período a temperaturas de 30 e 50°C. Entretanto, alertam que períodos prolongados de cura a elevadas temperaturas aparentam enfraquecer a estrutura da matriz, sugerindo que pequenas quantidades de água da estrutura necessitam ser mantidas para reduzir fissuras e manter a estabilidade estrutural. Isso estaria relacionado a “quebra” no gel estrutural do geopolímero, resultando numa desidratação e excessiva retração. Essa queda na resistência é percebida na temperatura de cura de 70°C entre períodos de 24 e 48 h, tanto nas amostras sem proteção do filme plástico quanto naquelas amostras com proteção.

Verificada a queda na resistência à compressão, os autores utilizaram espectros de difração de raios X (DRX) para pastas curadas nas temperaturas indicadas na tabela 8. Porém, esses espectros não mostraram o aparecimento de novos picos com o aumento do período de cura. Isso indica que as mudanças responsáveis pelas diferenças na resistência à compressão são conseqüências de mudanças ocorridas na parte amorfa da matriz.

Outra observação importante apresentada por Van Jaarsveld *et al.* (2002) é que as amostras seladas para evitar a evaporação da água da matriz não apresentaram resistências maiores, quando comparadas àquelas amostras isentas dessa proteção.

Van Jaarsveld *et al.* (2002) sugeriram que a queda de resistência entre os tempos de cura de 24 h e 48 h estava relacionada à temperatura de cura de 70°C, por se tratar de uma temperatura elevada. Porém é questionável tal explicação, pois como foi mostrado no trabalho de Fernández-Jiménez *et al.* (2003), amostras de CVAA curadas à temperatura de 85°C em um período de 7 dias atingiram resistências superiores (70 MPa) àquelas amostras curadas em período inferiores, como, por exemplo, a 1 dia (44 MPa). Corroborando, Hardjito *et al.* (2005) verificaram que a resistência à compressão foi ascendente com o aumento do período de cura de CVAA até a idade monitorada (96 h), como pode ser verificado na figura 10b.

Em trabalho anterior, Shi *et al.* (1993) verificaram que a temperatura influenciou preponderantemente o ganho de resistência inicial de pastas à base de cal hidratada/pozolana original. Entretanto, a resistência final foi maior para aquelas amostras que tiveram temperaturas de cura menor. Essa tendência foi verificada tanto para as amostras de controle (cal hidratada/pozolana original) quanto para as amostras que foram ativadas com 4% de Na₂SO₄ ou 4% de CaCl₂.2H₂O, verificada na figura 11.

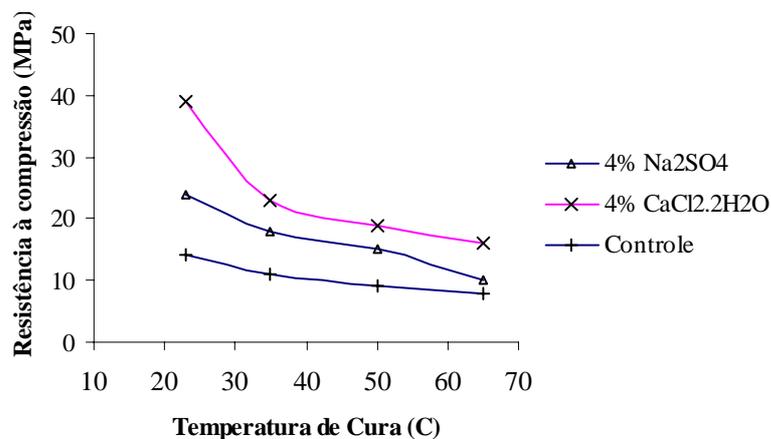


Figura 11 Avaliação da influência do ativador alcalino e da temperatura de cura na resistência à compressão de amostras à base de cal hidratada/pozolana original

Fonte: Shi *et al.* (1993)

A figura 11 mostra que baixas temperaturas de cura oportunizaram, na idade de 28 dias, resistências mais elevadas do que aquelas amostras que foram submetidas a temperaturas mais altas. Comportamento semelhante pode ser verificado na tabela 9, em que são apresentados resultados de resistência à compressão obtidos em amostras à base de CV e EGAF – relação 1:1 – álcali-ativadas, em função da temperatura de cura inicial e da idade das amostras (PUERTAS *et al.* (2000); PUERTAS *et al.*, 2003).

Tabela 9 Resistência à compressão, em temperaturas distintas, para matrizes compostas de CV e EGAF (relação 1:1), ativadas com solução 8M de NaOH

	PUERTAS <i>et al.</i>
--	------------------------------

Ano de publicação	(2000)	(2003)	
Temperatura de cura (°C) nas primeira 5 h*	25	22	65
Resistência à compressão (Mpa) – idade 7 dias	30	31,9	30,0
Resistência à compressão (Mpa) – idade 28dias	50	63,3	53,3

* Após este período as amostras (pastas) foram colocadas em sala climatizada com 98% de umidade relativa até a idade de ensaio.

Fontes: Puertas et al. (2002) e Puertas *et al.* (2003)

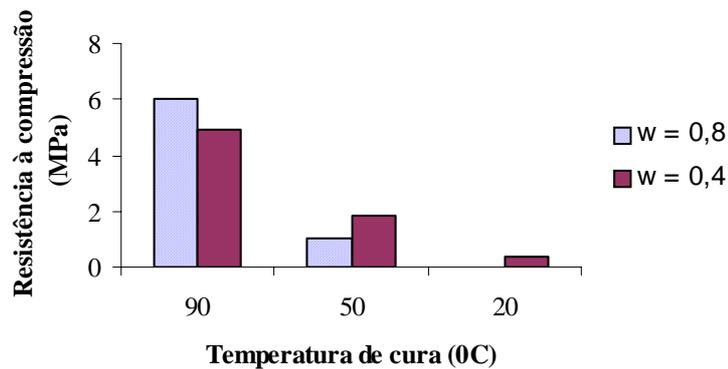
Nesse caso, é verificado que o aumento da temperatura de cura não influenciou no aumento do desempenho mecânico entre as idades de 7 e 28 dias, pois as maiores resistências foram obtidas na temperatura de cura de 22°C.

Corroborando, Bakharev (2005) mostra que é possível elevar o desempenho mecânico de amostras álcali-ativadas em idades mais avançadas bastando para isso realizar uma pré-cura à temperatura ambiente antes das amostras serem submetidas à cura térmica. Exemplo disso é verificado no trabalho dessa autora que mostra ganho de resistência da ordem de 300% para aquelas amostras que foram curadas nas primeiras 24 h à temperatura ambiente, e nas 24 h seguintes a temperaturas de 75 ou 95°C, quando comparado o desempenho mecânico daquelas amostras que foram submetidas àquelas temperaturas logo após o preparo das pastas, não existindo pré-cura à temperatura ambiente. Barbosa (1999) também verificou a importância do período de maturação em polissialatos do tipo Na-PSS à temperatura ambiente, antes de serem submetidos à cura térmica, com o propósito elevar o desempenho mecânico das amostras no estado endurecido. Porém, a autora determinou que o tempo ideal de maturação de 20 minutos foi o que proporcionou melhores resultados à compressão (41 MPa) em relação a tempos superiores, como por exemplo, o de 240 minutos (35 MPa).

Quando as amostras são curadas em temperaturas menores, a nucleação ocorre de forma mais lenta e assim o raio de ação dessa nucleação é menor, proporcionando uma matriz mais densa. Nesse processo o ganho de resistência nas idades iniciais é mais lento, mas as resistências finais serão maiores nas idades mais avançadas. Esse comportamento também é explicado nas amostras de cimento Portland.

Porém, como verificado anteriormente, a temperatura de cura é dependente de outras variáveis. Isso significa que até podem-se curar amostras em baixas temperaturas, mas o ganho de resistência pode ser tão lento que inviabilizaria seu uso de forma comercial.

Nesse sentido Katz (1998) mostra na figura 12 resultados de resistência à compressão de pastas à base de CVAA quando submetidas a distintas temperaturas de cura, e contendo dois valores de relação água/aglomerante (w)



W = relação água/aglomerante

Idade das amostras: 28 dias

Figura 12 Avaliação da temperatura de cura e da relação água/aglomerante (w) na resistência à compressão de pastas à base de cinza volante álcali-ativada

Fonte: Katz (1998)

Nesse caso, é verificado que as amostras curadas à 90°C atingem resistência de 6 MPa, enquanto que as amostras curadas à 20°C apresentaram resistência nula na idade de 28 dias. Quando comparam-se os comportamentos da resistência à compressão mostrados na figura 12 e na tabela 9, podemos concluir que a influência da temperatura estará relacionada às matérias-primas a serem ativadas e ao tipo e concentração do ativador, pois mesmo com temperatura de cura mais alta utilizada por Katz (1998), resistências muito superiores foram obtidas por Puertas *et al.* (2000) e Puertas *et al.* (2003).

Além da temperatura, também é verificado na figura 12 que a relação água/aglomerante (w) apresenta influência na resistência. Entretanto, essa variável foi dependente da temperatura: a 90°C, as pastas contendo maior valor de $a/agl.$ apresentaram resistência à compressão levemente superior à atingida pelas pastas com menor relação

a/agl. Por outro lado, essa tendência é invertida naquelas amostras que foram curadas à temperatura de 50°C.

Davidovits (1982) mostrou que a policondensação e o tempo de endurecimento dos polissialatos estão relacionados à temperatura e ao processo de calor utilizados. Na tabela 10 estão relacionados tempos necessários para ocorrer a policondensação em relação à temperatura de cura e ao equipamento utilizado.

Tabela 10 Relação temperatura de cura/ equipamento utilizado/ tempo de policondensação para o polissialato NaKPSS

Temperatura de cura (°C) utilizando estufa	Tempo necessário para ocorrer a policondesação (h)
25	15 h
50	4
85	1,5
95	0,5
Forno de Microondas	30 s

Fonte: Adaptada de Davidovits (1982)

Portanto, a necessidade de cura térmica das amostras álcali-ativadas com o objetivo de oportunizar ganho significativo de resistência em idades iniciais estará relacionado a variáveis como o tipo de material a ser ativado, o ativador a ser utilizado (de forma simples ou combinada) e a concentração final desse ativador.

Em relação à ativação da CV a cura térmica é fundamental para que o processo de policondesação ocorra em períodos mais curtos, o que poderá viabilizar seu uso comercial. A cura térmica poderá ser dispensada caso seja utilizado no processo de ativação da CV outras matérias-primas que contribuam para elevar a taxa de policondensação, como verificado no trabalho de Puertas *et al.* (2000) e de Puertas *et al.* (2003) – tabela 9. Outro fator que poderá acelerar as reações de policondensação nas amostras à base de CVAA, sem a necessidade de cura térmica, é a presença de íons como o Cl, Ca, Mg como mostrado por Van Jaarsveld *et al.* (1999) e por Van Jaarsveld *et al.* (2003).

Sob o ponto de vista apenas do ativador alcalino, foi verificado que a sua concentração teve influência na resistência final das amostras álcali-ativadas.

Nesse sentido, Hardjito *et al.* (2005) verificaram que amostras à base de CVAA com solução NaOH 14M (48 MPa) obtiveram resistência superior às amostras ativadas com solução 8M (17 MPa), para as mesmas condições de cura (60°C/24 h) na idade de 7 dias.

Da mesma forma, Bakharev (2005) verificou que elevando a concentração do NaOH o desempenho mecânico de amostras à base de CVAA também era aumentado, conforme apresentado na tabela 11.

Tabela 11 Influência da concentração de NaOH (6% e 8%) na resistência à compressão de pastas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA)

Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)*	
	Amostras ativada com NaOH em concentrações de:	
	6%	8%
1	6	10
28	15	45

* amostras submetidas mesmas condições de cura: 2 h temperatura ambiente e a 75°C até a idade de ensaio.

Fonte: Adaptada de Bakharev (2005)

É notado que o aumento da concentração do NaOH de 6 para 8% influenciou de modo positivo o ganho de resistência à compressão, uma vez que amostras ativadas com essa última concentração obtiveram resistências 3x superiores às atingidas pelas amostras ativadas com 6% na idade de 28 dias. Isso mostra que o aumento da concentração do ativador contribui para elevar as características mecânicas das amostras álcali-ativadas.

Porém, Palomo *et al.* (1999) verificaram que concentrações mais elevadas do ativador não significaram em acréscimo na resistência. Ao contrário, observaram que amostras ativadas com solução NaOH 12 M obtiveram resistências à compressão superiores (34,6 MPa) às atingidas por aquelas amostras que foram obtidas com solução 18 M (23,3 MPa), sob as mesmas condições de cura (85°C/24h). A presença de OH⁻ livres na matriz álcali-ativada poderá modificar a estrutura polimérica e, conseqüentemente, ocorrem perdas mecânicas.

Entretanto, concentrações muito baixas também não irão polimerizar de forma eficiente a estrutura das matérias-primas e assim baixas resistências serão atingidas. Katz

(1998) verificou esse comportamento em pastas à base de CVAA utilizando solução de NaOH, como mostrado na figura 13.

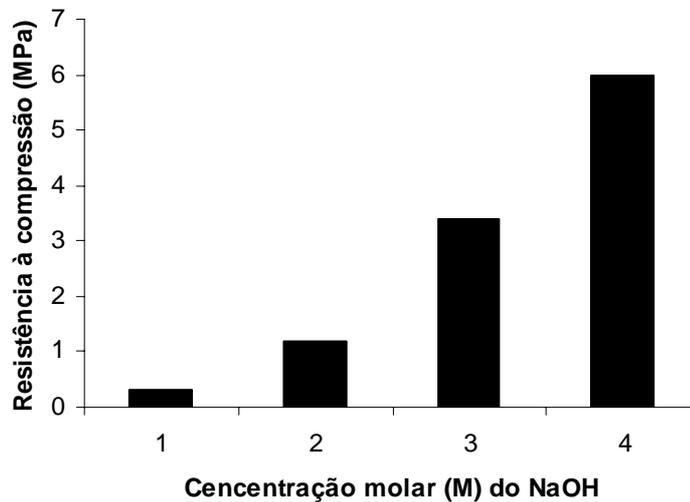


Figura 13 Resistência à compressão x concentração do NaOH de pastas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) curadas a temperatura de 90⁰C até a idade de ensaio (7 dias)

Fonte: Katz (1998)

O comportamento mecânico verificado nas amostras à base CVAA mostra claramente que baixas concentrações molares do ativador (até 3M) conduziram a resistências bastante reduzidas (0,2 MPa, 1,0 MPa e 3,1 MPa), havendo um ganho significativo a partir da concentração de 4M (6,0 MPa).

Katz (1998) também notou diferenças na morfologia das pastas ativadas com concentrações de 3M e de 4M. A matriz obtida com NaOH 4M apresentava aspecto mais denso e menos poros quando comparado a matriz ativada com 3M.

Davidovits *et al.* (1994)³² utilizando RNM-MAS, verificaram mudanças na estrutura de matrizes do polissialato do tipo (K)-PSDS quando alterada as relação molar K₂O:Al₂O₃ (K/Al). Isso significa que uma maior ou menor concentração do ativador (KOH)

³² Davidovits, J. Davidovics, M.; Davidovits, N. Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained. U. S. Patent 5,342,595, p.14, 30 agosto de 1994

influenciará na estrutura daquele polissialato e conseqüentemente nas características mecânicas finais desse material.

Outro exemplo da influência da concentração do ativador alcalino nas características mecânicas das amostras álcali-ativadas é apresentado por Fernández-Jiménez *et al.* (2004). Nesse caso os autores avaliaram a influência da relação atômica Si/Na na resistência à compressão de argamassas à base de CVAA, conforme figura 14.

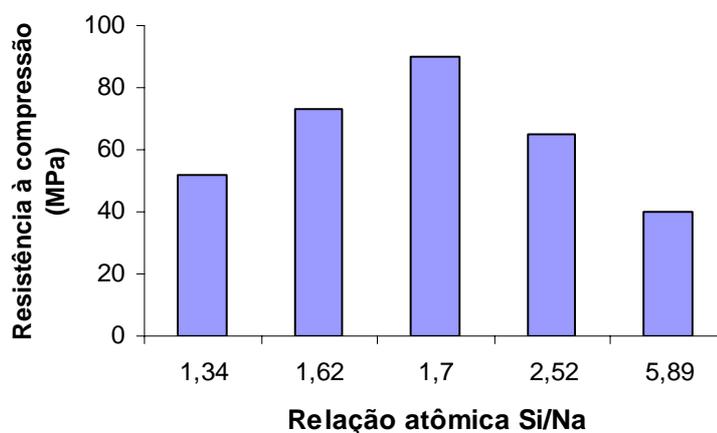


Figura 14 Resistência à compressão x relação atômica Si/Na de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada com relação CV : areia de 1:2, curadas a temperatura de 85°C/20h

Fonte: Fernández-Jiménez *et al.* (2004)

A figura 14 mostra que existe uma relação atômica Si/Na em que a resistência obtida é máxima ($\cong 90$ MPa). Na medida em que o valor dessa relação se aproxima ou se afasta do ideal é notada uma diminuição da resistência.

Trabalho semelhante é mostrado por Silva *et al.* (1998a), em que são avaliadas a influência do teor de Na_2O e a temperatura de cura na resistência à compressão de argamassas à base de CVAA, que pode ser conferido na figura 15.

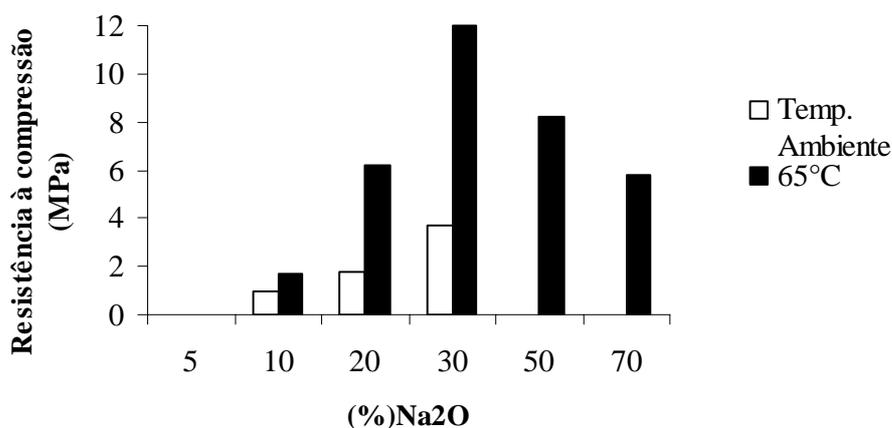


Figura 15 Resistência à compressão de argamassas à base de cinza volante álcali-ativada (CVAA) em função da temperatura de cura e do teor de Na₂O

Fonte: Silva *et al.* (1998a)

Como pode ser verificado na figura 15, o teor de 30% de Na₂O foi o que proporcionou uma máxima resistência às amostras (12 MPa). Teores superiores ou inferiores ao ideal conduziram a uma queda no desempenho mecânico, corroborando com os resultados apresentados por Fernández-Jiménez *et al.* (2004) – figura 14.

Silva *et al.* (1998a) explicam que teores acima do ideal, como os de 50 e 70%, conduzem a uma supersaturação da solução ativadora e conseqüentemente a cristalização de álcalis na matriz endurecida, causando decréscimo da resistência, quando comparado ao desempenho obtido pelas amostras ativadas com 30% de Na₂O. Além disso, é possível notar na figura 15 a importância da cura térmica nas amostras álcali-ativadas para o desenvolvimento das características mecânicas, sobretudo a partir do teor de 20% do ativador.

Nesse sentido, Van Jaarsveld *et al.* (1999b) mostram que há influência da relação molar M₂O/SiO₂ (M/S) (onde M é o elemento alcalino como K, Na, Ca, entre outros) nas características mecânicas das amostras álcali-ativadas. Além disso, mostram também que há uma interdependência entre a relação M/S e a relação água/aglomerante (a/agl.) naquelas características, como mostrado na figura 16.

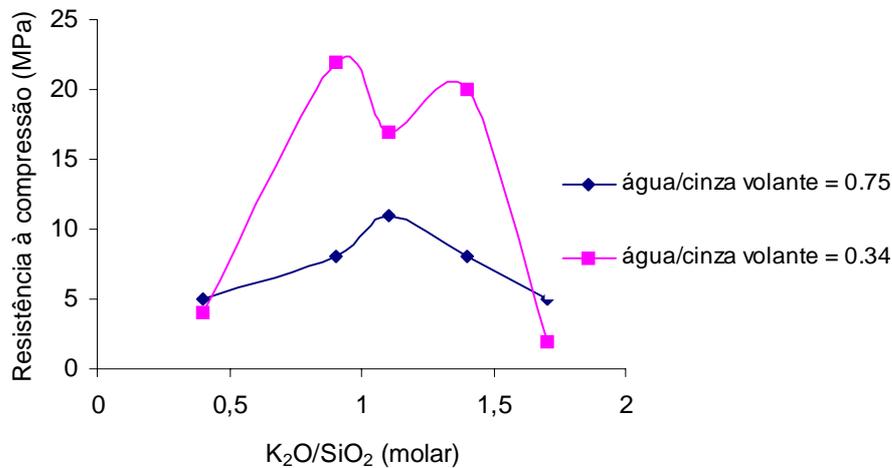


Figura 16 Resistência à compressão x relação molar K_2O/SiO_2 (K/S) de pastas à base de cinza volante alcali-ativada (CVAA) com distintas relações água/aglomerante

Fonte: Van Jaarsveld *et al.* (1999b)

É observado, na figura 16, que há uma relação molar ótima de K_2O/SiO_2 (K/S) para uma máxima resistência. Quando esta relação for excedida, o excesso de álcalis serve para enfraquecer a estrutura causando um impacto negativo na resistência à compressão (VAN JAARSVELD *et al.*, 1999b). Por outro lado, quando os teores estiverem abaixo do ideal, não haverá um ambiente alcalino que permita uma polimerização eficiente das matérias-primas e conseqüentemente baixas resistências serão atingidas. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Fernández-Jiménez *et al.* (2004) - figura 14.

Outra observação interessante é que a relação ideal de K/S está relacionada à relação a/agl. De forma geral, o aumento dessa relação contribuiu para a redução da resistência à compressão, comportamento esse também comum nas amostras à base de cimento Portland.

Porém, quando as amostras foram preparadas com relações molares K/S nos valores de 0,40 e de 1,7, o comportamento da resistência à compressão é distinto daquele apresentado anteriormente. Isso porque o aumento da relação a/agl. não influencia resistências mais baixas quando comparada às resistências obtidas por amostras de menor relação a/agl. Isso demonstra que não é possível prever o desempenho mecânico das

amostras álcali-ativadas apenas com base na variável a/agl., e sim nessa variável em conjunto com a variável M/S (relacionada à concentração do ativador alcalino).

Portanto, as relações ideais dos diferentes elementos que compõem as misturas reativas – matérias-primas e ativadores – devem ser determinadas para que a policondensação possa ocorrer de modo eficiente, sem o excesso de álcalis na matriz, e assim sejam obtidos produtos com características mecânicas e com estabilidade química que satisfaçam os interesses desejados a esses produtos.

Outra variável importante no processo de álcali-ativação, além da concentração do ativador, é o tipo(s) de ativador (es) utilizado (s).

Palomo *et al.* (1999) mostram que o desenvolvimento da resistência mecânica foi mais rápido nas amostras ativadas com soluções alcalinas combinando hidróxidos (K ou Na) com silicatos solúveis (K ou H) – 63,0 MPa –, do que nas amostras ativadas apenas com os hidróxidos – 54,5 MPa –, na idade de 1 dia, mantida a temperatura de 85°C até o momento do ensaio.

Outro exemplo da influência do ativador no desempenho mecânico de amostras álcali-ativadas é mostrado por SHI (1996). A tabela 12 mostra a resistência à compressão em diferentes idades de amostras preparadas pela mistura de 80% de CV e 20% de Ca(OH)₂ quando ativadas com 4% Na₂SO₄ ou de 4% CaCl₂.2H₂O.

Tabela 12 Resistência à compressão de amostras à base de CV e Ca(OH)₂ ativadas ou com 4% Na₂SO₄ ou com 4% CaCl₂ · 2H₂O, em diferentes idades

Amostra	Resistência à compressão (MPa)				
	Idade (dias)				
	1	3	7	28	91
Controle*	0	0	1	1	13
4% Na ₂ SO ₄	0	3	10	19	24
4% CaCl ₂ .2H ₂ O	0	0	3	23	33

* 80% cinza volante (CV) e 20% Ca(OH)₂, sem o uso de ativadores

Amostras curadas a 23°C

Fonte: Shi (1996)

Observa-se na tabela 12 que o Na₂SO₄ aumentou significativamente a resistência das amostras tanto nas idades iniciais quanto nas idades mais avançadas. O CaCl₂ foi menos efetivo nas idades de 3 e 7 dias, mas superou o desempenho aos 28 dias quando comparadas as amostras referência e as ativadas com o Na₂SO₄.

Portanto, com base nos resultados à compressão mostrados na tabela 12, é verificado que as matrizes obtidas a partir de ativadores alcalinos além de desenvolverem resistências em menor espaço de tempo, possuem valores superiores às amostras de controle até a última idade avaliada (91 dias).

Por outro lado, apenas com base no desempenho entre as amostras ativadas, é notado que apesar do Na₂SO₄ ter proporcionado resistências mais elevadas às amostras em idades iniciais (3 e 28 dias) as maiores resistências foram obtidas pelas amostras contendo CaCl₂.2H₂O em idades superiores. O autor explica que a baixa resistência observada nas pastas ativadas com esse sal entre a idade de 1 e 7 dias é porque ele reduziu a solubilidade do Ca(OH)₂ decorrente efeito dos íons comuns o que levou a uma baixa dissolução da CV na matriz ativada. Entretanto, é percebido que há ganho significativo na resistência dessas mesmas pastas entre as idade de 7 e 91 dias. Segundo os autores, esse ganho de resistência esta relacionado ao aumento de velocidade de dissolução da CV nesse período, motivado pela formação do Ca₄Al₂ [(SO₄⁻)_x(Cl⁻)_y(OH⁻)_{2-2x-y}] . nH₂O (x<1 e y<2). Como há aumento da quantidade desse composto ao longo do tempo, o mesmo contribuirá para uma maior densificação da matriz, e conseqüentemente maior resistência a partir da idade de 28 dias, quando comparado às pastas ativadas com Na₂SO₄.

Dongxu *et al.* (2002) também utilizaram misturas contendo 80% CV e 20% Ca(OH)₂, porém os ativadores adotados foram o gesso, NaOH e Na₂SiO₃. Foi constatado que houve maior reação do Ca(OH)₂ para aquelas amostras que foram ativadas com Na₂SiO₃, do que aquelas que foram ativadas com NaOH, monitoradas em período de 360 dias a temperatura ambiente. Os autores explicam que os álcalis melhoram as reações iniciais da CV, e que o Na₂SiO₃ melhora ambas as reações (iniciais e finais) de hidratação da CV. As reações finais não seriam pelo aumento da alcalinidade, mas pelo fato da sílica

do Na_2SiO_3 reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produzindo mais produtos hidratados. É interessante referenciar que para aquelas amostras isentas de ativadores, as reações da CV e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram significativas a partir de 90 dias. Entretanto, a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sem reagir foi maior que aquelas amostras contendo ativadores alcalinos.

Isso demonstra a importância de álcalis Na^+ ou K^+ na álcali-ativação. Quando a matéria-prima é a CV, sua presença é fundamental para a obtenção de um aglomerante, pois apenas a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não é suficiente para promover uma polimerização eficiente da CV nas idades iniciais. Além disso, o fato das partículas de CV apresentarem granulometrias superiores às das partículas de MK, por exemplo, somada a presença de plerosferas, eleva a importância dos álcalis no processo de polimerização.

Portanto, relação a/agl., temperatura de cura, relação M/S, tipo e concentração de ativador na tecnologia da álcali-ativação são variáveis interdependentes e que observadas apenas sob um aspecto podem levar a conclusões incorretas.

Outras variáveis interessantes no processo de álcali-ativação são a granulometria e a sílica reativa da matéria-prima.

Fernández-Jiménez *et al.* (2003) mostram que a distribuição granulométrica das partículas é a característica física da CV que mais fortemente afeta sua reatividade. A finura da CV é afetada, fundamentalmente, pelo grau de pulverização do carvão, assim como pelo processo térmico e tipo de filtros eletrostáticos instalados nas usinas geradoras de energia. Nesse trabalho verificaram que as amostras à base de CV com partículas menores que 45 μm apresentaram melhor desempenho mecânico do que àquelas que continham também frações superiores que essa. Somado a isso concluíram que as amostras à base de CV com maiores teores de sílica reativa obtiveram maiores resistências.

Por fim, esses mesmos autores citam algumas características desejáveis que a CV deve apresentar para ser considerada uma matéria-prima potencial para o processo de álcali-ativação: perda ao fogo menor que 5%; teor de Fe_2O_3 inferior a 10%; baixa quantidade de CaO ; quantidade de sílica reativa entre 40 e 50%; percentagem de partículas com tamanho menor do que 45 μm entre 80 e 90%; e alta quantidade de fase vítrea.

Em suma, foi verificado que há um grande número de variáveis no processo de álcali-ativação, e que muitas dessas variáveis são interdependentes. Como exemplo foi apresentado que nem sempre uma maior relação a/agl. significa menores resistências. Isso

porque essa variável estará relacionada à concentração do ativador e a temperatura de cura. Em relação à granulometria, é consenso que amostras álcali-ativadas contendo partículas de CV de menores diâmetros apresentarão melhores desempenhos mecânicos em relação às aquelas amostras contendo CV de diâmetros maiores, mantidas as mesmas condições de preparo e de cura.

Em consequência das diversas variáveis que fazem parte do processo de álcali-ativação, Davidovits (1982) sugere relações molares de mistura do reagentes para a obtenção de polissialatos do tipo M – PSS (onde M é Na, K ou ambos) que podem ser adotadas como parâmetros de partida para a sua obtenção, como mostrado a seguir:

$$0,20 < M_2O/SiO_2 < 0,48$$

$$3,50 < SiO_2/Al_2O_3 < 4,50$$

$$10,0 < H_2O/M_2O < 25,0$$

$$0,80 < M_2O/Al_2O_3 < 1,60$$

Além dessas relações, Silva (2000) também avaliou a influência da relação molar CaO/SiO_2 do óxido de cálcio nas propriedades mecânicas do polissialatos do tipo Na, K, Ca – PSS.

$$0,15 < CaO/SiO_2 < 0,35$$

No trabalho desse último autor, o melhor desempenho mecânico foi obtido pelas amostras preparadas com as seguintes relações molares: $M_2O/SiO_2 = 0,20$; $SiO_2/Al_2O_3 = 4,50$; $H_2O/M_2O = 10$; e $CaO/SiO_2 = 0,15$. As condições de cura adotadas foram $65^\circ C/4$ h.

A combinação ideal daquelas relações irá depender muito da matéria-prima a ser utilizada e do ativador. Salienta-se ainda que essas relações são parâmetros de partida, mas que seus valores podem e devem ser extrapolados com o objetivo, se necessário, de serem obtidos melhores resultados.

Barbosa *et al.* (2000), com base nas relações molares propostas por Davidovits (1982), avaliaram a influência das relações SiO_2/Al_2O_3 , Na_2O/SiO_2 e H_2O/Na_2O na

resistência à compressão de amostras de polissialatos do tipo PSS, conforme segue na tabela 13.

Tabela 13 Razões molares dos óxidos e medidas de resistência à compressão à 1 h, 24 h e 3 dias de idade. Carga mineral = pó-de-pedra com diâmetro, \varnothing , $\leq 0,15$ mm

Experimento*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	1 h** (MPa)	24 h** (MPa)	3d** (MPa)
Na-PSS1	3,3	0,25	10	48	52	49
Na-PSS2	3,3	0,25	25	-	-	-
Na-PSS3	3,3	0,45	10	41	19	25
Na-PSS4	3,3	0,45	25	-	-	-
Na-PSS5	4,5	0,33	10	28	28	30
Na-PSS6	4,5	0,33	25	-	-	-
Na-PSS7	3,8	0,30	17,5	1	3	8

*Carga mineral = pó-de-pedra com diâmetro, \varnothing , $\leq 0,15$ mm; matéria-prima ativada – metacaulim (MK).

** esses tempos são contados após a cura térmica à 65^oC por 1:30 h e secagem das amostras, após desmoldadas, por mais 1 h na mesma temperatura.

Fonte: Barbosa *et al.* 2000

As amostras Na-PSS1 foram as que obtiveram o melhor desempenho mecânico, demonstrando que aquela combinação molar foi a que melhor se adequou ao material ativado (MK).

Observa-se na tabela 13 que não são apresentadas as resistências para as amostras Na-PSS2, Na-PSS4 e Na-PSS6, em nenhuma das idades analisadas. Isso ocorreu porque essas amostras apresentaram-se úmidas, frágeis e quebradiças após a cura, mesmo sendo expostas à temperatura de 65^oC por um período de 24 h. Para a autora, isso comprovou a influência negativa de elevados teores de água e/ ou Na₂O na polimerização do material e, conseqüentemente, no ganho de resistência.

Observando o experimento N-PSS3 na tabela 13, é verificada queda da resistência ao longo do tempo. Provavelmente isso estaria relacionado ao teor Na_2O adotado para esse polissialato (0,45), que poderia contribuir para a permanência de álcalis livre na matriz, e, devido a carbonatação, formar compostos carbonatados (por exemplo o Na_2CO_3) e conduzir àquele decréscimo da resistência.

Nesse sentido, Phair *et al.* (2000), Silva *et al.* (2002;2003) observaram que a adição de partículas inertes (cargas) em matrizes álcali-ativadas foi benéfica para a estabilização de matrizes álcali-ativadas, contribuindo para elevar as propriedades mecânicas dessas materiais. Porém, os melhores resultados foram conseguidos com adições de até 3% no primeiro trabalho, e de até 2% nos demais.

Outro fato interessante em relação à álcali-ativação e que merece destaque nessa revisão bibliográfica é a combinação de matérias-primas e ativadores que poderá levar ao desencadeamento de reações deletérias e assim comprometer a estabilidade mecânica das amostras álcali-ativadas.

Como exemplo, Shi (1995) monitorou o desenvolvimento da resistência à compressão de amostras à base de 80% de CV e 20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ativadas com solução de Na_2SO_4 em teores entre 1 e 5%. A cura dessas amostras foi hidrotérmica à 50°C até a idade de ensaio.

Na tabela 14 são mostradas as composições químicas de duas CV pesquisadas. A diferença fundamental entre elas é o teor de CaO : na cinza volante A é de 9,9% e na cinza volante B é de 23,9%.

Tabela 14 Composição química das cinzas volantes

Cinza	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	LOI
A	57,8	23,0	3,5	9,9	1,5	0,3	2,3	0,5	0,5
B	38,1	20,7	5,2	23,9	4,6	1,9	1,4	0,4	0,4

LOI – perda de massa ao fogo

Fonte: SHI (1995)

De forma geral, independente da CV utilizada, até a idade de 180 dias, todas as matrizes obtiveram maiores resistências quando comparadas às amostras de controle (sem a presença do ativador). Todavia, nas amostras à base de cinza B ativadas com teores a partir de 3% de Na_2SO_4 foi verificado queda da resistência à compressão entre as idades de 90 e

180 idades. Esse mesmo comportamento foi observado nas amostras ativadas com 5% de NaCl. A razão de tal decréscimo na resistência não é comentada pelos autores (SHI, 1995).

Em trabalho mais recente, Yip *et al.* (2005) verificaram decréscimo na resistência à compressão, ao longo do tempo, em amostras à base de MK/EGAF álcali-ativadas. Esse decréscimo foi dependente das relações MK/EGAF e Ms dos ativadores de 1,2 e 2,0 (Ms= SiO₂/Na₂O).

Portanto, como foi verificado nos trabalhos de Shi *et al.* (1995) e Yip *et al.* (2005), há possibilidade de existirem reações deletérias que conduzam à queda da resistência das amostras quando há a presença de CaO (seja proveniente do Ca(OH)₂, da EGAF, ou até mesmo da CV com teores mais elevados daquele óxido) e álcalis (K⁺, Na⁺).

Contudo, isso irá depender da combinação de matérias-primas adotadas no processo de ativação, do uso de ativadores de forma simples ou combinadas e da concentração final desses ativadores.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi organizado com o objetivo de serem obtidos aglomerantes especiais, a partir de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA), e entender os fenômenos relacionados à álcali-ativação e ao desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo.

3.1 Materiais

3.1.1 Cinzas volantes

Nesse trabalho foram utilizadas duas cinzas volantes (CV), provenientes de duas centrais termelétricas, A e B, localizadas no Rio Grande do Sul (RS). Estas CV foram utilizadas em virtude de apresentarem composições químicas distintas. Isso possibilitaria avaliar a influência da composição química nas características finais dos produtos álcali-ativados. As CV foram coletadas do silo de armazenamento nas usinas geradoras, em amostragem única para cada termelétrica, e colocadas em tonéis plásticos. Em seguida, os tonéis foram hermeticamente fechados. No instante da coleta, as CV apresentavam temperaturas acima da ambiente.

As composições químicas e mineralógicas da cinza volante A e da cinza volante B são apresentadas na tabela 15 e na figura 17, respectivamente.

Tabela 15 Composição química das cinzas volantes (% em massa)³³

CV*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄
A	63,09	24,02	1,15	6,85	0,21	1,77	0,81	1,75	0,34
B	70,79	14,65	2,65	5,90	0,13	2,19	0,74	2,35	0,60

* Segundo a ASTM C 618, tanto a cinza A quanto a cinza B são classificadas como classe F

³³ Composição química determinada com o auxílio do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Modelo XRF 1800, SHIMADZU

A partir dos dados da tabela 15 constata-se que as CV são constituídas preponderantemente por SiO_2 e Al_2O_3 . A cinza A apresenta uma relação atômica Si/Al de 2,22 e a cinza B de 4,10.

A figura 17 mostra os espectros de difração de raios X das cinzas volantes A e B, como recebidas.

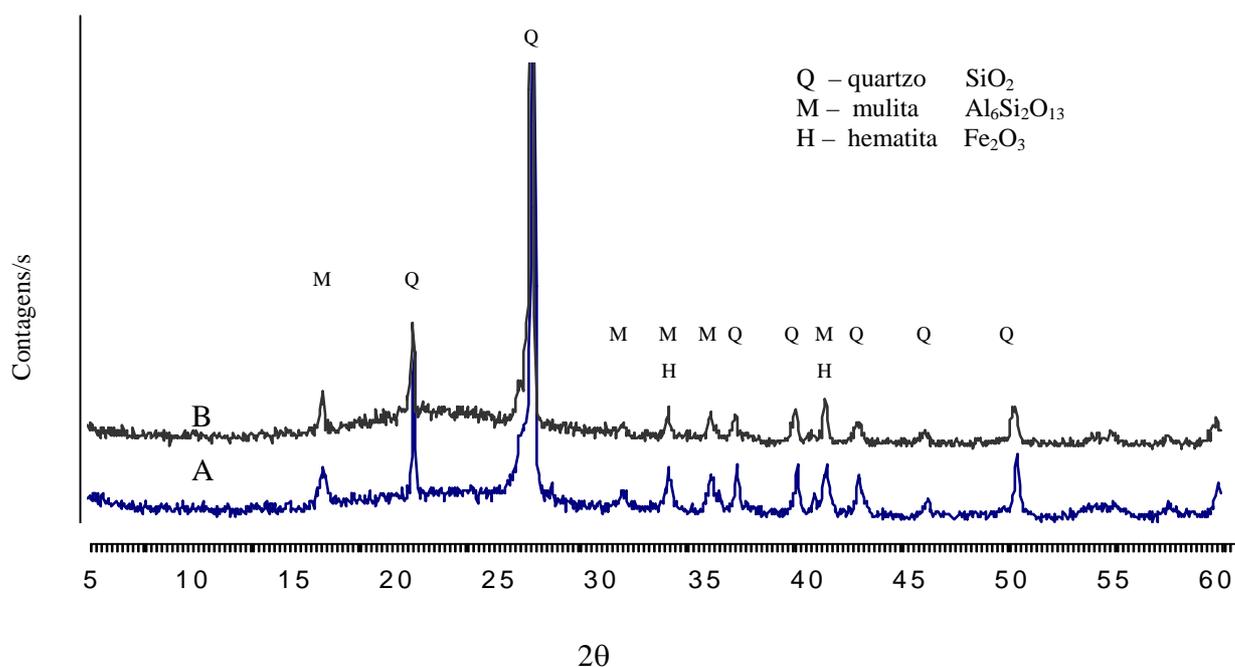


Figura 17 Espectros de difração de raios X das amostras de cinzas volantes A e B

Os resultados apresentados na figura 17 estão agrupados e, devido a isso, a escala do número de contagens/s foi suprimida³⁴. Esse procedimento será comum em todas as figuras que apresentarem espectros de DRX.

³⁴ No anexo XII encontram-se os difratogramas das cinzas volantes A e B

Os compostos identificados nos espectros das cinzas volantes A e B, revelam halos amorfos entre 20° e 25° (2 θ), mostrando que possuem fases vítreas. Conforme Mehta (1984), cinzas volantes com baixo teor de cálcio possuem halo amorfo próximo a esse intervalo, o que está de acordo com a composição química das cinzas A e B apresentada na tabela 15. Também foram identificadas fases cristalinas compostas de quartzo, mulita e hematita. Não foi identificada a presença de magnetita nas CV utilizadas nesse trabalho, o que está de acordo com o verificado por Da Silva *et al.* (1999) com CV provenientes de uma termelétrica C, também localizada no RS.

Nas figuras 18a e 18b são mostrados os aspectos morfológicos das partículas da cinza volante A, no seu estado original.

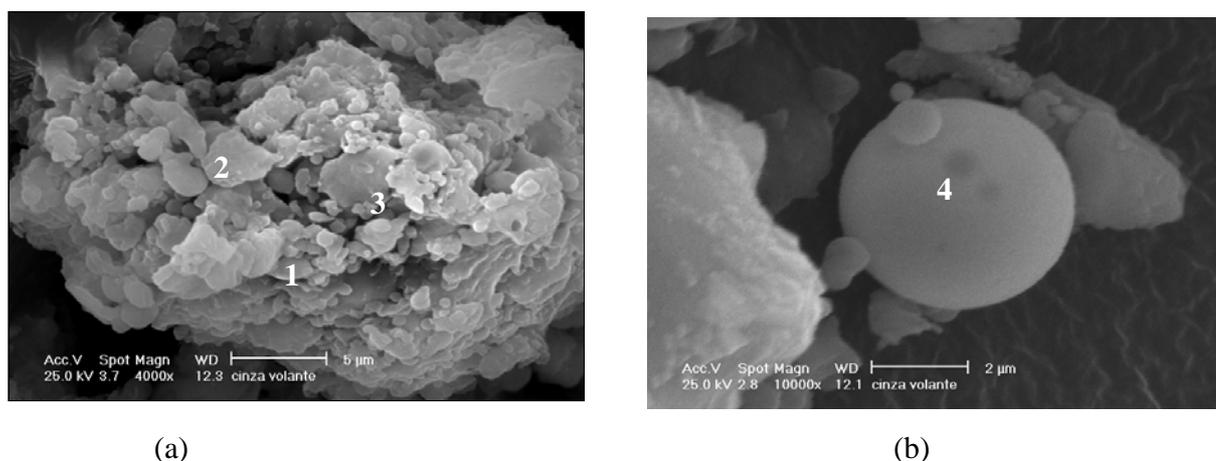


Figura 18 Micrografias (MEV por elétrons secundários) da cinza volante (CV) A no seu estado original. (a) aglomerado de partículas esféricas e partículas angulosas (4.000X) (b) destaque de uma partícula esférica de CV (10.000X). Os números representam os locais em que foram realizadas análises por EDS

Na figura 18a é observado um aglomerado de partículas esféricas e partículas irregulares, algumas de tamanho sub-micrométrico. Na figura 18b é mostrada uma partícula esférica de CV. Os números indicados nessas figuras representam os locais em que foram

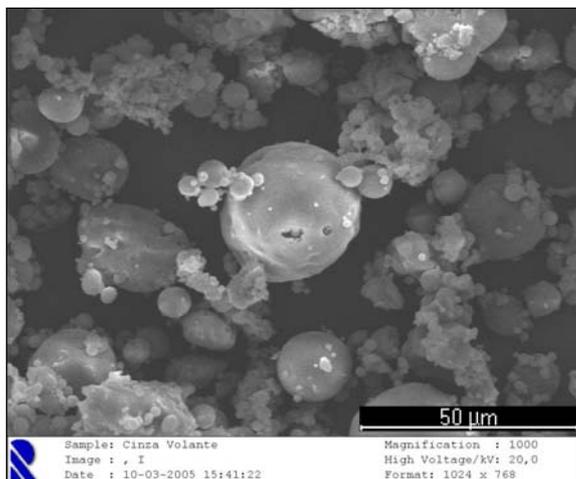
realizadas análises por espectroscopia por dispersão em energia (EDS), cujos resultados podem ser observados na tabela 16.

Tabela 16 Análise química elementar semi-quantitativa da cinza volante A, determinada por EDS, cujos pontos de análise são apresentados nas figuras 18a e 18b

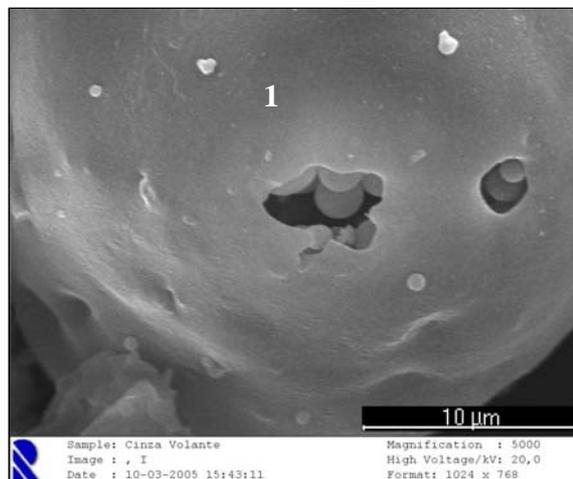
Posição	Elemento					
	Teor (%)					
	O	Al	Si	Ti	Fe	K
1	28,91	23,31	44,95	0,90	-	-
2	32,12	23,90	37,07	-	-	0,92
3	33,73	22,07	42,86	-	-	1,34
4	42,16	18,64	35,50	-	2,38	1,32

A análise por EDS confirma que a cinza volante A é composta predominantemente por Si, Al e O, de acordo com os resultados da análise química (tabela 15). Com base nos resultados pontuais da análise por EDS, o valor médio da relação atômica Si/Al é de 1,60.

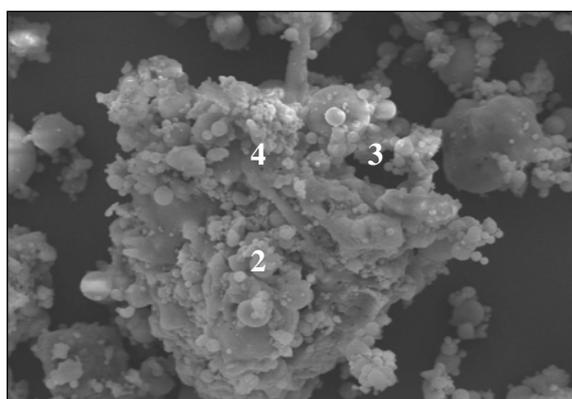
As figuras 19a, 19b e 19c mostram o aspecto morfológico das partículas da cinza volante B antes do processo de ativação.



(a)



(b)



(c)

Figura 19 Micrografias (MEV por elétrons secundários) da cinza volante (CV) B no seu estado original. (a) partículas esféricas e angulosas (1.000X) (b) Plerosfera contendo partículas cenosféricas de CV (5.000X) e (c) aglomerado de partículas esféricas em uma partícula angulosa de CV (1.000X). Os números representam os locais em que foram realizadas análises por EDS

A figura 19a mostra que a CV é composta de partículas esféricas e angulosas. Dentre partículas esféricas há aquelas denominadas plerosferas, partículas ocas que apresentam em seu interior, microesferas denominadas cenosferas, como mostrado em destaque na figura 19b. Na figura 19c são verificadas diversas partículas de CV aglomeradas em uma partícula de CV angulosa. Os números representam os locais em que foram realizadas as análises pontuais por EDS, cujos resultados são mostrados na tabela 17.

Tabela 17 Análise química elementar semi-quantitativa da cinza volante B, determinada por EDS, cujos pontos de análise são apresentados nas figuras 19a, 19b e 19c

Posição	Elemento						
	Teor (%)						
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Ca
1	45,09	15,26	35,73	1,19	1,24	1,45	-
2	54,26	13,29	29,20	1,99	-	1,23	-
3	42,67	13,59	31,03	8,15	1,21	1,92	1,39
4	61,89	9,64	24,18	1,37	-	1,03	1,88

Semelhante aos resultados verificados na análise por EDS para a cinza volante A (tabela 16), a cinza B também é composta predominantemente por Si, Al e O. Porém, o valor médio da relação atômica Si/Al nessa CV é de 2,23, valor esse superior ao obtido pela cinza A. Essa verificação está de acordo com os resultados da análise química apresentada

na tabela 15, pois a percentagem de SiO₂ na cinza B é superior à da cinza A. Outra constatação foi o fato de algumas partículas de CV serem ricas em Fé, contrastando-se com as demais.

O diâmetro médio das partículas de CV ($\varnothing_{\text{médio}}$ (μm)) foi determinado com o auxílio do granulômetro a laser marca CILAS e a massa específica foi medida utilizando os procedimentos da NBR NM 23 (ABNT, 2000). Esses resultados estão mostrados na tabela 18.

Tabela 18 Características físicas das cinzas volantes A, B e B*

Cinza volante	$\varnothing_{\text{médio}}$ (μm)**	R.I (%)	P.F. (%)	Área Esp. Blaine (m ² /kg)	Massa específica (g/cm ³)
A	23,74	97,0	0,02	270	2,17
B	29,21	97,2	0,03	344	2,08
B *	12,38	97,1	0,03	455	2,20

* após processo de cominiução

** determinado com granulômetro à laser. Os gráficos de distribuição granulométrica das cinzas A e B, assim como a metodologia utilizada para o processo de cominiução da cinza B encontram-se em anexo

R.I. Resíduo solúvel

P.F. Perda ao fogo por calcinação 950 ± 50°C

3.1.2 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa de dimensões padronizadas em 4 faixas granulométricas – 1,2, 0,6, 0,30 e 0,15 mm. A massa específica foi de 2,6 g/cm³.

3.1.3 Ativadores alcalinos

Foram adotados dois ativadores nesse trabalho: o hidróxido de sódio (NaOH) utilizado foi do tipo comercial (embalagem com 25 kg) e o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, do tipo P.A marca Cromoline®. O primeiro com pureza de 97% e o segundo com pureza de 99%.

A escolha desses ativadores foi devido a questões econômicas, pois o seu custo é inferior a de outros ativadores como, por exemplo, o KOH e o Na₂SiO₃.

3.2 Métodos

A metodologia empregada visou avaliar a influência das cinzas volantes (CV), das relações molares³⁵ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (N/S) e CaO/SiO_2 (C/S), das temperaturas de cura (24 h iniciais) e das idades nas propriedades mecânicas e microestruturais das amostras álcali-ativadas.

Para facilitar a leitura do texto, a identificação das amostras será realizada da seguinte forma: amostra RMvvvTTIId”, onde:

RM – identificará a **R**elação **M**olar em estudo: N/S ou C/S. Para a primeira relação, as amostras foram preparadas com ativador na forma isolada (NaOH); para a segunda, na forma combinada (NaOH + Ca(OH)₂);

vvv – o valor da relação molar N/S ou C/S;

TT – a temperatura de cura em que as amostras álcali-ativadas foram submetidas nas primeiras 24 h após a moldagem;

II – idade da amostra álcali-ativada em que foi caracterizada mecânica (argamassas) e microestruturalmente (pastas).

d - dias

Por exemplo, “amostra N/S 03050180d”: identifica as amostras preparadas com o ativador NaOH, cujo valor da relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre os reagentes (ativador + CV) é de 0,30, curadas à temperatura de 50°C/24h, com idade de 180 dias.

Na tabela 19 são esquematizadas as etapas adotadas no programa experimental, o preparo e a análise das amostras de pastas e argamassas álcali-ativadas.

Tabela 19 Etapas do programa experimental: ensaios de resistência à compressão realizados em corpos-de-prova (CPs) de argamassas álcali-ativadas; as caracterizações microestruturais foram realizadas em pastas álcali-ativadas

³⁵ O cálculo da relação molar leva em consideração os materiais reagentes (ativador (es) alcalino (s) + cinza volante)

Etapa	Cinza Volante ($\bar{\phi}$ médio μm)	Ativador	Relação Molar		Temperatura de cura nas 24 h iniciais	Resistência à compressão Idades avaliadas (dias)
			N/S	C/S		
1ª	A (23,74)	NaOH	-	0,2	50°C, 65°C, 80°C	1, 7, 28, 91, 180
				0,3		
				0,4		
2ª	B (29,21)			0,2		
				0,3		
				0,4		
3ª	B (29,21)	NaOH	0,3	0,05	80°C	1, 7, 28, 91
				0,15		
				0,25		
	B (12,38)	Ca(OH) ₂		0,05		1, 7, 28, 91
				0,15		
				0,25		

As indicações em negrito mostram as relações molares, as temperaturas de cura e as idades em que as pastas foram caracterizadas morfológica (MEV/EDS), mineralógica (DRX) e estruturalmente (IV)
N/S representa a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre os reagentes (NaOH e cinza volante)
C/S representa a relação molar CaO/SiO_2 entre os reagentes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e cinza volante)

A justificativa para a escolha dessa metodologia é descrita a seguir:

Na primeira etapa utilizou-se a cinza volante A e nas etapas dois e três, a cinza volante B, com o propósito de ser avaliada a influência da composição química nas características finais dos produtos álcali-ativados, mantidas as mesmas relações N/S e as mesmas condições de preparo. Contudo, a temperatura de cura adotada como padrão nas etapas dois e três foi à de 80°C, possibilitando uma redução do n° de amostras em relação ao experimento realizado na primeira etapa.

A terceira etapa foi adotada com o objetivo de ser avaliada a influência do uso combinado de ativadores ($\text{NaOH}+\text{Ca}(\text{OH})_2$) nas características finais dos produtos álcali-ativados. A adoção do processo de cominuição da cinza volante B original³⁶ foi em consequência da instabilidade mecânica apresentada pelas amostras álcali-ativadas preparadas com a CV na forma original ($\bar{\phi}_{\text{médio}}$ 29,21 μm), nos estudos preliminares.

³⁶ A cinza beneficiada pelo processo de cominuição foi denominada cinza volante B*

Ressalta-se que as amostras curadas em estufa foram protegidas na superfície dos moldes por um filme de polietileno, para simular uma cura “hidrotérmica”. Segundo Barbosa (1999), esse processo se faz necessário para evitar a evaporação excessiva da água presente nas amostras álcali-ativadas durante a cura térmica, uma vez que essa água é importante para o processo de polimerização.

Em todas as etapas, após o período de cura térmica de 24 h, as amostras foram removidas dos moldes, identificadas e colocadas em sala climatizada à temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 50% até as datas estabelecidas para os ensaios de resistência à compressão em argamassas álcali-ativadas e as caracterizações microestruturais nas respectivas pastas álcali-ativadas. Exceção a esse procedimento foi realizado para as amostras de argamassas que seriam ensaiadas em compressão na idade de 1 dia, as quais, após serem removidas dos moldes, foram expostas à temperatura de secagem em estufa à 80°C por mais 1,5 h.

A seguir, serão apresentados os procedimentos de preparo das pastas álcali-ativadas, das argamassas álcali-ativadas e as formulações adotados (em composições molares) correspondentes a cada uma das etapas do programa experimental.

3.2.1 Pastas álcali-ativadas

As pastas foram obtidas através da mistura do(s) ativador(es) alcalino(s) com a CV em um misturador mecânico de eixo vertical, modelo BD71, com capacidade de 5 litros.

Chama-se a atenção para a relação água/aglomerante (a/agl.), que não foi adotada como uma constante entre as diferentes composições das pastas. Esse procedimento foi realizado em virtude de estudos prévios mostrarem índices de consistência muito distintos entre as pastas a serem estudadas. Assim, a relação a/agl. foi estabelecida a partir da quantidade de água necessária para a obtenção da água da pasta de consistência normal, conforme procedimentos da NBR NM 43 (2002). Porém, a consistência das pastas foi estabelecida a partir da solução ativadora e, uma vez acertada a quantidade de água dessa solução que permitisse a pasta de consistência normal, essa pasta era lançada em moldes cilíndricos plásticos de diâmetro de 3,0 cm e altura de 5,0 cm e colocada na estufa por 24 h, em uma temperatura de cura pré-estabelecida, conforme apresentado na tabela 19.

Para as análises microestruturais foram utilizadas técnicas de análises instrumental como o microscópio eletrônico de varredura (MEV), com imagens de elétrons secundários, acoplado com microsonda eletrônica (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV). Para essas análises optou-se pelo uso de pastas, em vez de argamassas, para evitar sobreposições do quartzo da areia e do quartzo das CV nos espectros de DRX e de IV, o que possibilitou a obtenção de espectros sem a interferência do quartzo da areia. As amostras analisadas com MEV/EDS, DRX e IV, nas idades indicadas na tabela 19, foram imersas em acetona (P.A.) por um período inicial de 10 minutos, sendo após colocadas em um recipiente e secas em estufa por 10 minutos à temperatura de 50°C. Em seguida, foram identificadas e colocadas em dessecador com sílica gel. As amostras só foram retiradas do dessecador, quando foram preparadas e enviadas para análise. Os procedimentos de preparo para cada análise serão descritos em seguida.

A escolha destes métodos de análise teve a intenção de fornecer informações extras, em nível microscópico, que permitissem uma melhor compreensão dos fenômenos relacionados à álcali-ativação nas pastas endurecidas, em diferentes idades, e assim contribuir para a análise de correlação entre os resultados de resistência à compressão e a microestrutura desenvolvida.

3.2.1.1 Difração de Raios X

Para a caracterização mineralógica das pastas álcali-ativadas foi utilizado um difratômetro de difração de raios X, marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador de grafita e ânodo de cobre operado a 40kV e 40mA. As análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS.

Para a realização das análises de DRX, nas idades definidas para cada etapa do programa experimental, pequenos fragmentos foram removidos das pastas e cominuídas para que permitisse a obtenção de um material em pó passante na peneira # 200 (0,074 mm). A identificação dos compostos presentes nas amostras ativadas foi realizada com o auxílio do Programa Philips X` Pert.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Modelo X20 Philips, imagens geradas por elétrons secundários, acoplado com sonda de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), marca EDAX. Com essa sonda foi possível realizar a análise elementar semi-quantitativa das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Escola de Engenharia da UFRGS.

Os resultados referentes às análises por EDS, apresentados nesse trabalho, são os valores médios representativos de três análises pontuais de cada partícula (ou local) de interesse. Ou seja, para a validação e apresentação dos resultados referentes a cada análise química elementar semi-quantitativa, no mínimo outras duas análises eram realizadas. O uso do EDS foi com o objetivo de avaliar a possível influência das relações atômicas Si/Al, Na/Si, Ca/Si, Na/Ca nas características mecânicas e microestruturais das amostras álcali-ativadas, tendo-se como referência os valores médios destas mesmas relações, determinados por EDS a partir de partículas de CV em sua forma original.

Para a realização das análises por MEV, nas idades definidas para cada etapa do programa experimental, pequenos fragmentos foram removidos das pastas álcali-ativadas, colocados em um porta-amostras metálico e revestidos com uma camada de ouro. Após esse processo é que foram inseridos no microscópio. A deposição de ouro (que também pode ser de carbono) é necessária em amostras não condutoras (neste caso as pastas álcali-ativadas) para garantir o fluxo dos elétrons “bombardeados” através da superfície das amostras e permitir a obtenção de imagens de alta definição.

3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)

O uso da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*, abreviado nesse trabalho como IV, da CV no seu estado original e no seu estado álcali-ativado teve como objetivo identificar as mudanças ocorridas na estrutura da CV após submetida a um ambiente

fortemente alcalino, através da identificação dos grupos vibracionais na região do IV médio (4000 a 400 cm^{-1}). Essa técnica, em conjunto com a DRX e MEV, proporcionou informações que contribuiriam para um conhecimento mais abrangente dos mecanismos e fenômenos que regem o processo de álcali-ativação da CV.

As análises de IV foram realizadas com o auxílio do espectrômetro de infravermelho Spectrum 1000 da Perkin Elmer. A partir das amostras de CV, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e das pastas álcali-ativadas, foram preparadas pastilhas de mistura dessas amostras com KBr (grau espectroscópico), aproximadamente 100-150 mg de KBr para 1-5 mg de amostra, pulverização, homogeneização e colocação da mistura em pastilhador - molde p/ pastilhas, prensagem em prensa hidráulica manual aprox. 5 toneladas por 15-20 s. Após a moldagem, a pastilha foi colocada em porta-amostras do espectrômetro para procedimento da análise. Salienta-se que antes da análise de cada amostra, foi realizada a análise de uma pastilha apenas com KBr puro - *background*. As amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS.

3.2.2 Argamassas álcali-ativadas

O desenvolvimento das propriedades mecânicas das argamassas álcali-ativadas foi monitorado através de ensaios de resistência à compressão até a idade de 180 dias. O equipamento utilizado foi uma prensa marca Shimadzu com capacidade para 200 toneladas.

Para a preparação dessas argamassas, foram seguidos alguns procedimentos estabelecidos pela NBR 7215 (ABNT, 1996), como por exemplo: a relação aglomerante (cinza volante) e agregado miúdo foi de 1:3; moldes cilíndricos de diâmetro 5 cm e altura de 10 cm; procedimentos de lançamento e adensamento das argamassas nos moldes metálicos, que estabelece o preenchimento em cada molde em quatro camadas, sendo necessária em cada camada a aplicação de 30 golpes. Observa-se que foi colocado em cada molde um filme de polietileno para que não houvesse aderência do CP às paredes do molde.

Porém, foram necessárias algumas modificações para viabilizar a obtenção das argamassas álcali-ativadas, descritas a seguir:

- a) 4 frações de areia foram utilizadas para cada traço – material retido entre as peneiras: 2,4 – 1,2; 1,2 – 0,6; 0,6 – 0,30; 0,30 – 0,15, representando cada uma 25% do agregado miúdo, conforme estabelece a norma. Entretanto, essa areia foi proveniente do rio Guaíba – Porto Alegre – e não do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT). Esse procedimento foi adotado por razões econômicas e de disponibilidade do material fornecido pelo IPT. Além disso, a areia adotada nesse trabalho segue o padrão secundário para a areia normal do Rio Tietê a partir da areia do Rio Guaíba, conforme sugere Recena (1994). Esse autor comprovou que não houve diferença significativa nos resultados de resistência à compressão, conforme procedimentos da NBR 7215 (ABNT, 1991), para as amostras preparadas com a areia normalizada proveniente do IPT e a areia padrão secundário proveniente do Rio Guaíba;
- b) a norma estabelece que as amostras de argamassas utilizadas para a determinação da resistência à compressão do cimento sejam obtidas em equipamento de mistura padrão. Entretanto, a necessidade de 60 CPs, na primeira etapa deste trabalho, para cada composição estudada (4 amostras por idade/5 idades/ 3 temperaturas) fez com que fosse adotada uma betoneira, modelo BSK 100, com capacidade de 120 litros. Isso permitiu a obtenção de uma “batelada” única, representativa, o que seria muito difícil no equipamento padrão, em consequência do excessivo número de moldagens que seriam necessárias. Todos os procedimentos de moldagens e ensaios realizados nas amostras obtidas nas etapas 2 e 3 foram os mesmos adotados na primeira etapa, mantendo-se dessa forma as mesmas condições experimentais em todo o trabalho;
- c) a relação a/agl. de 0,48, estabelecida pela norma, não foi adotada como padrão nesse trabalho. As argamassas moldadas na primeira etapa (cinza volante A) com essa relação não apresentaram condições de serem lançadas nos moldes, pois seu aspecto era muito seco (tipo “farinha de mandioca”). Por essa razão, após o período de 1 h – entre a ativação da CV e a homogeneização da pasta com o agregado miúdo no misturador – foi avaliada a consistência da argamassa na mesa de consistência. A água adicionada, quando necessária, foi aquela que permitisse à argamassa o índice de consistência de $160 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$. Esse índice foi

estabelecido como padrão para o presente trabalho, pois as argamassas com esse índice não apresentaram exsudação excessiva na preparação dos CPs para o ensaio à compressão axial. Esse procedimento permitiu fácil adensamento das misturas nos moldes e a ausência de falhas nos CPs. Aliás, esse aspecto deve ser levado em consideração, pois na medida em que é elevada a relação N/S, mais viscosa se torna a pasta e conseqüentemente mais difícil é seu adensamento nos moldes. Isso contribui para a permanência de vazios nas amostras o que pode comprometer seu desempenho nos ensaios mecânicos, e por isso “mascarar” a influência das variáveis estudadas (CV, relação N/S, temperatura de cura, idade). É importante salientar que não foi utilizado aditivo plastificante nas argamassas, o que permitiria adotar a relação a/agl. estabelecida na norma, pois o aditivo poderia ser inútil devido à elevada alcalinidade inicial do meio.

Foram adotados os seguintes passos adicionais para a obtenção das argamassas álcali-ativadas:

- a) O preparo da solução ativadora foi realizado com antecedência aproximada de 15 h ao preparo das argamassas. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de garantir o completo resfriamento da solução no momento do seu contato com a CV;
- b) primeiro, a solução ativadora foi lançada no misturador. Em seguida, com o equipamento em movimento, a CV foi misturada àquela solução por um período de 30 minutos. Após esse período, foi adicionado o agregado miúdo: as partículas de maior diâmetro (1,2 mm) foram lançadas primeiro, e apenas quando completado o processo de homogeneização daquelas partículas com a pasta álcali-ativada é que foram adicionadas as partículas de ϕ 0,6 mm, e assim sucessivamente até serem colocadas as partículas de menor diâmetro (0,15 mm). O tempo ideal para a homogeneização completa de todo o agregado miúdo para a obtenção da argamassa álcali-ativada foi de 30 minutos. Portanto, o tempo total entre a ativação da CV até a obtenção da argamassa foi de 1 h. Esse tempo foi estabelecido para os materiais e o equipamento misturador utilizados nesse trabalho, podendo ser distinto para outros trabalhos. É importante salientar que amostras sem cura térmica não se

apresentavam rígidas mesmo dois dias após sua moldagem, o que inviabilizou a determinação dos tempos de pega com o uso do aparelho de Vicat.

3.2.3 Primeira etapa do programa experimental

Na tabela 20 estão relacionadas as composições molares adotadas para a obtenção das pastas e argamassas à base de cinza volante A ($\bar{\phi}_{\text{médio}}$ 23,74 μm , AE 270 m^2/kg) álcali-ativadas na *Primeira Etapa* do programa experimental com solução ativadora de NaOH. Somado a essas informações, são mostradas também as relações molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (H/N) e a/agl. para a obtenção da água da pasta de consistência normal das pastas álcali-ativadas, em cada composição estudada, assim como as relações molares H/N e a/agl. obtidas para que o índice de consistência de cada argamassa permanecesse entre os limites estabelecidos na metodologia (160 mm \pm 20 mm).

Tabela 20 Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante A ($\bar{\phi}_{\text{médio}}$ 23,74 μm , AE 270 m^2/kg), a partir de solução de NaOH

Pastas e argamassas*				Pastas**		Argamassas ⁺		
N/S	S/A	N/A	Ms	H/N	a/agl	H/N	a/agl.	Consistência (mm)
0,20	4,45	0,89	5	16,07	0,550	18,11	0,622	174
0,30		1,33	3,33	10,34	0,502	11,64	0,566	171
0,40		1,78	2,5	7,47	0,458	8,51	0,522	165

N = Na_2O ; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; H = H_2O ; Ms – $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; a/agl. – relação água/aglomerante

*Cinza volante A - $\bar{\phi}_{\text{médio}}$ 23,74 μm

** relações necessárias para a obtenção da água da pasta de consistência normal

+ relações necessárias para que o índice de consistência das argamassas permanecesse dentro do limite estabelecido na metodologia (160 mm \pm 20 mm)

Na relação a/agl. é contabilizada a água presente no NaOH e a água adicionada para a mistura das amostras álcali-ativadas (pastas e argamassas)

3.2.4 Segunda etapa do programa experimental

Na tabela 21 estão listadas as composições molares adotadas para a obtenção das pastas e argamassas à base de cinza volante B ($\bar{\phi}_{\text{médio}}$ cinza B 29,21 μm , AE 344 m^2/kg) álcali-ativadas na *Segunda Etapa* do programa experimental com solução ativadora de

NaOH. Somado a essas informações, são mostradas também as relações molares H/N e a/agl. para a obtenção da água da pasta de consistência normal das pastas álcali-ativadas, em cada composição estudada, assim como as relações molares H/N e a/agl. obtidas para que o índice de consistência de cada argamassa permanecesse entre os limites estabelecidos na metodologia (160 mm ± 20 mm)

Tabela 21 Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante B ($\bar{\phi}_{\text{médio cinza B}}$ 29,21 μm , AE 344 m^2/kg), a partir de solução de NaOH

Pastas e argamassas *				Pastas**		Argamassas ⁺		
N/S	S/A	N/A	Ms	H/N	a/agl.	H/N	a/agl.	Consistência (mm)
0,20	8,19	1,63	5,0	9,06	0,357	12,12	0,468	161
0,30		2,45	3,33	5,53	0,300	8,04	0,435	176
0,40		3,27	2,5	3,84	0,260	5,15	0,35	151

N = Na₂O; S = SiO₂; A = Al₂O₃; H = H₂O; Ms – SiO₂/Na₂O; a/agl. – relação água/aglomerante

*Cinza volante B - $\bar{\phi}_{\text{médio}}$ 29,21 μm

** relações necessárias para a obtenção da água da pasta de consistência normal

⁺ relações necessárias para que o índice de consistência das argamassas permanecesse dentro do limite estabelecido na metodologia (160 mm ± 20 mm)

Na relação a/agl, é contabilizada a água presente no NaOH e a água adicionada para a mistura das amostras álcali-ativadas (pastas e argamassas)

3.2.5 Terceira etapa do programa experimental

Na tabela 22 estão sumarizadas as composições molares adotadas para a obtenção das pastas e argamassas à base de cinza volante B original ($\bar{\phi}_{\text{médio cinza B}}$ 29,21 μm , AE 344 m^2/kg) e a cinza volante B beneficiada ($\bar{\phi}_{\text{médio cinza B}^*}$ 12,38 μm , AE 455 m^2/kg) ativadas na **Terceira Etapa** do programa experimental com soluções combinadas de NaOH e Ca(OH)₂. Somado a essas informações, são apresentadas também as relações molares H/N e e a/agl. para a obtenção da água da pasta de consistência normal das pastas álcali-ativadas, em cada composição estudada, assim como as relações molares H/N e a/agl. obtidas para que o índice de consistência de cada argamassas fosse de 160 mm ± 20 mm. Porém, esses limites foram ultrapassados para as argamassas obtidas a partir da ativação da CV que foi beneficiada por cominuição ($\bar{\phi}_{\text{médio cinza B}^*}$ 12,38 μm), pois como o objetivo foi comparar o comportamento mecânico dessas amostras em relação àquelas amostras obtidas a partir da

CV de granulometria original, a relação a/agl. foi mantida constante. Para surpresa do autor, o índice de consistência das 3 argamassas estudadas contendo CV de menor diâmetro foi superior ao índice de consistência das argamassas contendo a CV de granulometria original. Ou seja, esse comportamento é distinto das amostras à base de cimento Portland, em que amostras com granulometrias menores necessitam maior relação a/agl. para atingir o mesmo índice de consistência.

Tabela 22 Composições molares para a obtenção de pastas e argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante B ($\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 29,21 μm , AE 344 m^2/kg) e cinza volante B* ($\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 12,38 μm , AE 455 m^2/kg), a partir de soluções combinadas de NaOH + Ca(OH)₂

Pastas e argamassas*					Pastas**		Argamassas ⁺			
C/S	N/S	S/A	N/A	Ms	H/N	a/agl	H/N	a/agl	Consistência (mm)	
									$\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 29,21 μm	$\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 12,38 μm
0,05	0,30	8,19	2,45	3,33	4,34	0,23	7,16	0,378	165	208
0,15					4,66	0,25	7,53	0,393	175	217
0,25					5,65	0,30	7,87	0,405	172	208

C = CaO; N = Na₂O; S = SiO₂; A = Al₂O₃; H = H₂O; Ms – SiO₂/Na₂O; a/agl. – relação água/aglomerante

*Cinza volante B - $\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 29,21 μm e $\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 12,38 μm

** relações necessárias para a obtenção da água da pasta de consistência normal, determinada a partir da cinza volante B ($\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 29,21 μm).

⁺ relações necessárias para que o índice de consistência das argamassas permanecesse dentro do limite estabelecido na metodologia (160 mm \pm 20 mm), determinadas a partir da cinza volante B ($\bar{\varnothing}_{\text{médio}}$ 29,21 μm)

Na relação a/agl, é contabilizada a água presente no NaOH, no Ca(OH)₂ e a água adicionada para a mistura das amostras álcali-ativadas (pastas e argamassas)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são mostrados os resultados de resistência à compressão obtidos nas argamassas álcali-ativadas. Após, serão mostrados os resultados das caracterizações microestruturais das pastas - mineralógica (DRX), estrutural molecular (IV) e de superfície de fratura (MEV/EDS) - a fim de correlacioná-las com os resultados de resistência à compressão das argamassas.

4.1 Primeira etapa experimental - amostras à base de cinza volante A álcali-ativadas ($\bar{\phi}$ médio cinza A 23,74 μm , AE 270 m^2/kg)

Nessa etapa as pastas e argamassas foram preparadas utilizando-se a cinza volante A, tendo-se como variáveis a relação molar N/S (0,20, 0,30 e 0,40) e a temperatura de cura nas primeiras 24 h (50, 65 e 80°C).

4.1.1 Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Os valores médios³⁷ de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras obtidas com relações molares N/S de 0,20, de 0,30 e de 0,40, curadas nas primeiras 24 h em temperaturas distintas de 50, 65 e 80°C, são apresentados na tabela 23.

³⁷ Os valores médios foram obtidos a partir de 4 CPs, sendo eliminados os valores expúrios, conforme procedimentos da NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados para cada CP encontram-se nos anexos.

Tabela 23 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para argamassas preparadas com relações molares distintas e submetidas a três temperaturas de cura nas primeiras 24 h, utilizando-se a CV tipo A

Idade (dias)	Resistência média à compressão (MPa)								
	Relação molar N/S								
	0,20			0,30			0,40		
	Temperatura de cura (°C)								
	50	65	80	50	65	80	50	65	80
1	0,74	0,64	0,89	2,20	1,78	3,61	0,90	1,18	2,69
7	1,76	1,59	1,31	3,01	3,63	5,53	2,40	3,15	5,25
28	2,18	1,76	1,79	9,22	8,99	11,85	8,94	9,57	13,74
91	2,20	2,06	2,23	12,41	11,67	14,30	16,26	15,32	17,69
180	2,39	1,94	1,48	12,52	12,08	14,91	19,34	19,38	21,28

A tabela 24 sintetiza os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA)³⁸ da influência da relação molar N/S, da temperatura de cura, da idade e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das amostras ativadas, ao nível de significância de 95%.

Tabela 24 Análise de Variância (ANOVA) do efeito da relação molar N/S, da temperatura de cura, da idade e da interação destes efeitos nos resultados de resistência à compressão das amostras álcali-ativadas, utilizando-se a CV tipo A

Fator	GDL	MQ	F _{Cal}	F _{0,05}	Significância*
Relação N/S	2	818,42	3979,8	3,10	S
Temperatura	2	33,29	161,91	3,10	S
Idade	4	463,86	2255,64	2,47	S
Relação N/S * Temperatura	4	9,80	47,67	2,47	S
Relação N/S * Idade	8	109,25	531,27	2,04	S
Temperatura * Idade	8	1,01	4,95	2,04	S
Relação N/S * Temp. * idade	16	0,62	3,03	1,76	S
Erro	87	0,206			

³⁸ A análise de variância foi realizada a partir dos resultados de resistência à compressão individual de cada CP, excluindo os valores expúrios, conforme Anexo II

GLD: Grau de liberdade

MQ: Média quadrática

Fcal: valor calculado de F

F0,05: valor tabelado para F para o nível de significância de 95%

S: significativo

NS: não significativo

* significância: $F_{cal} > F_{0,05} = S$

$F_{cal} < F_{0,05} = NS$

Com base nos resultados obtidos pela ANOVA, apresentados na tabela 24, pode-se constatar que tanto a relação molar N/S, a temperatura de cura e a idade, quanto à interação dessas variáveis apresentaram influência significativa nos resultados de resistência à compressão das amostras ativadas.

A figura 20 ilustra o efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas.

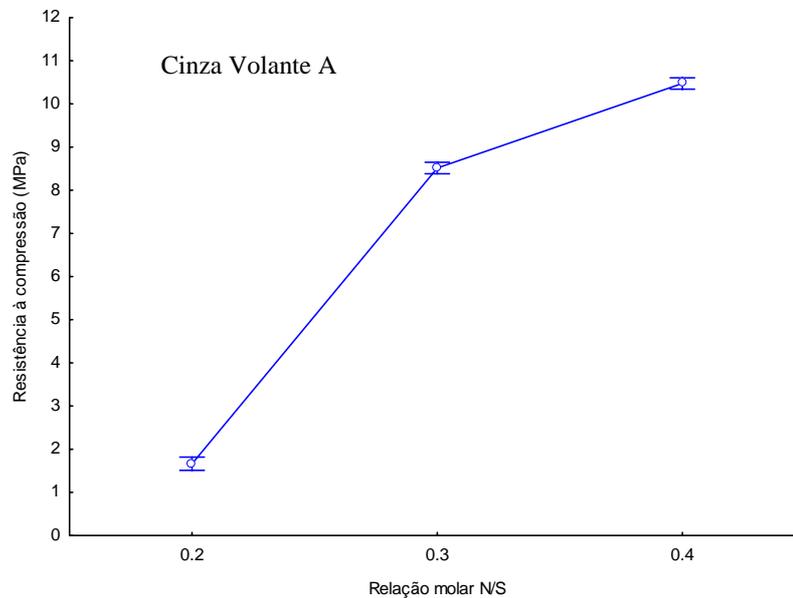


Figura 20 Efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas

Com base no comportamento mecânico mostrado na figura 20, é verificado que o aumento da relação molar N/S contribui para o ganho significativo da resistência à compressão. Ou seja, concentrações mais elevadas do ativador alcalino (NaOH) contribuirão para aumentar a resistência à compressão das amostras ativadas. Nesse caso, a relação molar N/S 0,40 oportunizou as resistências mais altas, entre as relações estudadas.

Porém, não se descarta a hipótese de existir uma relação ideal³⁹ N/S, de valor acima de 0,40, que proporcione às amostras contendo cinza volante A resistências superiores às obtidas nessa etapa.

Salienta-se, porém, que existem concentrações ideais do ativador que irão depender dos materiais precursores utilizados. Se esse limite ideal for ultrapassado, a matriz álcali-ativada poderá apresentar excesso de cátions e, possivelmente, comprometer o desempenho mecânico do produto final, como mostrado por Palomo *et al.* (1999). Nesse trabalho, os autores constataram que concentrações mais elevadas do ativador não significaram em acréscimo na resistência. Ao contrário, observaram que amostras ativadas com solução NaOH 12 M obtiveram resistências à compressão superiores (34,6 MPa) às atingidas por aquelas amostras que foram obtidas com solução 18 M (23,3 MPa), sob as mesmas condições de cura (85°C/24h). O excesso de NaOH na matriz álcali-ativada poderá desestabilizar a estrutura polimérica ou provocar precipitação e cristalização de NaOH e, conseqüentemente, ocorrer perdas mecânicas.

O efeito significativo da interação entre a relação molar N/S e a idade na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas, pode ser visto na figura 21.

Cinza Volante A

³⁹ O processo ideal de álcali-ativação será aquele que proporcione ao produto de interesse características satisfatórias sob os pontos de vista físico, químico, mecânico, de durabilidade e financeiro.

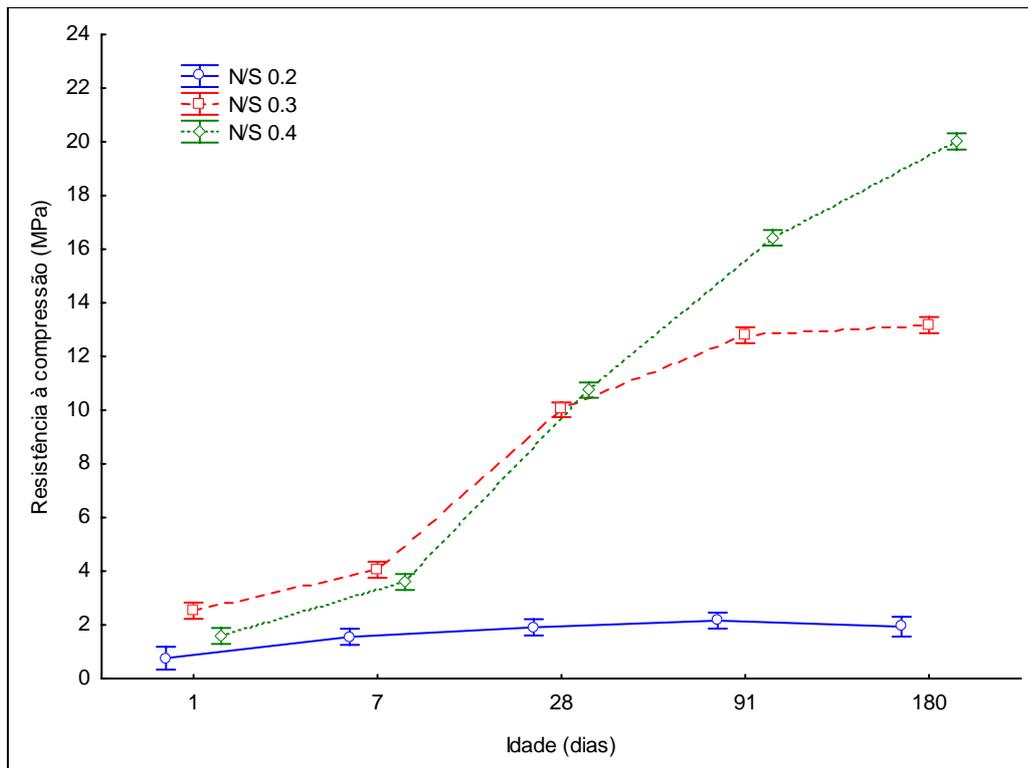


Figura 21 Efeito da interação entre a relação molar N/S e a idade na resistência à compressão das amostras de argamassas álcali-ativadas

Como ilustrado na figura 21, o avanço da idade contribuiu positivamente para o aumento significativo da resistência à compressão das amostras N/S 0,3 e N/S 0,4, semelhante ao que ocorre para as amostras à base de cimento Portland.

Na idade de 1 dia o comportamento da resistência é muito semelhante entre as amostras ativadas, independente da relação N/S.

É a partir da idade de 7 dias que já se observa que o comportamento mecânico para as amostras N/S 0,3 e N/S 0,4 é distinto do observado para as amostras N/S 0,2. Para as primeiras, o comportamento é ascendente até as idades de 91 e 180 dias, respectivamente. Para as amostras N/S 0,2, o comportamento mecânico se altera muito pouco ao longo do tempo. Ou seja, amostras à base de cinza volante A preparadas com baixas concentrações de NaOH (N/S 0,20) não apresentaram desempenho mecânico satisfatório, uma vez que valores de resistência da ordem de 2 MPa, para um material aglomerante, não são de interesse para a engenharia civil. Somado a isso, os resultados de resistência à compressão

dessas amostras apresentaram valores de desvio relativo bastante acentuados (vide Anexo II).

Nesse caso, variáveis como temperatura de cura e idade não influenciaram significativamente no ganho de resistência à compressão das argamassas N/S 0,20. O baixo desempenho mecânico dessas argamassas foi devido ao ataque insuficiente da CV, não sendo capaz de gerar a solubilização da CV e a formação de uma quantidade representativa do gel aluminossilicato. Essa afirmação será avaliada mais tarde na caracterização microestrutural das pastas álcali-ativadas.

Por outro lado, nota-se na figura 21 que houve uma maior interação entre o NaOH e a CV quando a relação molar N/S foi igual a 0,40 para as idades mais avançadas (91 e 180 dias). Isso significa que a idade irá influenciar de forma mais efetiva para o ganho de resistência à compressão para aquelas amostras que apresentarem valores mais altos de N/S. Nesse caso, percebe-se que é a partir da idade de 28 dias que as amostras N/S 0,40 começam a ganhar destaque no desempenho mecânico em relação ao observado para as amostras N/S 0,30. Por exemplo, entre as idades de 28 e 180 dias, o aumento médio significativo nos valores de resistência das amostras N/S 0,40 foi de 86%, enquanto que nas amostras N/S 0,30 esse aumento foi de apenas 31 %.

Esse comportamento é distinto do observado por Teixeira-Pinto e Jalali (2003). Os autores não verificaram diferença significativa para os valores de resistência à compressão em amostras à base de MK álcali-ativado entre as idades de 7 e 28 dias. Ou seja, a álcali-ativação ocorreu com velocidade mais alta do que nas amostras à base de cinza volante (CVAA). Isso pode estar relacionado à matéria-prima utilizada (MK), que normalmente apresenta maior finura, maior teor de Al e, portanto, maior reatividade quando comparadas às amostras com CV. Além disso, a CV é constituída por plerosferas, em cujo interior se encontram as microesferas. Para que o ativador alcalino consiga entrar em contato com as microesferas, e assim ocorrer sua solubilização, antes é necessário romper as plerosferas, como pode ser observado nas figuras 22a e 22b.

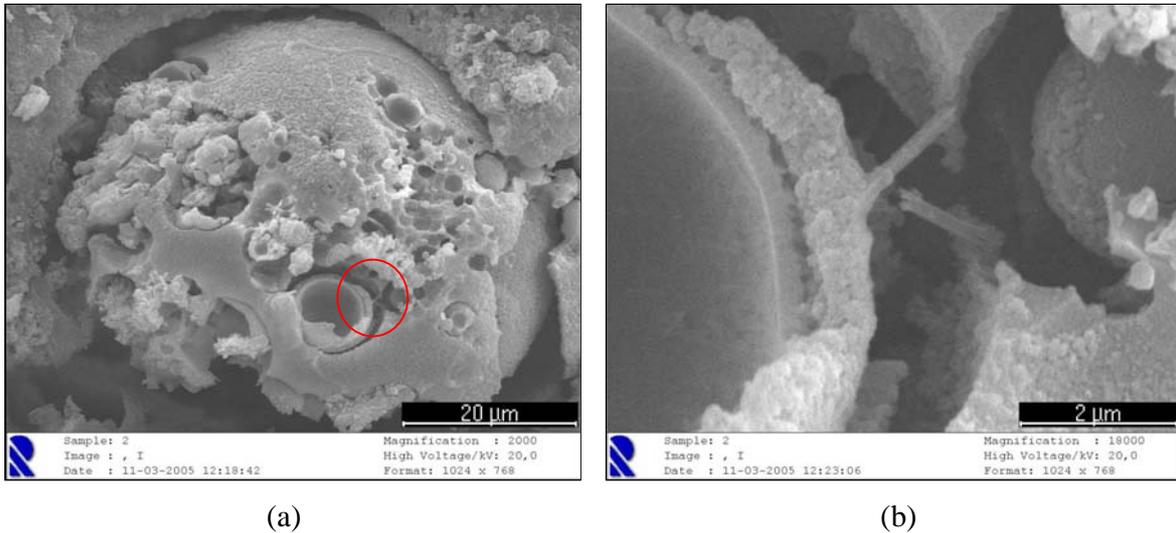


Figura 22 Aspecto morfológico de uma pasta à base de cinza volante álcali-ativada, com idade de 28 dias (a) plerosfera parcialmente solubilizada, permitindo a visualização das microesferas contidas em seu interior (b) aspecto da casca externa da microesfera atacada pelo ativador alcalino. Região assinalada na figura 22a

Fonte: Vargas *et al.*(2006)

A figura 22a revela o aspecto da superfície porosa de uma plerosfera de CV e também das cenosferas presentes no seu interior, após seu contato com o ativador alcalino. Observa-se que o ativador alcalino atingiu as cenosferas somente após ocorrer a dissolução parcial da casca externa da plerosfera, mostrando que a polimerização da estrutura nas plerosferas ocorre do seu exterior para o interior, com o ataque às microesferas. Essas observações estão de acordo com o modelo proposto para a álcali-ativação de CV apresentado por Fernandez-Jimenez *et al.* (2005).

Esta explanação justifica o ganho de resistência que é observado ao longo do tempo nas amostras álcali-ativadas, sobretudo entre as idades de 7 e 28 dias. Ressalta-se que a reação dessas microesferas gera produtos extras de reação, empacotando a microestrutura e daí, gerando aumento significativo na resistência da ordem de 199% nesse período para as amostras N/S 0,40.

A figura 23 mostra o efeito da interação entre a relação N/S e a temperatura de cura, na resistência à compressão das amostras ativadas.

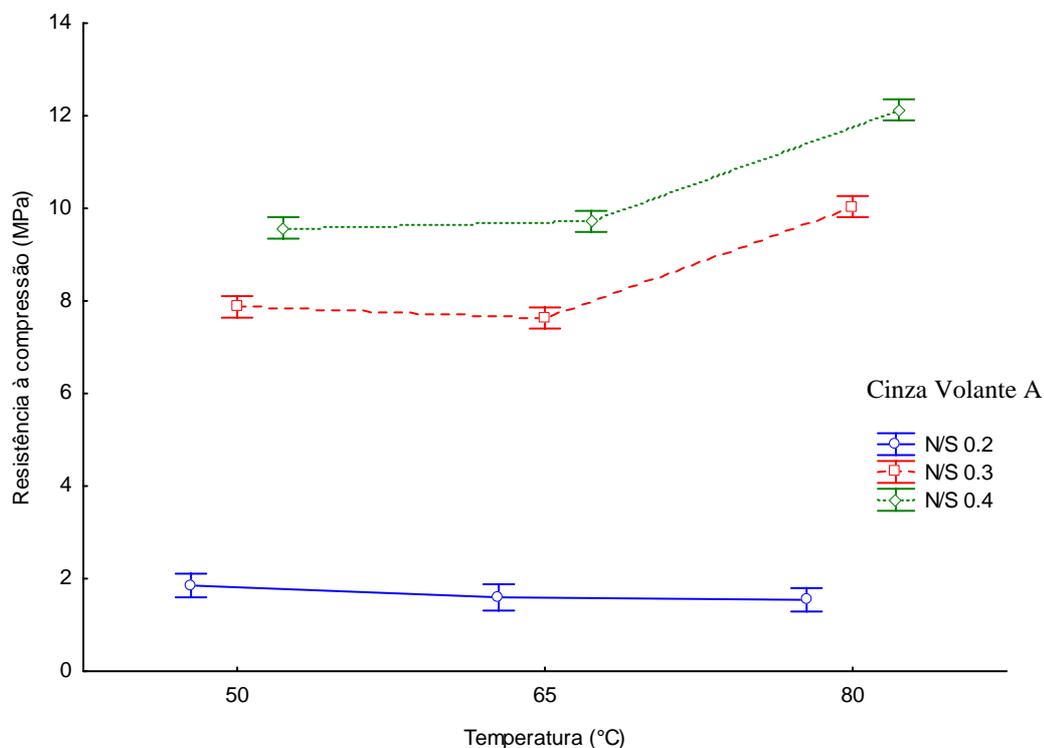


Figura 23 Efeito da interação entre a relação N/S e a temperatura de cura na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Utilizando-se a figura 23, somado aos resultados obtidos com o método de Fischer (vide Anexo IX), foi verificado que a temperatura de cura não influenciou significativamente na resistência à compressão das amostras N/S 0,20. Em relação às amostras N/S 0,30 e 0,40 não houve acréscimo significativo na resistência à compressão com a elevação da temperatura de cura de 50 para 65°C. Porém, quando foi elevada para 80°C, houve ganho significativo tanto para as amostras N/S 0,30 quanto para as amostras N/S 0,40. Isso mostra que a temperatura de cura de 80°C foi a que proporcionou a maior eficiência do ataque alcalino à CV e, conseqüentemente, revelando os melhores resultados de resistência à compressão.

Analisando-se apenas os valores de resistência (Anexo IX) das amostras N/S 0,40 nas temperaturas de 50, 65 e 80°C – idade de 180 dias – não foi verificada diferença

significativa entre os valores das amostras curadas a 50 e 65°C, existindo, entretanto, diferença significativa para os resultados de resistência das amostras curadas à 80°C (resultados analisados pelo método de Fischer, anexo IX) . Ressalta-se que esta temperatura foi a que melhores resultados forneceu, com os materiais e as condições adotadas nesse trabalho.

A figura 24 mostra o efeito da interação entre a idade e a temperatura de cura (nas primeiras 24 h), na resistência à compressão das argamassas de CVAA.

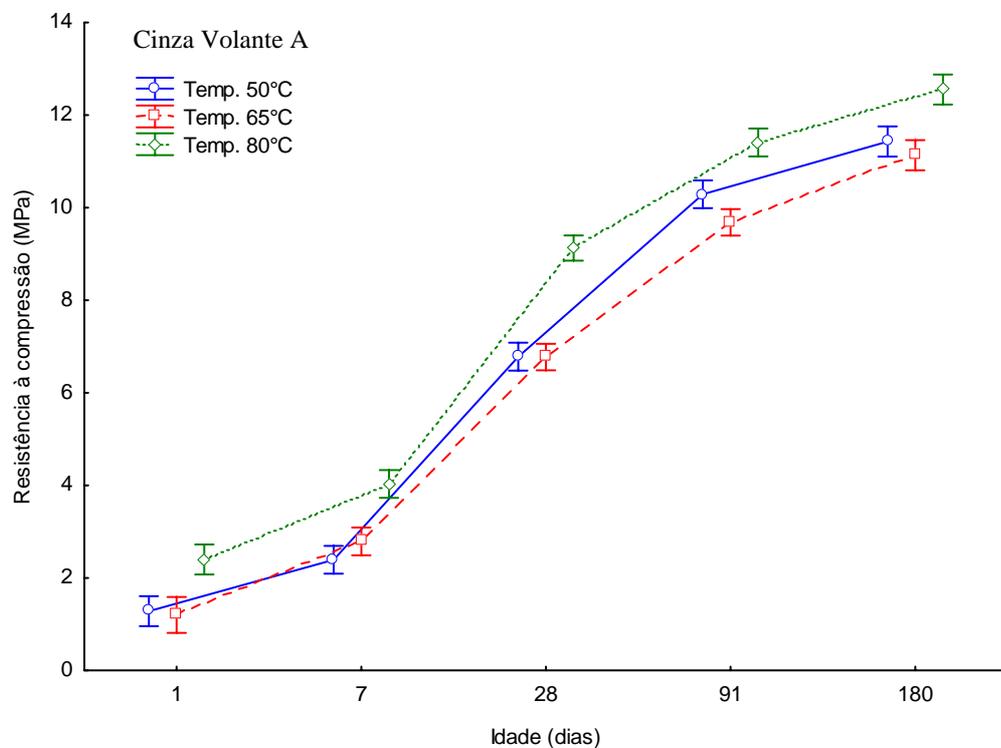


Figura 24 Efeito da interação entre a idade e a temperatura de cura na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Como apresentado na figura 24, o avanço da idade contribuiu significativamente para o aumento da resistência à compressão das amostras ativadas, independente da temperatura de cura.

Foi verificado anteriormente, pelo método de Fischer, que o aumento da temperatura de cura das amostras ativadas de 50 para 65°C não influenciou significativamente a resistência à compressão. Na figura acima esse comportamento fica evidente, pois se observa que os resultados à compressão são semelhantes entre as amostras curadas nessas temperaturas, para todas as idades analisadas. Outra constatação, também já apresentada anteriormente, é que a temperatura de cura de 80°C/24 h foi a que promoveu os melhores resultados em todas as idades ensaiadas. Porém, pode ser observado na figura 24 que na medida em que a idade avança, há uma redução da diferença entre os valores médios de resistência à compressão entre aquelas amostras curadas à 80°C e aquelas curadas a temperaturas mais baixas (50 e 65°C). Por exemplo, na idade de 1 dia essa diferença é próxima à 71% (2,4 MPa amostras curadas à 80°C; 1,4 MPa amostras curadas à 50°C e curadas à 65°C). Na idade de 180 dias, essa diferença é de apenas 12% (12,8 e 11,4 MPa, respectivamente).

Fernández-Jiménez *et al.* (2003), estudando CVAA, verificaram que o acréscimo na resistência à compressão entre as idades de 7 e 28 dias foi de 6,8% como apresentado na tabela 7. As condições utilizadas para a cura das amostras (85°C/24 h, e após à 25°C) foram semelhantes às utilizadas no presente trabalho. No entanto, esse foi baixo quando comparado ao acréscimo de 114% verificado para as amostras NS04080, no mesmo período. Isso se deve provavelmente a fatores como as características físicas da CV (granulometria, área específica, entre outros) e do tipo de ativador alcalino empregado. Isso porque Fernández-Jiménez *et al.* (2003) verificaram também que, quando aquelas mesmas amostras foram expostas à 85°C até a idade de ensaio (7 dias), o ganho de resistência foi da ordem de 49% quando comparado aos valores de resistência na idade de 28 dias, das amostras curadas à 85°C/24 h. Ou seja, a policondensação é uma reação termoativa e, além disso, a presença de álcalis faz baixar a temperatura e o tempo necessários para ocorrer a reação. No caso das amostras submetidas à temperatura de 85°C até a idade de 7 dias, houve a antecipação das reações de policondensação e conseqüentemente resistências mais elevadas foram obtidas em menor espaço de tempo.

A interação significativa entre a idade, a temperatura de cura e a relação molar N/S na resistência à compressão das amostras ativadas está plotada na figura 25.

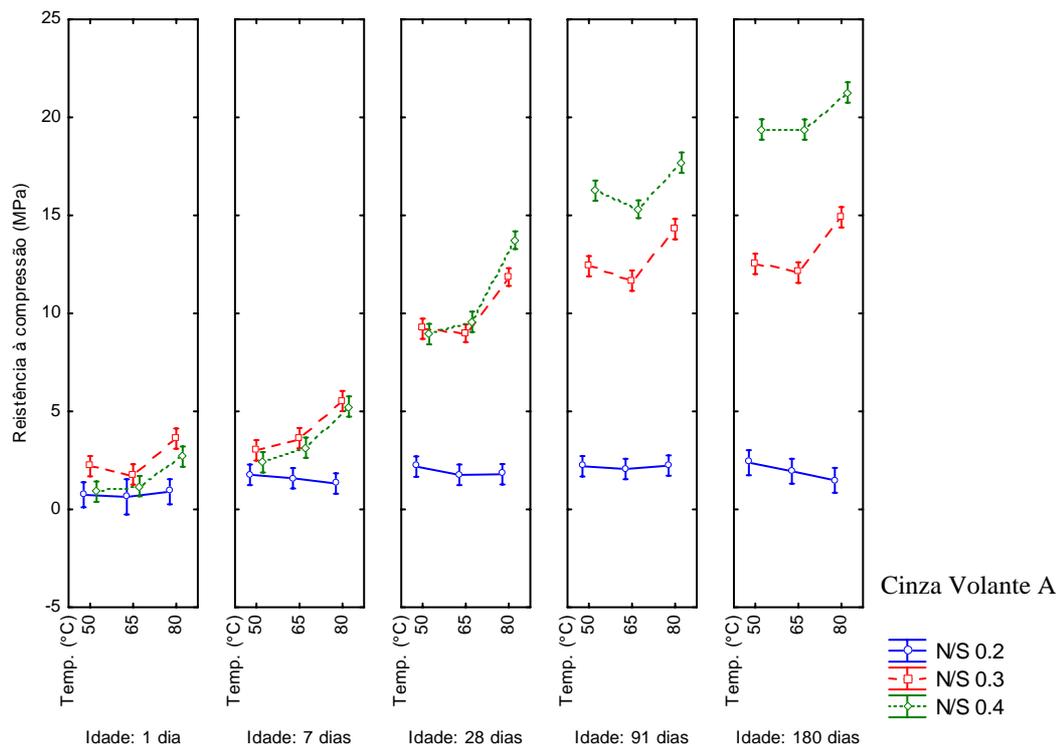


Figura 25 Efeito da interação entre a idade, a temperatura de cura e a relação molar N/S na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas

É possível observar que, na idade de 1 dia, os valores de resistência apresentam-se relativamente baixos (entre 1 e 4 MPa). Nesta idade fica difícil de ser avaliada a influência das variáveis em estudo na resistência à compressão. À medida que a idade avança, a influência das variáveis fica mais clara. Por exemplo, a idade influencia significativamente no ganho de resistência para as amostras N/S 0,30 e 0,40, independente da temperatura de cura. Contudo, é a partir de 91 dias que o desempenho mecânico das amostras N/S 0,40 ganha destaque em relação ao desempenho atingido pelas amostras N/S 0,30. Isso mostra que à medida que se aumenta a relação molar N/S, torna-se maior a influência da idade na resistência à compressão.

Outra constatação importante que se pode chegar observando a figura 25 é em relação à influência da temperatura de cura na resistência à compressão das amostras N/S 0,30 e 0,40. Independente da idade, a temperatura de cura de 80°C/24 h foi a que proporcionou os melhores resultados de resistência à compressão. Assim, temperaturas

mais altas de cura foram benéficas para o aumento da resistência à compressão. Porém, é importante observar que à medida que a idade avançou, foi observada uma diminuição da diferença entre as resistências obtidas pelas amostras curadas naquela temperatura em relação às amostras curadas a temperaturas mais brandas (50 e 65°C).

Em relação ao comportamento mecânico das amostras N/S 0,20, a idade influenciou significativamente no ganho de resistência à compressão. Porém, como os valores de resistência atingidos por essas amostras foram da ordem de 2 MPa, concluiu-se que em amostras à base de cinza volante A ativadas com solução de NaOH em baixa concentração, a influência da idade na resistência à compressão deixa de ser importante. Por sua vez, a temperatura de cura não influenciou significativamente à resistência à compressão daquelas amostras.

Assim, com base no exposto acima, conclui-se que a idade, a temperatura de cura e a relação molar N/S são variáveis que influenciaram significativamente a resistência à compressão das amostras álcali-ativadas. Observou-se também que há uma forte inter-relação entre essas variáveis, sobretudo entre a idade e a relação molar N/S.

Portanto, o melhor desempenho mecânico foi obtido para as amostras ativadas com relação molar N/S 0,40, curadas à 80°C/24h e na idade de 180 dias.

Destaca-se, porém, que apesar da condição de cura de 80°C/24h ter influenciado positivamente no ganho de resistências à compressão em função do tempo, para as amostras N/S 0,30 e N/S 0,40, independente da idade, as resistências atingidas pelas amostras quando curadas a temperaturas mais baixas (50 e 65°C), apresentaram diferenças cada vez menores com o avanço da idade das amostras. Essa tendência mostrou que se o objetivo do uso da tecnologia de álcali-ativação é acelerar as reações pozolânicas e de polimerização da sílica, resistências mais elevadas em curtos espaços de tempo, serão necessárias temperaturas de cura mais elevadas, como por exemplo, 80°C/24h, conforme resultados obtidos. Caso não haja necessidade de elevadas resistências iniciais, poderão ser utilizadas temperaturas de cura mais baixas, como por exemplo, 50°C.

As condições apresentadas acima não necessariamente serão as “ideais” para outros trabalhos que porventura venham a utilizar a tecnologia da álcali-ativação. Isso porque, variáveis como matérias primas, condições de cura, idade (tempo de cura), tipo e concentração do ativador, etc., irão influenciar significativamente nas características físicas

e mecânicas do produto final. Sabe-se ainda que essas variáveis podem ser interdependentes, o que pode tornar o processo ainda mais complexo e difícil de controlar.

4.1.2 Caracterização microestrutural – análises de DRX das pastas álcali-ativadas

Como apresentado no item anterior, não houve diferença significativa nos resultados de resistência à compressão nas amostras N/S 0,20, 0,30 e 0,40, quando curadas à 50°C ou à 65°C. Desta forma, a caracterização microestrutural foi realizada nas amostras de pastas curadas nas temperaturas mínima e máxima (50 e 80°C) e preparadas com relações molares mínima e máxima (N/S de 0,20 e 0,40), nas idades de 1, 28 e 180 dias.

Na figura 26 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante A e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,20, curadas à 50°C/24 h, com idades de 1, 28 e 180 dias.

* quartzo	SiO ₂
+ mulita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
◆ hematita	Fe ₂ O ₃
□ natrita	Na ₂ CO ₃
◇ trona	Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O
⊗ nacolita	NaHCO ₃

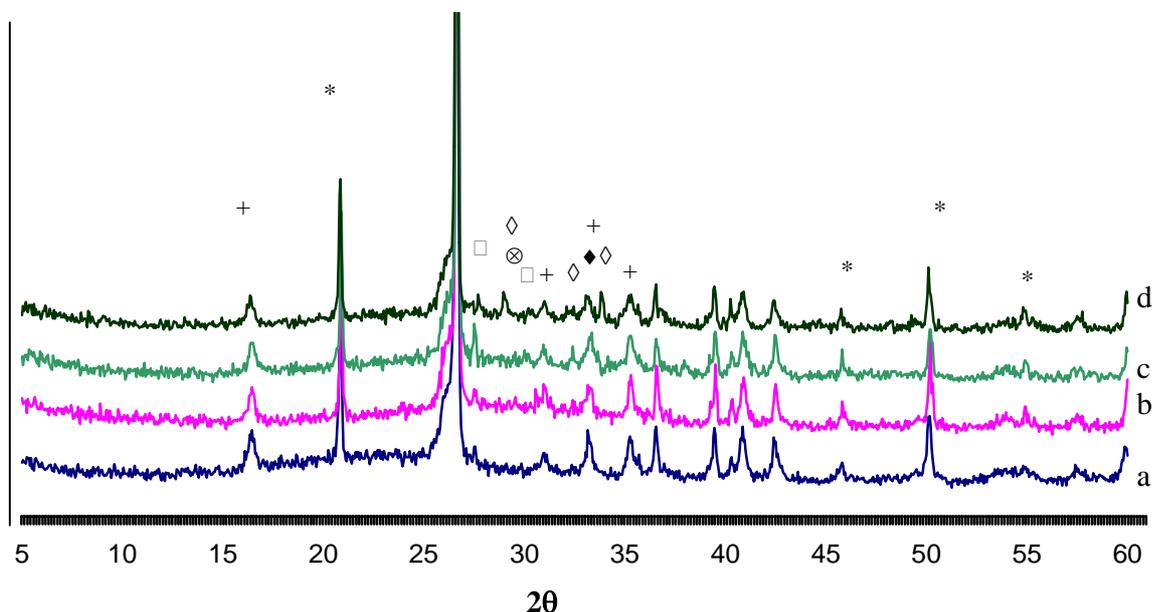


Figura 26 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,2, curadas à 50°C/24 h, nas idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

Analisando inicialmente apenas os espectros da CV e da pasta álcali-ativada com idade de 1 dia (figura 26b), já é verificada a incidência de um pico cristalino próximo a 32,5 (2θ), identificado como sendo de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - \diamond). Isso mostra que houve formação de fases cristalinas na matriz ativada no período de cura de 24 h à temperatura de 50°C.

Na idade de 28 (figura 26c), além de picos característicos de trona estarem presentes, são também identificados picos cristalinos de natrita (Na_2CO_3 - \square), e na idade de 180 dias (figura 26d), picos cristalinos de nacolita (NaHCO_3 - \otimes). Além dessas fases, em todas as amostras N/S 0,20, independente da idade, estão presentes picos característicos de fases cristalinas de quartzo (SiO_2 - *), de mulita ($\text{Al}_6\text{SiO}_2\text{O}_{13}$ - +) e de hematita (Fe_2O_3 - \blacklozenge), fases essas originais da CV. Isso mostra que essas fases permanecem estáveis na pasta endurecida, mesmo submetidas a um ambiente fortemente alcalino.

Na figura 27 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante A e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,20, curadas à 80°C/24 h, com idades de 1, 28 e 180 dias.

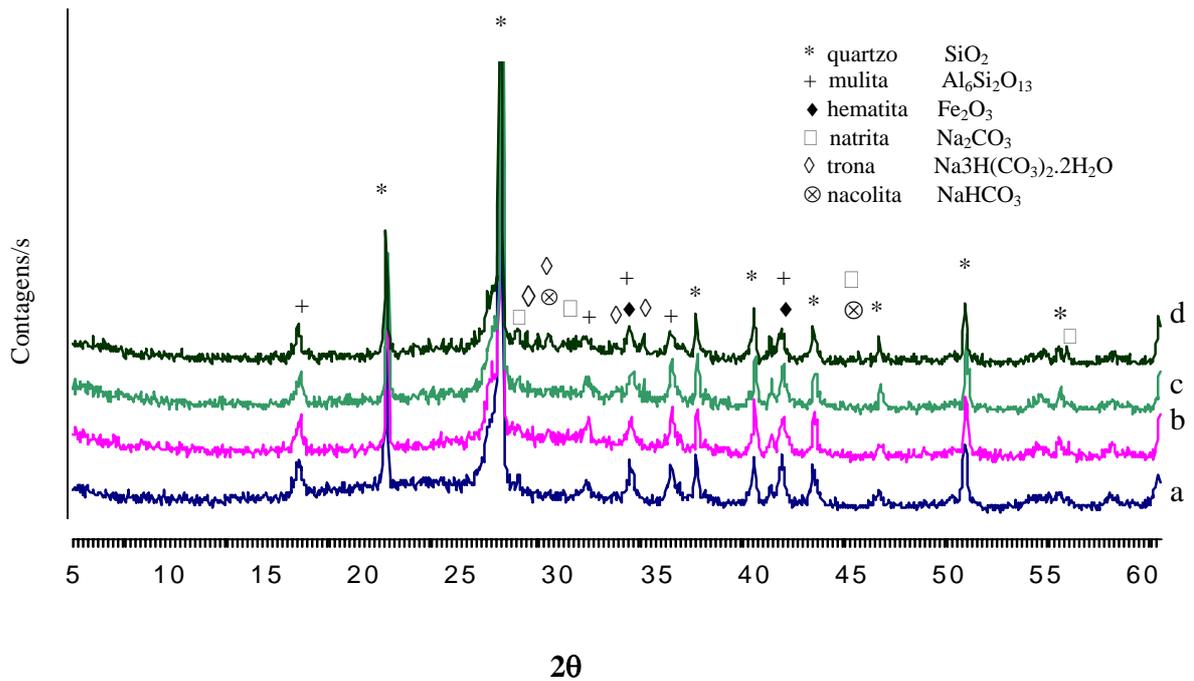


Figura 27 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,2, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

Quando são comparados os espectros da figura 27 (amostras N/S 0,20 curadas à 80°C) com os espectros da figura 26 (amostras N/S 0,20 curadas à 50°C) não são observadas diferenças expressivas entre as amostras de mesma idade, o que demonstra que as fases cristalinas identificadas nas amostras N/S 0,20 com idades de 1 dia (Na₃H(CO₃)₂·2H₂O - ◇), de 28 dias (e Na₂CO₃ - □) e de 180 dias (NaHCO₃ - ⊗) formaram-se independentemente da temperatura de cura. Além disso, as fases cristalinas presentes na CV - quartzo, mulita e hematita – também são identificadas em todas as amostras NS02080, independente da idade de análise.

Na figura 28 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante A e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,40, curadas à 50°C/24 h, com idades de 1, 28 e 180 dias.

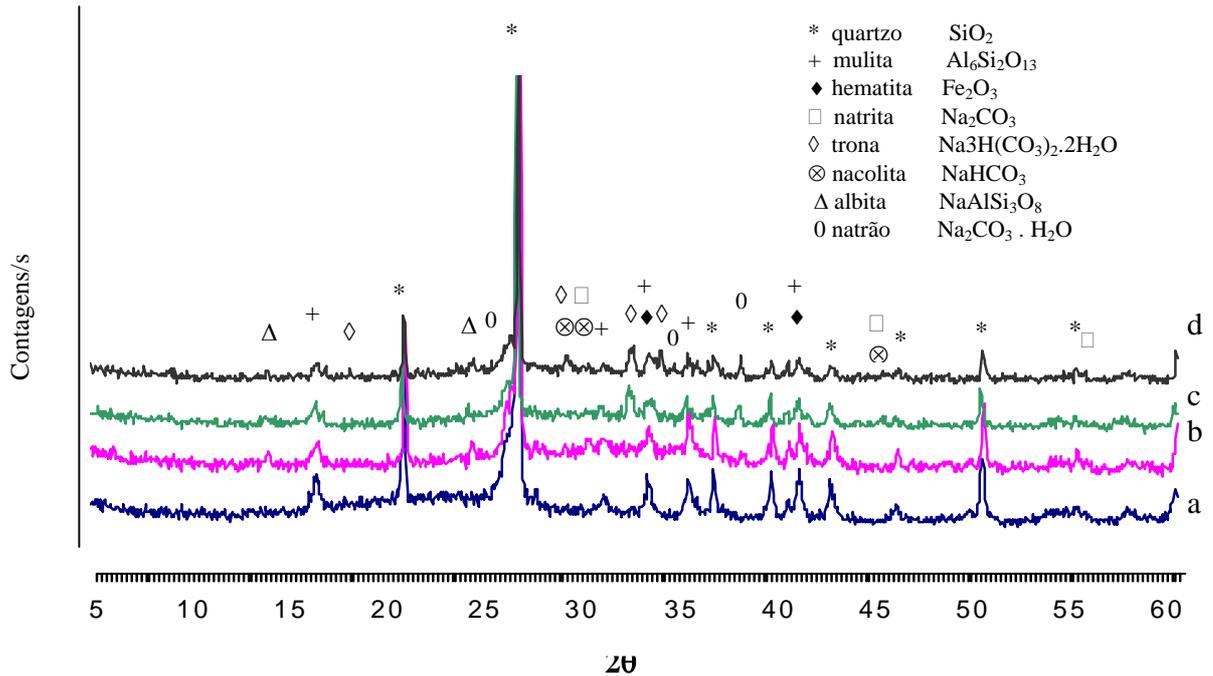


Figura 28 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

Observando os espectros da CV e da amostra NS04050 com idade de 1 dia (figura 28b), é possível notar que a amostra ativada possui alguns picos cristalinos distintos do espectro da CV. Essa primeira verificação mostra que houve influência na taxa das reações nas pastas álcali-ativadas com o aumento da relação molar de N/S 0,20 para N/S 0,40. Isso porque, como havia sido verificado anteriormente, somente foi identificado o pico cristalino de trona (Na₃H(CO₃)₂·2H₂O - ◇) na idade de 1 dia. Para as amostras NS04050 foram identificados nessa mesma idade, picos cristalinos característicos de nacolita

(NaHCO_3 - \otimes), de natrita (Na_2CO_3 - \square) e de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Δ). Salienta-se que essa última fase não foi identificada nas amostras N/S 0,20.

Na medida em que a idade das amostras NS04050 avançou, foram formadas novas fases cristalinas: por exemplo, na idade de 28 dias (figura 28c), foi verificada a presença de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - \diamond), e na idade de 180 dias (figura 28d), de natrão ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 0), esse também não identificado nas pastas N/S 0,20.

Os picos cristalinos de quartzo (*), mulita (+) e hematita (\blacklozenge), originais da CV, também estão presentes nas amostras NS04050. Porém, suas intensidades tendem a diminuir à medida que a idade das pastas avança.

Portanto, além de alterar a velocidade de reações com o aumento da concentração do ativador alcalino (NaOH), houve também aumento do número de compostos cristalinos na idade de 1 dia das amostras N/S 0,40, indicando que houve influência na formação de novos compostos cristalinos (albita e natrão) nessas amostras, não identificados nas pastas N/S 0,20.

Na figura 29 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante A e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,40, curadas à $80^\circ\text{C}/24$ h, com idades de 1, 28 e 180 dias.

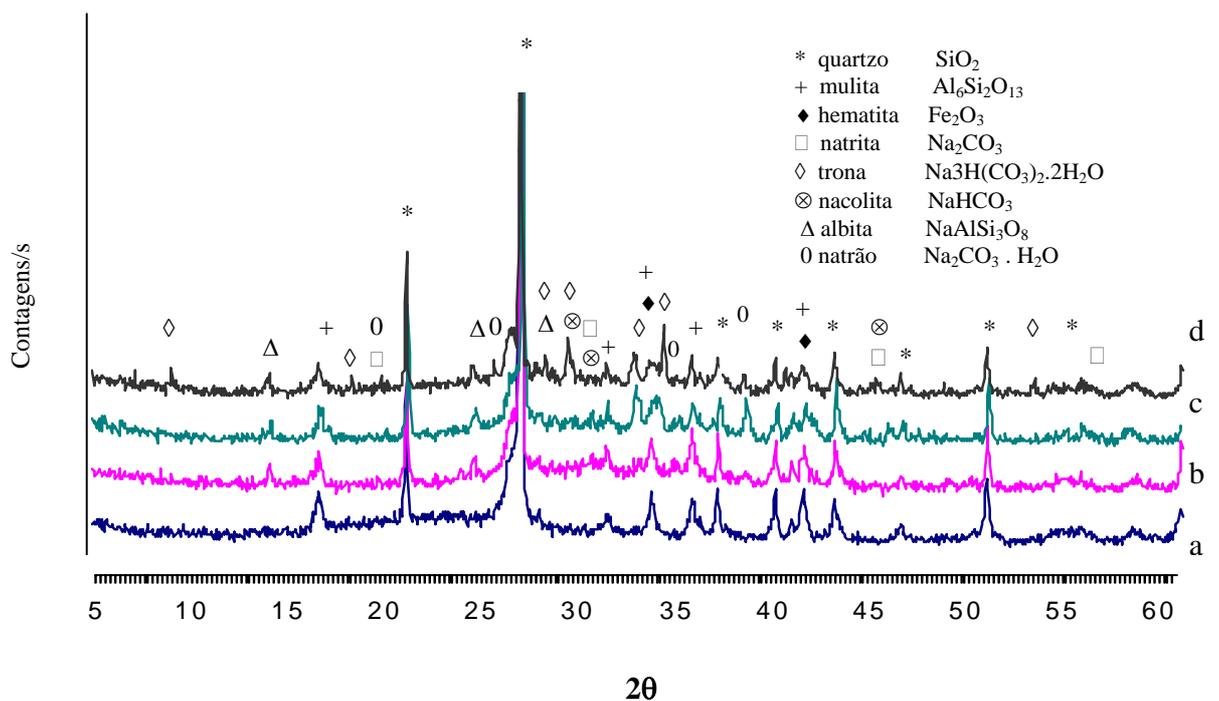


Figura 29 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 80°C/24 h, nas idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

No espectro da amostra NS04080 com idade de 1 dia (figura 29b), foram verificados picos cristalinos característicos de nacolita (NaHCO_3 - \otimes), natrita (Na_2CO_3 - \square) e de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Δ). Esses resultados são semelhantes aos verificados nas amostras de mesma idade quando curadas à 50°C (figura 28b).

À medida que a idade das amostras NS04080 avançou, novos picos cristalinos foram identificados: por exemplo, na idade de 28 dias (figura 29c), houve a formação de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - \diamond), e na idade de 180 dias (figura 29c), também foi identificado o natrão ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - \circ), resultados esses também semelhantes aos observados para as amostras curadas à 50°C (figura 28c e 28d).

Em relação aos picos cristalinos de quartzo, mulita e hematita, identificados na CV (figura 28a), como já havia sido notado nos espectros das amostras NS04050 (figura 28), suas intensidades tendem a diminuir à medida que a idade das pastas se eleva. Essa observação sugere que aparentemente estão ocorrendo reações que promovem uma desorganização na estrutura das fases cristalinas, produzidas pelo ativador alcalino, com o aumento da idade das pastas ativadas.

Portanto, apenas com base nos espectros de DRX, foi possível constatar que o aumento da temperatura de cura de 50 para 80°C, nas 24 h iniciais, não influenciou na formação de novos compostos cristalinos nas amostras álcali-ativadas obtidas a partir de relações molares N/S 0,20 e 0,40.

Contudo, o aumento dos valores da relação molar de N/S 0,20 para N/S 0,40 e a idade das amostras álcali-ativadas influenciaram de modo importante na formação de novos compostos cristalinos, com destaque para a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

A identificação de compostos cristalinos nas amostras à base de CVAA, sobretudo aqueles comuns na CV no estado original (quartzo, mulita e hematita), está de acordo com os resultados obtidos por Bakharev (2005) e Fernández-Jiménez *et al.* (2005) em amostras à base de CVAA. Porém, Fernández-Jiménez *et al.* (2003) identificaram fases cristalinas distintas das verificadas no presente trabalho: a hidrossodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$) e a

herchelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Cabe esclarecer que a CV utilizada por estes autores foi ativada com solução de NaOH (8M) e as amostras foram curadas à temperatura de 85°C em tempos distintos: 2, 5, 8, 20 h e 7 dias. A hidrossodalita foi identificada a partir de 2 h de cura, enquanto que a hidrossodalita somente a partir de 8 h. Em nenhuma das amostras foi identificado o carbonato de sódio. Para os autores, isso estaria relacionado à polimerização eficiente do aluminossilicato que consumiu todo o hidróxido de sódio do sistema.

Contudo, uma observação muito interessante é mostrada por Lima (2004). Utilizando apenas DRX, a priori, o autor caracterizou a pasta de cimento geopolimérico do tipo Na, K, Ca – PSS como amorfa. Mas quando essa mesma amostra foi submetida à análise por MET, foram identificadas fases cristalinas em nível nanométrico. Com o uso de análises de EDS nessas fases, o autor sugere a possibilidade de serem de calcita (CaCO_3). Ou seja, houve carbonatação em nível nanométrico, mas estando abaixo dos limites de detecção do difratômetro. Ainda com o auxílio de EDS, o autor mostra que a matriz amorfa é composta por um gel aluminossilicato. Ou seja, nanocristais estão imersos no gel amorfo de aluminossilicato.

Portanto, a formação de fases cristalinas irá depender das matérias-primas utilizadas (CV, MK, entre outras), do ativador e de sua concentração e das condições de cura adotadas. Isso porque, fases como herchelita e hidrossodalita, identificadas por Fernández-Jimenez *et al.* (2003), não foram observadas nos difratogramas das amostras álcali-ativadas à base de cinza volante A. Além disso, como observado por Lima (2004), algumas fases cristalinas podem se apresentar cristalinas em nível nanométrico, não sendo identificadas com o auxílio do DRX.

4.1.3 Caracterização microestrutural – análises por infravermelho (IV) de pastas álcali—ativadas

Nas figuras 30 e 31 são apresentados os espectros de IV das pastas álcali-ativadas obtidas com relação molar N/S de 0,20 e de 0,40, respectivamente, curadas a temperaturas de 50°C e de 80°C nas primeiras 24 h, e analisadas nas idades 1, 28 e 180 dias. Além dos

espectros das pastas, também é mostrado em cada figura o espectro da cinza volante A, no seu estado como recebida.

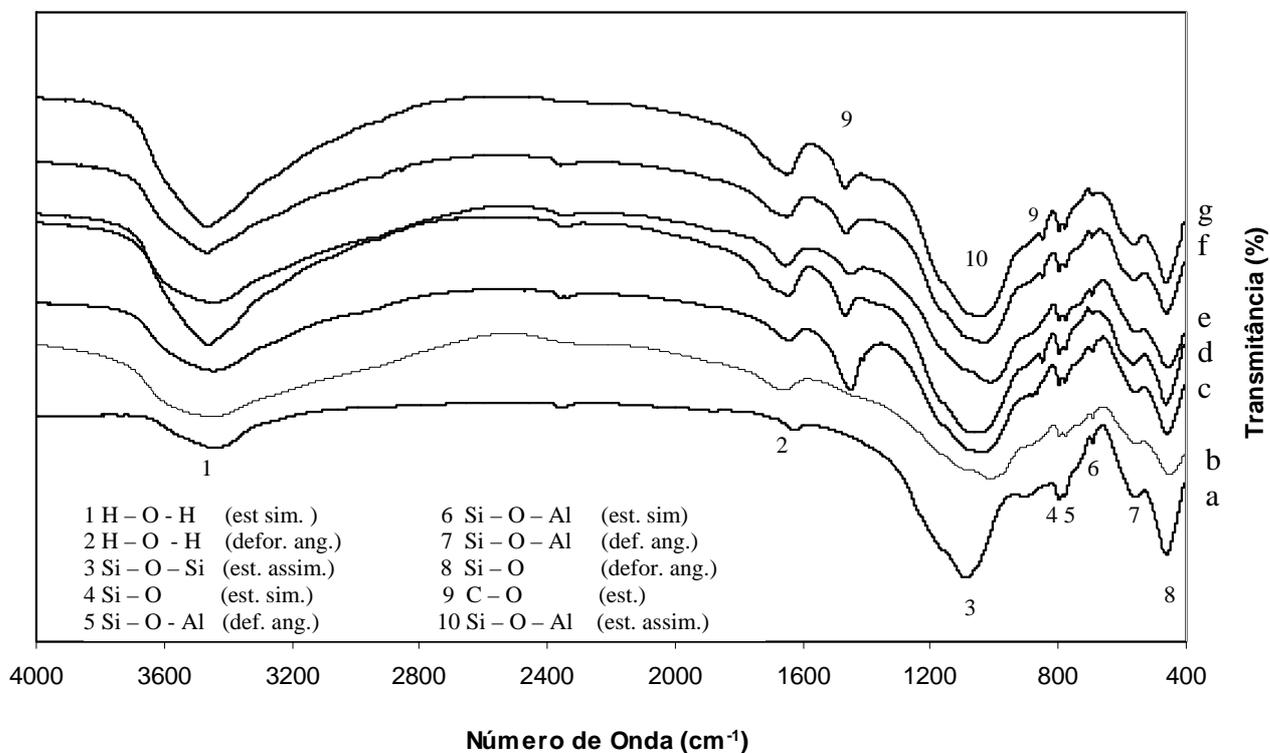
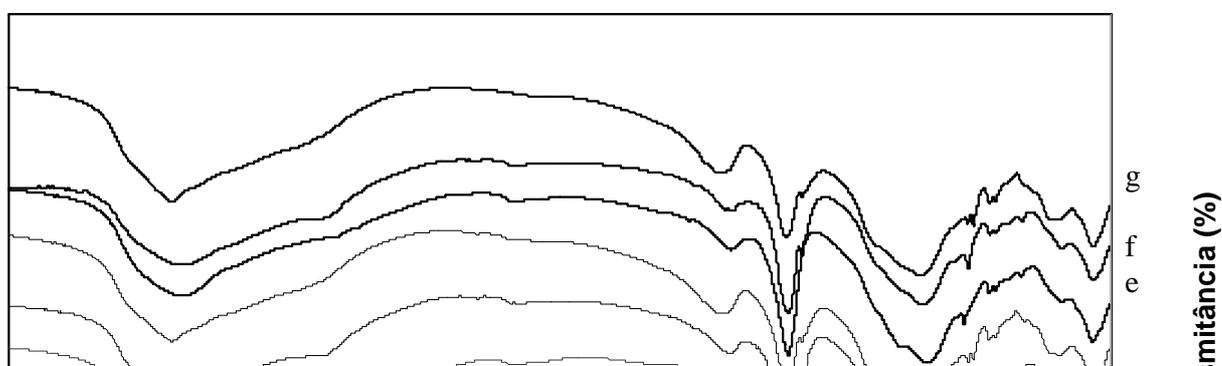


Figura 30 Espectros de IV: (a) da cinza volante A; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentado relação molar N/S 0,2, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; e das curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias



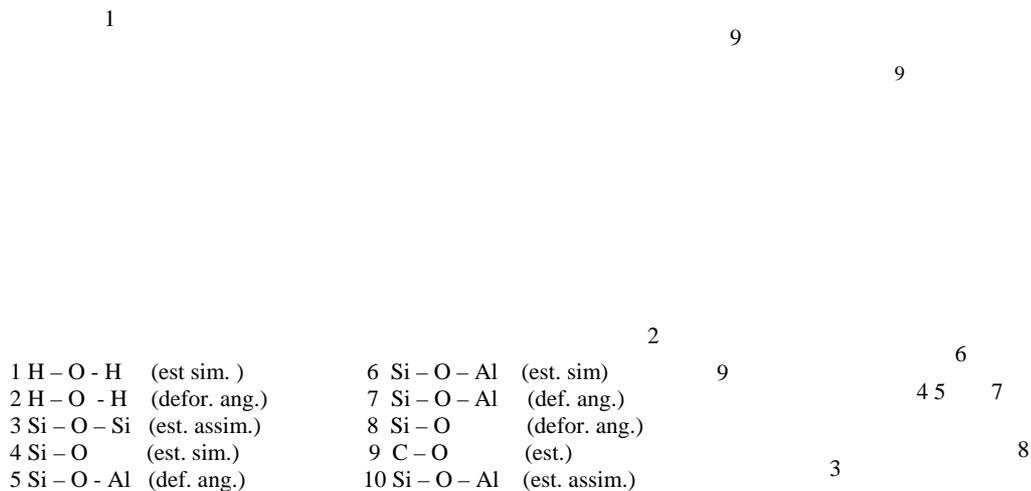


Figura 31 Espectros de IV para: (a) cinza volante A; pastas à base de cinza volante alcali-ativadas apresentado relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 50°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; e as curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias

Os resultados obtidos estão agrupados nas figuras 30 e 31 e a escala de Transmitância (%) foi suprimida, mas mantendo a escala relativa. Esse procedimento será comum em todas as figuras que apresentarem espectros de IV.

Tomando como base as bandas de absorção da cinza volante A e das amostras ativadas, independente da relação molar N/S, da temperatura de cura e da idade de análise, existem bandas que são comuns na CV antes e depois da ativação: como exemplos, citam-se as bandas a 3435, 1625, 796, 779, 693, 559 e 461 cm^{-1} .

Como pode ser observado nos espectros de IV da CV original (figuras 30a e 31a), há bandas de absorção próximas a 3450 cm^{-1} e a 1650 cm^{-1} , indicando a presença de moléculas de água. Ou seja, essas bandas seriam provenientes da água adsorvida da atmosfera pela CV. Esse resultado corrobora com Barbosa *et al.* (2000) que verificou que bandas nessas regiões foram identificadas em amostras de MK antes e depois de sua álcali-ativação.

Quando há o processo de ativação das CV, as bandas próximas a 3450 cm^{-1} e a 1650 cm^{-1} apresentam-se mais definidas quando comparadas às bandas da CV original,

demonstrando o aumento da intensidade nas pastas devido à água adicional da solução ativadora. Esse comportamento já era esperado, pois o aumento da intensidade dos picos no espectro IV é um indicativo do aumento da concentração de determinado composto na amostra analisada. Como a quantidade de moléculas de água nas amostras ativadas é superior à encontrada na CV *in natura*, justifica o aumento da intensidade daquelas bandas nas pastas ativadas. A banda próxima a 3450 cm^{-1} está relacionada a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das moléculas de água H-O-H, enquanto que a banda em torno de 1650 cm^{-1} está relacionada com deformações angulares das ligações H-O-H (PALOMO *et al.*, 1999; MOLLAH *et al.*, 1995; BAKHAREV, 2005). Nas amostras estudadas por Phair *et al.* (2000), o valor encontrado nessa região foi próximo a 1670 cm^{-1} . Eles justificam como sendo em consequência da água adsorvida na estrutura do polissialato. Entretanto, comentam que esse valor de frequência foi ligeiramente superior ao esperado ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$). O aumento de intensidade dessas bandas também foi verificado por Barbosa *et al.* (2000) entre os espectros de MK na sua forma normal para sua forma ativada.

As bandas de absorção nas regiões próximas a 796 cm^{-1} e a 693 cm^{-1} estão relacionadas à presença de alumínio e de quartzo, respectivamente, estes fazendo parte da composição química da CV. Esses resultados estão de acordo com Bakharev (2005) que relacionou a banda próxima a 800 cm^{-1} como sendo a vibrações do AlO_4 , e a banda próxima a 688 cm^{-1} como sendo vibrações simétricas de estiramento do Si-O-Si em amostras de CV.

Por fim, as bandas 560 e 460 cm^{-1} também foram identificadas nas amostras de CV antes e depois da álcali-ativação. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Palomo *et al.* (1999), que identificaram as mesmas bandas em CV antes e depois da álcali-ativação. Para esses autores, a banda 560 cm^{-1} é característica da presença de mulita (Al na coordenação octaédrica). Esse resultado é comprovado nos espectros de DRX em que são identificados picos cristalinos de mulita antes e depois da ativação da CV (figura 28 e 29).

Por sua vez, Fernández-Jimenez *et al.* (2005) e Bakharev (2005), trabalhando com CVAA, mostram que regiões próximas a 460 cm^{-1} são atribuídas a deformações angulares dos tetraedros SiO_4 (O-Si-O). Da mesma forma, Barbosa *et al.* (2000) também relacionam a banda a 456 cm^{-1} a deformações angulares do Si-O. Nesse caso, porém, essa banda foi

identificada em amostras de MK álcali-ativado. Phair *et al.* (2000) mostram que além de ligações de Si-O referentes à banda na região do 460 cm^{-1} , ligações de Al-O também podem ser atribuídas a essa região.

É importante comentar que não foram notadas mudanças importantes nas bandas acima referenciadas ($796, 779, 693, 559$ e 461 cm^{-1}) entre os espectros da CV original e os espectros das amostras álcali-ativadas, independente da relação molar N/S utilizada, da temperatura de cura e da idade das amostras. Como essas bandas estão relacionadas a ligações Si-O-Si e Si-O-Al, esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos utilizando difração de raios X em que foi verificado que picos de difração característicos do quartzo e da mulita presentes na CV, também foram identificados nas amostras de CVAA, independente da relação molar N/S, da temperatura de cura e da idade das amostras. Isso mostra a estabilidade química desses compostos cristalinos frente ao ambiente fortemente alcalino.

A única banda de absorção da CV original que sofre mudança quando analisados os espectros das amostras de CVAA é a banda 1090 cm^{-1} , em que é verificado deslocamento para regiões próximas a 1000 cm^{-1} nas pastas ativadas. Para Fernández-Jiménez *et al.* (2003) e Fernández-Jimenez *et al.* (2005), a banda original da CV na região de 1090 cm^{-1} estaria relacionada a vibrações de Si-O e vibrações de Al-O.

A banda de vibração a 1090 cm^{-1} da CV original é deslocada para baixas frequências nas amostras ativadas ($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$) independente da relação N/S e da temperatura de cura. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Palomo *et al.* (1999), Fernández-Jiménez *et al.* (2003), Fernández-Jimenez *et al.* (2005) e Bakharev (2005) em amostras de CVAA, e com os resultados encontrados por Barbosa *et al.* (2000) em amostras à base de MK álcali-ativado. Nesse último trabalho, os autores verificaram deslocamento das bandas de vibrações de 1088 cm^{-1} do MK original para regiões em torno de 1000 cm^{-1} nas pastas ativadas.

Essa mudança está relacionada ao efeito do ativador alcalino na estrutura do material original (CV e MK) que conduz à formação de um aluminossilicato alcalino de natureza amorfa e com cadeias tridimensionais (3D).

Para Bakharev (2005), os modos de estiramento são sensíveis à composição Si-Al das redes e podem mudar para baixas frequências com o aumento do número de átomos de

alumínio tetraédrico. Ou seja, estiramentos de Si-O-Si originais da CV (referentes a região do 1084 cm^{-1}) são identificados na região 1000 cm^{-1} das amostras ativadas devido aos estiramentos assimétricos de Al-O-Si. Corroborando, Rahier *et al.* (1997) explicam que a mudança de frequência verificada no MK a 1100 cm^{-1} (estiramento assimétrico Si-O da sílica vítrea) para mais baixas frequências após a sua ativação é consequência da substituição de Si por Al nas ligações poliméricas. Da mesma forma, Fernández-Jimenez *et al.* (2005) mostram que a redução na frequência dessa região é um indicativo que os componentes vítreos da CV estão reagindo com o ativador alcalino e, portanto, que novos produtos de reação estão sendo formados - o principal deles é o gel alcalino aluminossilicato. Somado a isso, Phair *et al.* (2000) mostram que a banda de absorção próxima à 1000 cm^{-1} é a maior impressão digital para uma matriz geopolimérica e representa a fusão de ambos estiramentos assimétricos de Al-O e Si-O. Palomo *et al.* (1999) mostram que a mudança ocorrida da banda 1090 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} é sinal da formação de uma estrutura na qual os grupos de SiO_4^{4-} são substituídos por grupos de AlO_4^{3-} . A diferença de carga é compensada com cátions monovalentes e divalentes.

Porém o deslocamento da banda original da CV próxima a 1090 cm^{-1} para bandas de mais baixa frequência não foi o mesmo entre as pastas N/S 0,40 e N/S 0,20, como pode ser verificado na figura 32.

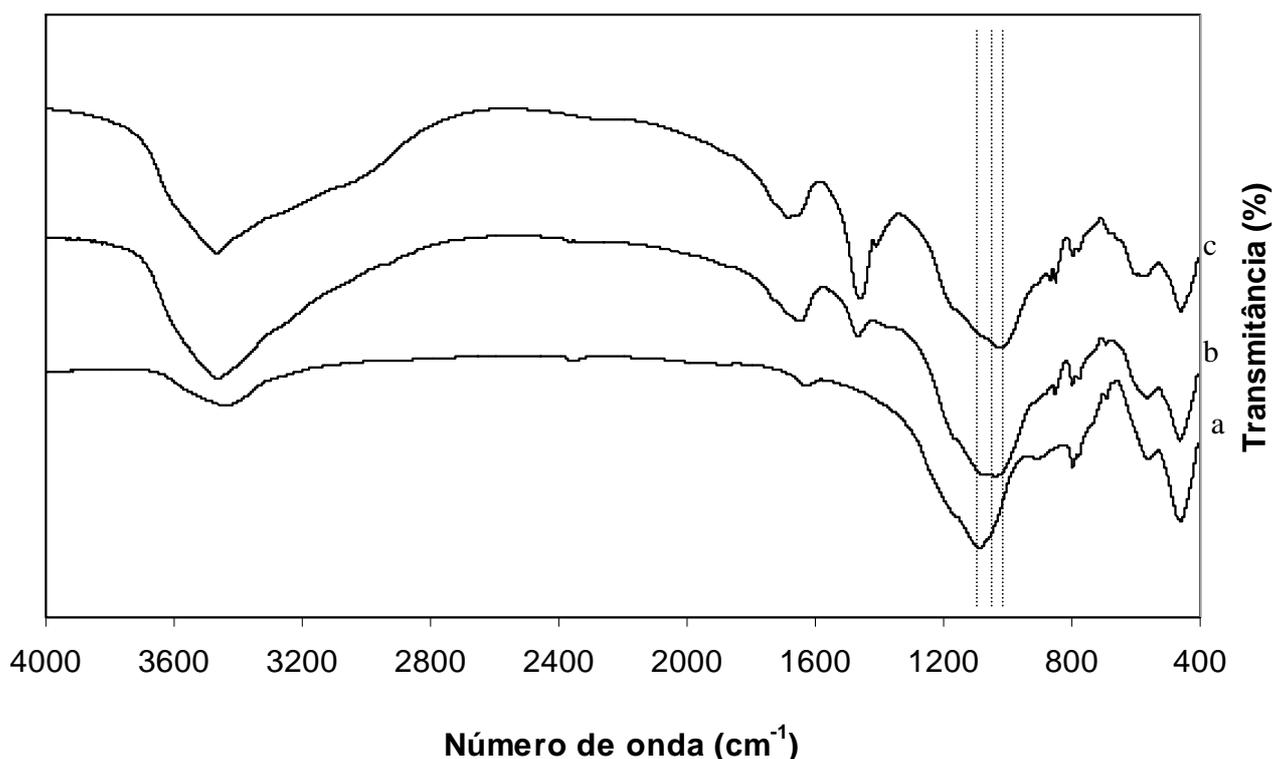


Figura 32 Espectros de IV: (a) da cinza volante A; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idade de 180 dias: (b) com relação molar N/S 0,2; (c) com relação molar N/S 0,40

Na figura 32 são ilustrados dois espectros representativos das pastas álcali-ativadas apresentando relações molares N/S 0,20 (figura 32b) e N/S 0,40 (figura 32c), e também o espectro da CV como recebida (figura 32a). Nota-se que a idade de 180 dias e a temperatura de cura de 80°C nas primeiras 24 h representam as condições mais favoráveis para a álcali-ativação das partículas de CV, o que torna a comparação entre os espectros mais confiável.

Observa-se que o deslocamento da banda 1090 cm^{-1} da CV no espectro da amostra N/S 0,20 (1030 cm^{-1}) é menos acentuado do que o verificado na amostra N/S 0,40 (1000 cm^{-1}), conforme ilustrado nas linhas tracejadas verticais nessas bandas. Além dessa observação, o espectro da pasta N/S 0,40 nessa região possui uma banda em 1000 cm^{-1} bem mais definida do que à observada no espectro da amostra N/S 0,20, indicando que na primeira houve um processo de condensação mais abrangente, que concorda com o melhor desempenho mecânico obtido pelas amostras de argamassas N/S 0,40 (figura 21). Observa-se também que no espectro da amostra N/S 0,20, na região próxima a 1000 cm^{-1} , existe uma sobreposição do valor original da CV (1094 cm^{-1}) e do máximo deslocamento (1030 cm^{-1}), o que confere uma região menos definida daquela verificada no espectro da amostra N/S 0,40. Esse resultado corrobora com os resultados apresentados por Palomo *et al.* (1999), que verificaram que o deslocamento da banda 1060 cm^{-1} (CV como recebida) para bandas de mais baixas frequências (próximas a 1000 cm^{-1}) não foi o mesmo entre as amostras estudadas. Esse deslocamento máximo esteve relacionado aos ativadores utilizados (NaOH, KOH, Na_2SiO_3 e K_2SiO_3). Segundo os autores, o deslocamento mais amplo foi para aquelas amostras que foram preparadas com ativadores combinados de NaOH + Na_2SiO_3 ou ativadores combinados de KOH + K_2SiO_3 do que apenas com os hidróxidos em separado (NaOH ou KOH). Outra constatação importante é que as resistências mais altas foram atingidas pelas amostras preparadas com ativadores combinados. Assim, aparentemente existe uma boa correlação entre o deslocamento máximo da banda para regiões próximas a

1000 cm^{-1} com o desempenho mecânico das amostras, o que vem ao encontro das observações mostradas no presente trabalho.

Portanto, com base nos resultados obtidos com a espectroscopia na região do IV, em que foi verificado o deslocamento da banda 1090 cm^{-1} da CV original para regiões próximas a 1000 cm^{-1} nas amostras ativadas, aliada às informações obtidas por outros pesquisadores, é possível mostrar que o processo de polimerização, muitas vezes apresentado na literatura internacional como geopolimerização, é consequência da quebra de ligações Si-O-Si e Si-O-Al (fonte aluminossilicato), e da reorganização de ligações Si-O-Al (amostras ativadas) as quais promoverão a formação do gel aluminossilicato alcalino. Esse gel é o principal responsável pelo desempenho mecânico do novo material. Entretanto, esse desempenho será satisfatório na área da engenharia civil apenas quando houver extensa polimerização no material álcali-ativado. A eficiência dessa polimerização poderá ser avaliada através de ensaios mecânicos e também através de espectros de IV e de RMN-MAS.

Existem também bandas de absorção na região do IV nas amostras ativadas que não são originais da CV. Como exemplos citam-se as bandas próximas a 1460, a 1412, a 880 e a 850 cm^{-1} .

Bandas de absorção em torno de 1460 cm^{-1} foram identificadas em todas as amostras analisadas, independente da relação molar N/S, da temperatura de cura e da idade, com exceção das amostras NS020501d. Conforme Smith (1999), bandas na região 1510 – 1410 cm^{-1} e 880 – 860 cm^{-1} são típicas de carbonatos inorgânicos: as primeiras promovidas por vibrações de estiramento dos grupos vibracionais CO_3^{2-} ; as segundas promovidas por deformações angulares dos grupos vibracionais CO_3^{2-} . Ou seja, compostos carbonatados já são percebidos nas matrizes ativadas a partir da idade de 1 dia, com exceção da amostra NS020501d. A ausência de picos cristalinos de carbonatos no espectro de DRX desta amostra (figura 26) confirma o resultados verificado com a espectroscopia no infravermelho.

Porém, apesar de ser identificada a banda de absorção 1448 cm^{-1} no espectro IV da amostra NS020801d, indicando a presença de compostos carbonatados, no seu espectro de raios X para a idade de 1 dia ainda não são verificados picos cristalinos relacionados a carbonatos (figura 27). Observa-se, porém, que a técnica de DRX não é indicada quando

compostos de interesse apresentam baixas concentrações na amostra analisada. Nesse caso, a técnica de IV é mais precisa.

Bandas na região de 850 cm^{-1} são identificadas nas amostras NS0205028d, NS02050180d, NS0208028d, NS04050180d e NS04080180 dias. As amostras aqui citadas também apresentam bandas próximas à 1460 cm^{-1} (mostrada no parágrafo anterior). Fernández-Jimenez *et al.* (2005), estudando CVAA, associaram as bandas próximas à 850 cm^{-1} e à 1450 cm^{-1} à presença de bicarbonato de sódio – trona ($\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) e nacolita (NaHCO_3). Esses resultados corroboram com a identificação de picos característicos desses compostos nos espectros de DRX das amostras citadas (figuras 26 e 27).

Por fim, citam-se as bandas à 1412 cm^{-1} e à 880 cm^{-1} . Nesse caso, a primeira foi verificada apenas nas amostras NS04050 nas idades de 28 e 180 dias, e a segunda apenas identificada na amostra NS04080 na idade de 1 dia. Chama-se a atenção, que essa amostra foi submetida a duas análises por IV e que em ambas foi identificada a banda a 880 cm^{-1} . Nesse sentido, aparentemente é verificada uma tendência ao decréscimo dessa banda ao longo do tempo. Por exemplo, a ausência dessa banda nas amostras NS04080 em idades superiores (28 e 180 dias) e o aparecimento nessas amostras de uma nova banda a 867 cm^{-1} (também identificada nas amostras NS04050 nas idades de 28 e 180 dias), e de uma nova banda a 850 cm^{-1} , na idade de 180 dias (também identificada na mesma idade na amostra NS04050) sugere que um composto carbonatado instável é o responsável pela banda de absorção na região a 880 cm^{-1} - amostra NS040801d – mas que com o passar do tempo esse composto tende a se combinar e formar fases mais estáveis, em idades mais avançadas. Porém, é importante mostrar que com os dados de IV, até a idade de 180 dias, não foi possível afirmar se banda a 850 cm^{-1} , ou a banda 867 cm^{-1} , ou ambas, representam a fase final de conversão de um suposto carbonato (ou compostos carbonatados). Isso porque, analisando-se as amostras N/S 0,20, independente da temperatura de cura e da idade, apenas é identificada a banda 850 cm^{-1} . Somado a isso, o que se observa nas amostras N/S 0,40, tanto para as curadas à temperatura de $50^\circ\text{C}/24\text{ h}$, quanto para as curadas à $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$, é a presença de ambas as bandas, na idade de 180 dias. Porém, a banda a 867 cm^{-1} apresenta nessa idade menor intensidade quando comparada à intensidade verificada na idade de 28 dias. Ou seja, a intensidade da banda no espectro de IV permite relacioná-la

com a concentração do composto na amostra através de técnicas de deconvolução, indicando, dessa forma, que aquele composto característico referente à banda 867 cm^{-1} pode ser quantificado e ser verificado se a sua concentração está sendo reduzida entre as idades de 28 e 180 dias. Portanto, com base nesses resultados, aparentemente a banda 850 cm^{-1} está relacionada com um dos compostos carbonatado identificados por DRX, característicos das amostras à base de CVAA, que se formam, sobretudo, em idades mais avançadas.

Avaliando-se novamente os espectros de DRX da amostra N/S 0,40 (figura 29), curada à $80^{\circ}\text{C}/24\text{h}$, é notada uma redução da intensidade dos picos característicos do natrão ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em 35° (2θ) e 38° (2θ) entre os espectros nas idade de 28 dias (figura 29c) e 180 dias (figura 29d). Isso poderia estar relacionado à redução da intensidade da banda 867 cm^{-1} nos espectros de IV entre as idades de 28 e 180 dias. Somado a isso, com os espectros de DRX foi possível identificar novos picos cristalinos com o avanço da idade, o que mostra que há formação de novos compostos cristalinos com o passar do tempo. Isso corrobora com a identificação da banda 850 cm^{-1} na idade de 180 dias. Salienta-se que a espectroscopia no IV representa uma análise mais precisa do que aquela verificada utilizando DRX por conta dos compostos não-cristalinos presentes na amostra. Daí, algumas mudanças observadas nos espectros de IV não são possíveis de serem notadas nos espectros de DRX. Nesse sentido, existe a necessidade de estudos mais detalhados que comprove as sugestões acima apresentadas em relação à redução da banda 867 cm^{-1} para a banda 850 cm^{-1} .

4.1.4 Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS de pastas álcali-ativadas

As figuras 33 e 34 mostram o aspecto morfológico da pasta com relação N/S 0,2 para as idades de 1 e 28, respectivamente, curadas à temperatura de 50°C , nas primeiras 24 h.

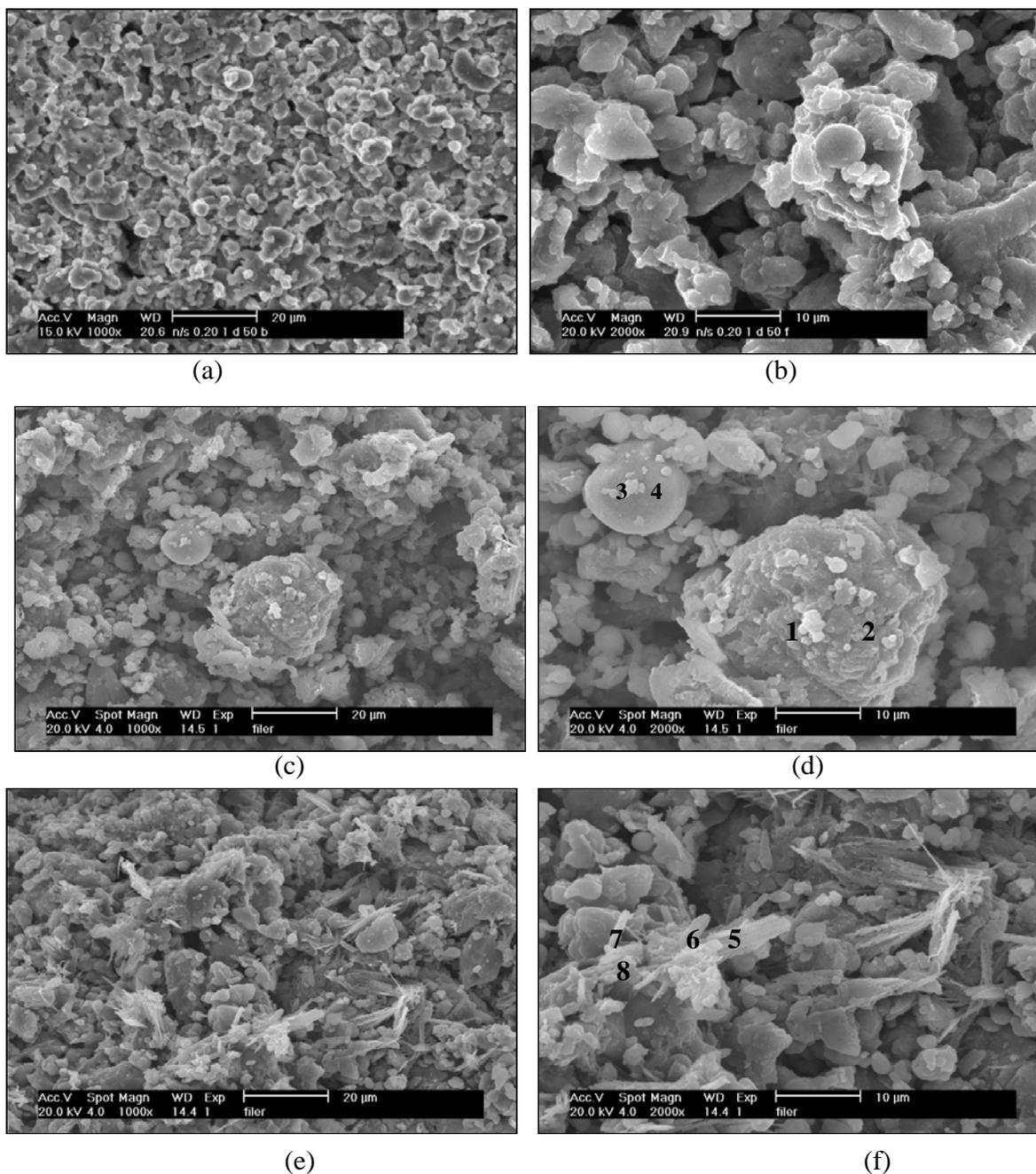


Figura 33 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,20, curada à 50°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c), (d) (e) e (f) 28 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita, ampliações de 2000X. Os números assinalados nas figuras “d” e “f” referem-se à análise por EDS.

Quando são comparadas as morfologias da amostra N/S de 0,20 entre as idades de 1 e 28 dias não são observadas diferenças em relação ao grau de dissolução das partículas de

CV, pois, de forma geral, ela não foi suficiente para formação do gel aluminossilicato. Isso é facilmente constatado nas figuras acima apresentadas, que mostram, em detalhe, que as partículas de CV apresentam-se praticamente sem alteração morfológica na matriz álcali-ativada, quando comparada a sua morfologia no seu estado original (figuras 18). Isso comprova que a relação molar N/S de 0,2 não foi suficiente para atacar de forma eficiente as partículas de cinza volante A. Isso justifica o baixo desempenho mecânico apresentado pelas argamassas com relação molar N/S 0,20, em que foram obtidas resistências à compressão da ordem de 2 MPa mesmo para a idade de 180 dias (figura 20).

Outra verificação interessante, nas amostras com idade de 28 dias, foi a identificação de fases aciculares na matriz álcali-ativada, como ilustrado nas figuras 33e e 33f. As análises por EDS realizadas nessas fases, representadas pelos pontos 5 a 8, na tabela 24, mostram que estas apresentam teores elevados de Na. A presença dessas fases ricas em Na está de acordo com os resultados encontrados nas análises de DRX (figura 26), em que foram identificados carbonatos de sódio e hidrocarbonatos de sódio na pasta NS205028d. Esse fenômeno ocorre porque as reações de carbonatação estão ocorrendo entre íons de Na⁺ livres na matriz ativada e o CO₂ da atmosfera. Na tabela 25 também são apresentados os resultados por EDS referente aos pontos 1, 2, 3 e 4 à matriz N/S 0,2 na idade de 28 dias (figuras 33d).

Tabela 25 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta N/S 0,20, curada à temperatura de 50°C/24h, com idade de 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 33d e 33f

Posição	Figura	Elemento			
		Teor (%)			
		O	Na	Al	Si
1	33d	33,74	8,01	24,70	33,55
2		19,97	4,98	29,89	45,16
3		38,14	6,13	22,91	32,83
4		40,34	4,37	21,12	34,17
5	33f	37,48	29,19	10,19	23,14
6		37,00	31,12	10,83	21,05
7		37,87	39,8	8,34	13,99
8		36,93	24,93	11,46	26,70

Os resultados mostrados na tabela 25 para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 33d) se assemelham aos resultados obtidos para as CV no seu estado original (tabela 16), exceção ao elemento Na. Calculando-se a relação atômica Si/Al para esses pontos, obtém-se o intervalo com valores compreendidos entre 1,30 e 1,55. Esse intervalo está muito próximo ao calculado para a cinza volante A na sua forma original (1,49 – 1,85), conforme tabela 16. Ou seja, além de não ser visível uma mudança no grau de dissolução da CV na matriz N/S 0,2, não foi verificada uma alteração considerável na relação atômica Si/Al da CV no seu estado original daquela relação obtida a partir da matriz álcali-ativada.

Percebe-se que a formação desses compostos cristalinos (trona, natrita e nacolita) na matriz não influenciou de modo negativo no comportamento mecânico das amostras ao longo do tempo. As argamassas com relação N/S de 0,20 atingiram baixas resistências quando comparadas às resistências obtidas pelas amostras com relações N/S de 0,30 e 0,40. Entretanto, esse baixo desempenho mecânico não está relacionado à formação dos compostos cristalinos, e sim ao baixo grau de polimerização da sílica da CV, causada por uma concentração insuficiente do ativador alcalino, em primeira análise.

Portanto, sob o ponto de vista morfológico, não houve solubilização da cinza volante A quando foi usada a relação N/S 0,20 e curada nas primeiras 24 h à 50°C, pois não foi possível promover o ataque alcalino de forma satisfatória e gerar a continuidade da matriz.

A figura 34 mostra as micrografias das superfícies de fratura das pastas N/S 0,20 com idades de 1, 28 e 180 dias, curadas à 80°C/24h.

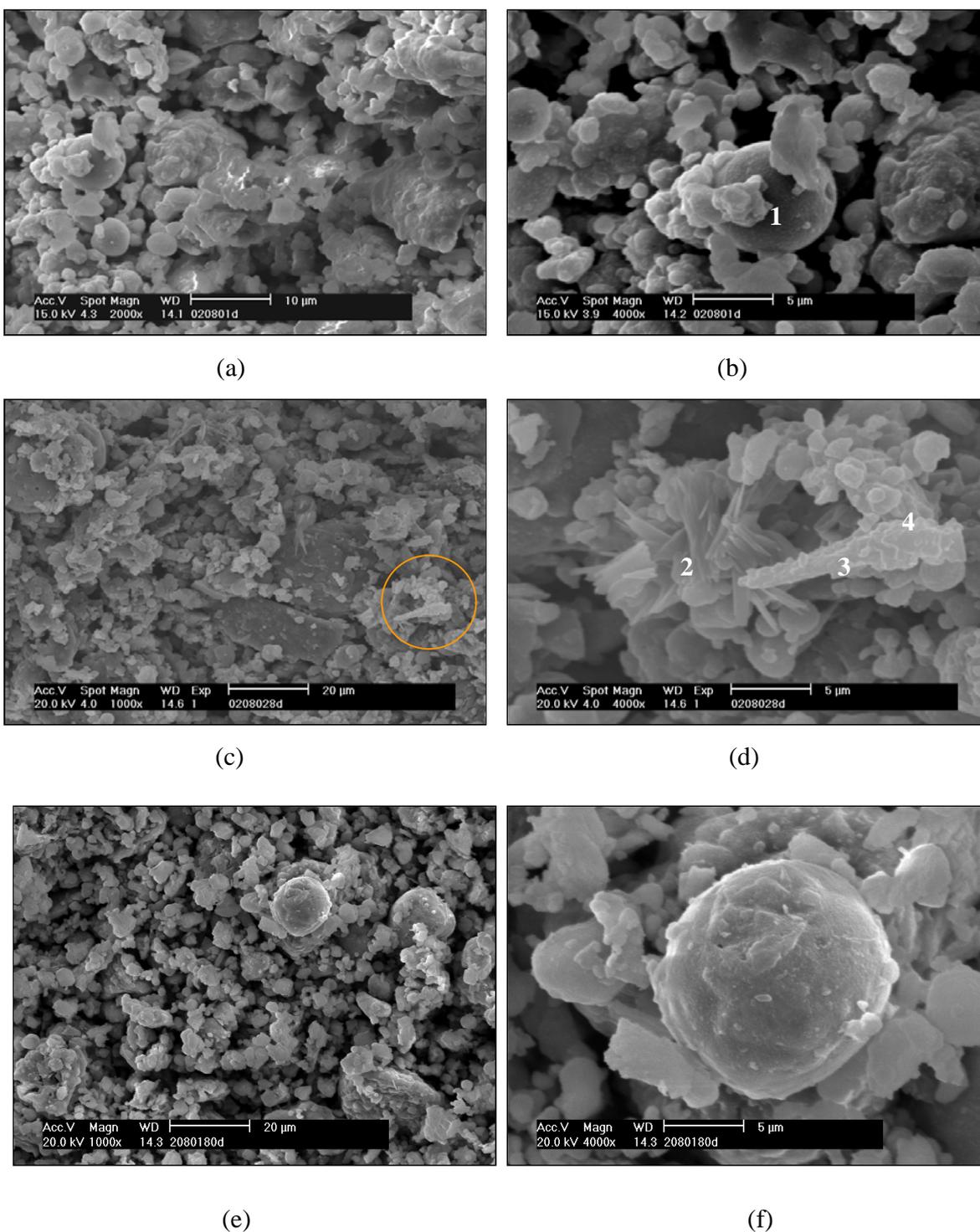


Figura 34 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,20, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam ampliações de 2000X, 1000X e 1000X, e as da direita, ampliações de 4000X, 2000X e 4000X, de cima para baixo. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se à análise por EDS.

Quando são avaliadas as morfologias da pasta N/S 0,2, curada à 80°C/24 h, nas idades de 1, 28 e 180 dias, percebe-se que, de forma geral, a matriz contém partículas de CV apenas aglutinadas e praticamente intactas após seu contanto com o ativador alcalino, mesmo na idade de 180 dias. Isso mostra que a relação molar N/S de 0,2 não foi suficiente para atacar as partículas de CV, inviabilizando a formação do gel aluminossilicato, semelhante ao comportamento verificado anteriormente nas amostras curadas à 50°C/24 h.

Além disso, são verificadas formações cristalinas na pasta ativada na idade de 28 dias, como mostradas na figura 34c – marcada com uma circunferência – e ampliada na figura 34d.

Na tabela 26 são apresentados os resultados da análise por EDS, cujos pontos de análise estão representados nas figuras 34b e 34d.

Tabela 26 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta N/S 0,20, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 34b e 34d

Posição	Figura	Elemento			
		Teor (%)			
		O	Na	Al	Si
1	34b	32,13	3,42	27,68	36,78
2	34d	28,08	16,01	17,41	38,51
3		42,70	15,53	15,27	26,50
4		38,35	13,29	15,00	33,35

Observa-se que o ponto 1 representa a análise química elementar de uma partícula de CV, representada na figura 33b, contendo teor de Na de 3,42% e relação atômica Si/Al de 1,27. Esse valor está próximo ao intervalo calculado para a relação Si/Al obtida com a CV original (1,49-1,85), corroborando com a baixa dissolução verificada para essa pasta utilizando relação molar N/S 0,2.

Nos pontos 2, 3 e 4 são observados teores de Na em valores superiores ao valor encontrado no ponto 1. Isso está correto, pois nesses pontos ocorreu a formação de fases aluminossilicatos de sódio o que indica que a álcali-ativação ocorreu, mas em pontos distintos da matriz. Como os resultados de DRX e IV indicam a presença de carbonatos,

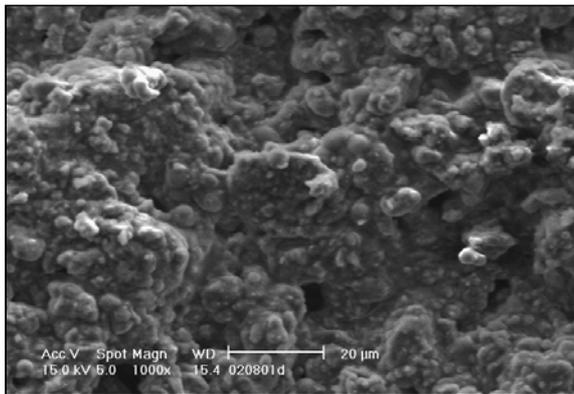
estes compostos podem coexistir numa mesma região em torno de uma partícula atacada, como pode ser o caso da partícula mostrada na figura 34d.

Portanto, a relação molar N/S de 0,20 não é recomendada para ativar a cinza volante A, independente da temperatura de cura e da idade, empregada quando o objetivo é a obtenção de uma matriz densa, com propriedades mecânicas satisfatórias para a engenharia civil.

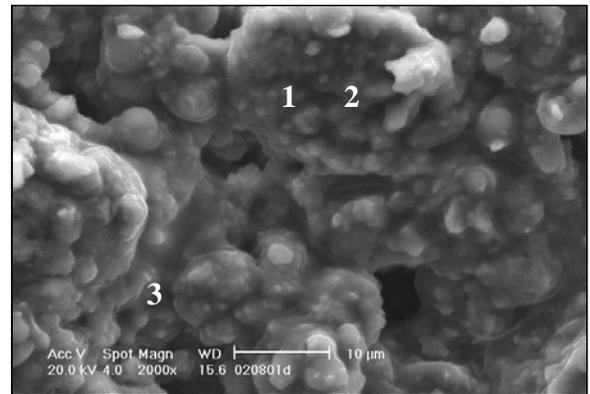
Na figura 35, a seguir, são apresentadas as micrografias da superfície de fratura da pasta N/S 0,40 nas idades de 1, 28 e 180 dias, curada à temperatura de 50°C, nas primeiras

24

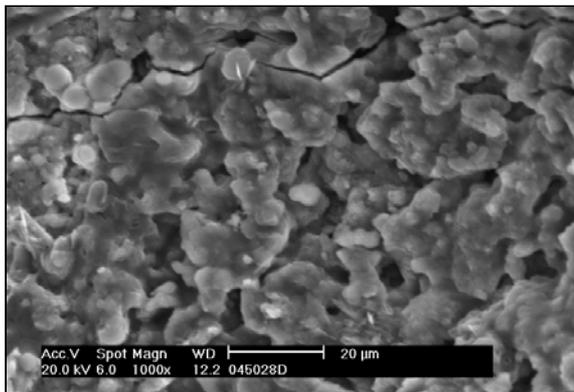
h.



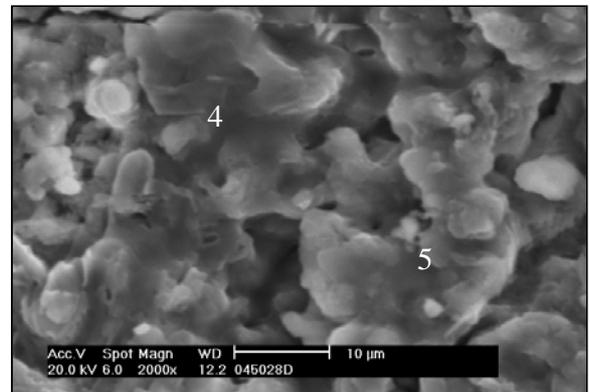
(a)



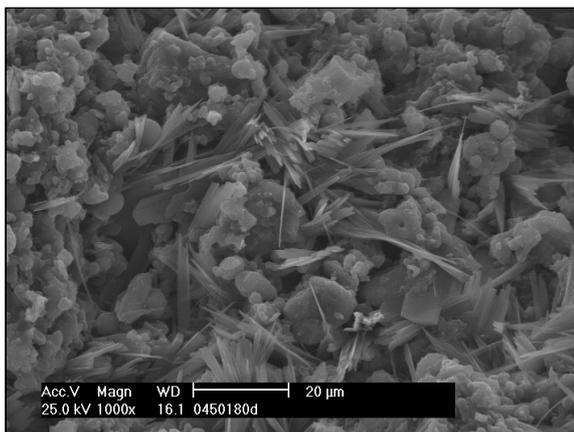
(b)



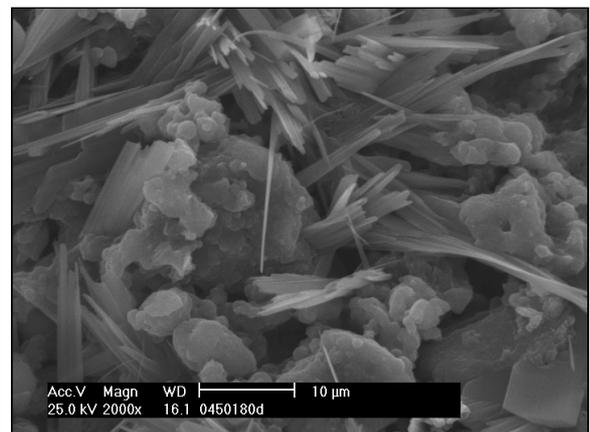
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 35 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 50°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam

ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se à análise por EDS.

Os pontos indicados na figura 35b e 35d mostram os locais em que foi realizada análise por EDS na matriz ativada, cujos resultados são apresentados na tabela 27.

Tabela 27 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1 e 28 dias – com relação molar N/S 0,40, curada à temperatura de 50°C/24 h. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 35b e 35d

Posição	Figura	Elemento			
		Teor (%)			
		O	Na	Al	Si
1	35b	39,92	9,43	20,25	30,40
2		33,65	12,21	22,96	31,18
3		45,23	13,55	16,32	24,89
4	35d	45,48	2,79	16,09	36,64
5		44,82	4,81	15,10	35,27

Quando são comparadas as imagens apresentadas na figura 35, são observadas diferenças consideráveis no grau de solubilização das partículas entre as idades de 1, 28 e 180 dias.

Por exemplo, nas figuras 35a e 35b, com idade de 1 dia, são observadas partículas de CV totalmente atacadas e solubilizadas, formando uma microestrutura característica do gel aluminossilicato. Com base nos resultados apresentados na tabela 27 para os pontos 1, 2 e 3, verifica-se que a relação atômica Si/Al média na idade de 1 dia é de 1,40 (valor próximo ao intervalo encontrado para a CV normal). O teor de Na nessa região é próximo a 12%, mas a resistência à compressão das amostras de argamassa NS040501d nessa idade foi de apenas 0,90 MPa, o que sugere que o processo de dissolução das partículas de CV nessa idade (1 dia) não ocorreu de forma generalizada por todo o volume da matriz. Portanto, na idade de 1 dia, a dissolução das partículas da cinza volante A ainda não ocorreu em grau suficiente em toda a matriz para promover resistência mecânica suficiente.

A análise da superfície de fratura da pasta com idade de 28 dias (figura 35c e 35d), revela um alto grau de solubilização das partículas, mas gerando uma matriz porosa e com fissuras, diferente daquela gerada com idade de 1 dia. Com os resultados da análise química elementar apresentada na tabela 27 (pontos 4 e 5), nota-se que a composição é de um gel aluminossilicato de sódio, apresentando relação atômica Si/Al em torno de 2,20, valor esse superior àquele calculado para essa mesma pasta com idade de 1 dia (próxima a 1,40). As mudanças verificadas na morfologia da superfície de fratura dessa pasta, entre as idades de 1 e 28 dias, são percebidas nas características mecânicas das argamassas N/S 0,40, em que foi verificado aumento significativo na resistência à compressão da ordem de 890%. Outra observação interessante verificada nesse mesmo período foi a redução do teor de Na na matriz ativada, como pode ser observado na tabela 27 (pontos 4 e 5). Isso indica que a superfície de fratura, observada na idade de 1 dia, foi de uma região altamente atacada e que, talvez, não representasse, significativamente, toda a matriz.

A superfície de fratura da pasta N/S 0,40 com idade de 180 dias apresentou a formação de cristais em meio ao gel aluminossilicato. Nesse caso, a sua morfologia é distinta daquela verificada para os cristais observados nas pastas N/S 0,20 (figuras 33f e 34d). Esses cristais provavelmente são produtos de reações de íons Na^+ livres na matriz com o CO_2 , proveniente da atmosfera, como já comentado anteriormente, ou apenas o resultado da precipitação do NaOH não reagido com o aluminossilicato. Os espectros de IV e DRX confirmam as observações obtidas com o auxílio do MEV, pois foram identificados carbonatos e carbonatos de sódio nas matrizes álcali-ativadas.

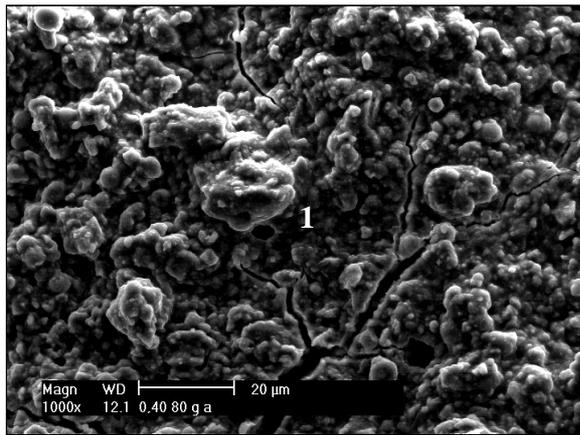
Foi notado, entretanto, que a formação daqueles cristais não interferiu de forma negativa na resistência das amostras ao longo do tempo. Ao contrário, houve um acréscimo de 19% na resistência entre as idades de 91 e 180 dias para as argamassas N/S 0,40 curadas à temperatura de 50°C/24 h.

Portanto, com o auxílio do MEV foi possível avaliar a importância da concentração do ativador alcalino no grau de solubilização da CV e na estabilidade da matriz ativada. Quando a concentração de NaOH foi moderada (amostras N/S 0,20) a microestrutura da pasta apresentou aspecto poroso, sendo constituída predominantemente por partículas de CV parcialmente atacadas pela solução alcalina. Por outro lado, uma estrutura densa,

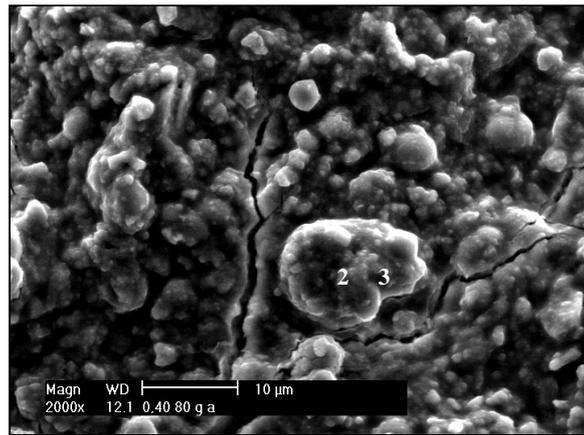
sobretudo a partir da idade de 28 dias, foi verificada nas pastas obtidas a partir de uma solução de NaOH de maior concentração (N/S 0,40).

Isso mostra que a concentração do ativador alcalino apresenta influência significativa no grau de polimerização da CV e, conseqüentemente, na obtenção de uma matriz densificada, o que se reflete no aumento de suas resistências mecânicas finais. É importante que seja determinada a concentração ideal de ativador para cada precursor polimérico (sílica, silicato ou aluminossilicato) para que se estabeleça o balanço químico entre os constituintes da pasta ativada. Isso permitirá que não haja excesso ou falta de íons positivos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+) e OH^- , e assim evitar instabilidade química e perdas nas características mecânicas finais do produto endurecido, assim como eflorescência provocada por sais para a superfície das amostras ativadas e a lixiviação de espécies iônicas livres.

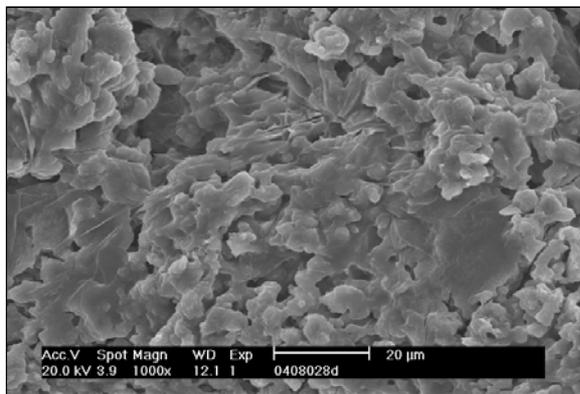
A figura 36 mostra as microestruturas características da pasta N/S 0,40, curada à temperatura de $80^\circ\text{C}/24\text{h}$, nas idades de 1, 28 e 180 dias.



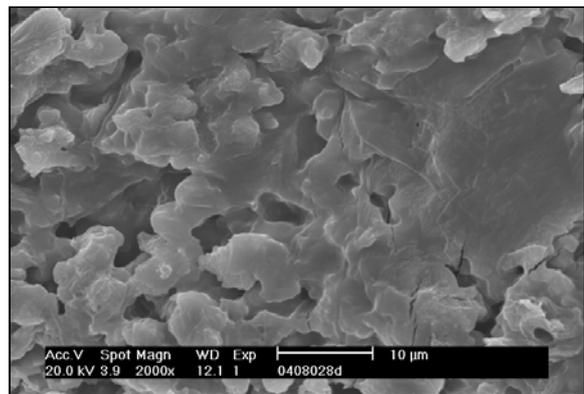
(a)



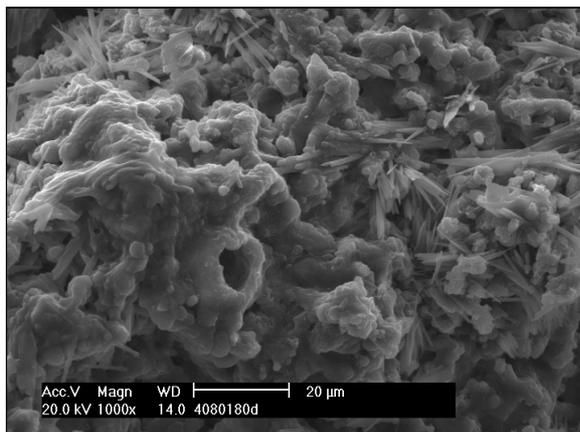
(b)



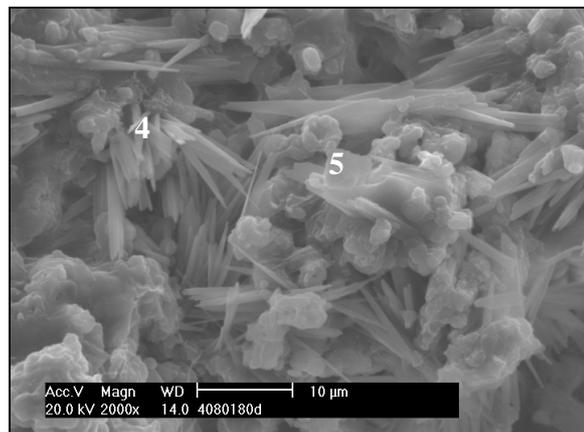
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 36 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias As imagens da esquerda apresentam

ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os número assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se às análises por EDS

Tabela 28 Análise química elementar semi-quantitativa (via EDS) da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1 e 180 dias – com relação molar N/S 0,40, curada à temperatura de 80°C/24 h. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 36a, 36b e 36d

Posição	Figura	Elemento			
		Teor (%)			
		O	Na	Al	Si
1	36a	47,96	10,65	12,13	29,26
2	36b	34,98	7,23	23,54	34,25
3		39,13	10,87	20,01	29,98
4	36e	24,50	18,47	23,59	33,45
5		30,28	28,77	15,92	25,03

A microestrutura da pasta NS040801d apresenta um alto grau de solubilização das partículas de CV, mas também revelou microfissuração múltipla. Os resultados de EDS apresentados na tabela 28 mostram que aquela região em que se percebe maior número de partículas de CV possuem relação atômica Si/Al próxima a 1,41 (pontos 2 e 3 figura 36b), e a que apresenta característica mais solubilizada, valor de 2,31 (ponto 1 da figura 36a). Ou seja, a morfologia da superfície de fratura da pasta N/S 0,40, com idade de 1 dia, curada à 50°C/24h (figuras 35a e 35b) é muito semelhante àquela verificada na pasta N/S 0,40 curada à 80°C/24h (figuras 36a e 36b). Além disso, os valores obtidos por EDS, encontrados nas regiões em que são observadas partículas de CV solubilizadas parcialmente, apresentam valores muito próximos para ambas as pastas. Portanto, aparentemente não houve influência significativa do aumento da temperatura de cura, sob o aspecto morfológico da superfície de fratura, na idade de 1 dia para as pastas N/S 0,40.

Esse mesmo comportamento é verificado para as pastas com idades de 28 e 180 dias, em que não são observadas diferenças consideráveis na microestrutura das pastas N/S 0,40 quando houve aumento da temperatura de cura de 50°C/24h para 80°C/24h. Por exemplo, a microestrutura da pasta NS040801d, mostrada nas figuras 36a e 36b, apresenta aspecto mais massivo do que aquele verificado para a pasta NS0408028d, na qual, apesar

da ausência de fissuras, ocorre elevada porosidade. Outro fenômeno que mostra o comportamento reativo semelhante ao observado nas pastas curadas à 50°C/24h foi a formação de fases cristalinas ricas em sódio na pasta NS04080, na idade de 180 dias.

Observa-se na tabela 28 que as formações cristalinas mostradas na figura 36g são constituídas com elevados teores de Na, o que está de acordo com os resultados fornecidos por DRX e IV. Nos espectros de IV foram identificadas regiões de absorção para carbonatos, o que foi corroborado pelos difratogramas de raios X.

Salienta-se que nessas fases carbonatadas não influenciaram negativamente no desempenho mecânicos das argamassas. Ao contrário, foi observado um ganho significativo na resistência à compressão entre as idades de 28 e 180 dias da ordem de 55%.

Portanto, com a idade da amostra houve mudança visível da microestrutura da pasta N/S 0,40. O mesmo não ocorre para a variável temperatura, em que não foi constatada mudança importante na morfologia entre as pastas curadas à 50°C/24h e à 80°C/24h, quando comparadas para a mesma idade.

É interessante comentar que de modo geral foram observadas microfissuras nas matrizes álcali-ativadas. Comportamento semelhante foi verificado Fernández-Jiménez *et al.* (2004) em pastas à base de CVAA. Para os autores, a origem das microfissuras poderia estar relacionada a alguns fatores, citados a seguir: ou cura térmica; ou a retração por secagem no vácuo do MEV; ou mesmo a interação entre essas variáveis. Silva *et al.* (1998) observaram também que pastas à base de EGAF/MK álcali-ativados apresentavam microfissuras na matriz, semelhantes às observadas nas pastas à base de CVAA. Segundo os autores, a introdução de fílers minerais ou fibras permite substancial melhoria das propriedades físicas e mecânicas do compósito.

As microfissuras foram mais nítidas naquelas amostras em que houve maior solubilização – amostras N/S 0,40 – do que naquelas amostras em que a dissolução da CV ocorreu de forma parcial – amostras com relação molar N/S de 0,20.

4.2 Segunda etapa experimental - amostras à base de cinza volante B álcali-ativadas ($\varnothing_{\text{médio cinza B}}$ 29,21 μm , AE 344 m^2/kg)

Nessa etapa as pastas e argamassas foram preparadas utilizando-se a cinza volante B ($\varnothing_{\text{médio}}$ 29,21 μm), tendo-se como variável a relação molar N/S (0,20, 0,30 e 0,40). Nesse caso, como a temperatura de cura de 80°C foi a que oportunizou os resultados de resistência à compressão mais elevados nas amostras da primeira etapa, ela será adotada como padrão para a cura nas primeiras 24 h das amostras da presente etapa, assim como da terceira etapa.

As argamassas foram caracterizadas mecanicamente, através de ensaios de resistência à compressão, e as pastas foram analisadas do ponto de vista microestrutural, através de DRX, IV e MEV/EDS.

4.2.1 Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Os valores médios⁴⁰ de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras obtidas com relações molares N/S de 0,20, de 0,30 e de 0,40, curadas nas primeiras 24 h à 80°C, são apresentados na tabela 29.

Tabela 29 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para argamassas obtidas com relações molares distintas, utilizando-se a CV tipo B, curadas à 80°C/24 h

Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		
	Relação molar N/S		
	0,20	0,30	0,40
1	4,95	10,46	16,08
7	6,85	10,53	22,70
28	9,64	14,35	23,66
91	9,51	16,58	33,65
180	9,58	17,44	34,68

⁴⁰ Os valores médios foram obtidos entre 4 e 5 CPs, sendo eliminados os valores expúrios, conforme procedimentos da NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados para cada CP encontram-se nos anexos.

A tabela 30 sintetiza os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA)⁴¹ do efeito da relação molar N/S, da temperatura de cura e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão individuais das argamassas álcali-ativadas, ao nível de significância de 95%.

Tabela 30 Análise de Variância (ANOVA) do efeito da relação molar N/S, da temperatura de cura e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas, utilizando-se a CV tipo B

Fator	GDL	MQ	F _{Cal}	F _{0,05}	Significância*
Relação N/S	2	1387,91	1727,69	3,34	S
Idade	4	181,01	225,33	2,71	S
Relação N/S * Idade	8	38,64	48,10	2,29	S
Erro	28,92	0,80			

GLD: Grau de liberdade

MQ: Média quadrática

F_{cal}: valor calculado de F

F_{0,05}: valor tabelado para F para o nível de significância de 95%

S: significativo

NS: não significativo

* significância: F_{cal} > F_{0,05} = S

F_{cal} < F_{0,05} = NS

A partir dos resultados obtidos na ANOVA, apresentados na tabela 30, pôde-se constatar que tanto a relação molar N/S e a idade quanto a interação dessas variáveis apresentaram influência significativa nos resultados de resistência à compressão das amostras ativadas.

A figura 37 ilustra o efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas.

⁴¹ A análise de variância foi realizada a partir dos resultados de resistência à compressão individual de cada CP, excluindo os valores expúrios, conforme Anexo III

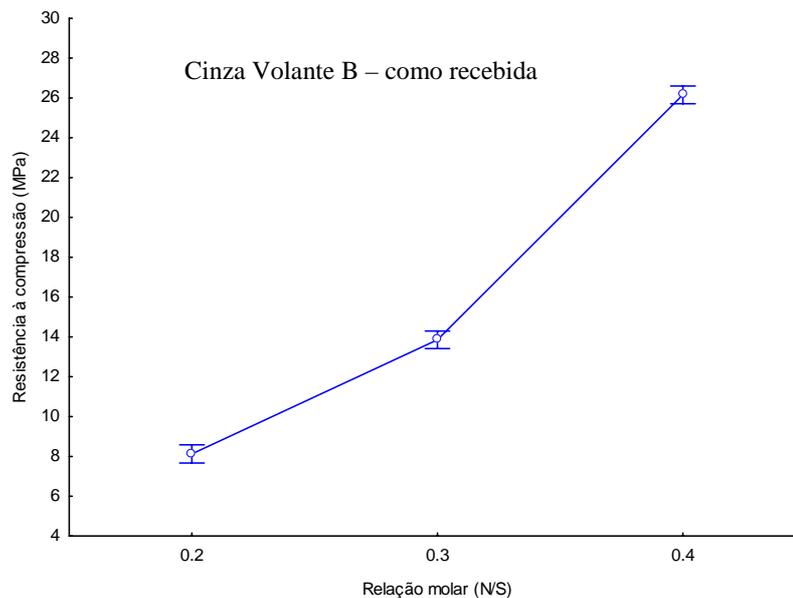


Figura 37 Efeito isolado da relação molar N/S na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas

Com base no comportamento mecânico mostrado na figura 37, foi verificado que o aumento da relação molar N/S contribui para um ganho significativo de resistência à compressão. Ou seja, concentrações mais elevadas do ativador alcalino (NaOH) contribuíram para elevar a resistência final à compressão das amostras ativadas. Nesse caso, a relação molar N/S 0,40 foi a que promoveu resistências finais mais altas. Esse resultado está de acordo com o verificado com as argamassas estudadas na primeira etapa, quando foi identificado que o aumento do teor de NaOH elevou a resistência daquelas amostras, conforme apresentado na figura 20.

A figura 38 mostra o efeito da interação entre a idade e a relação molar N/S na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas.

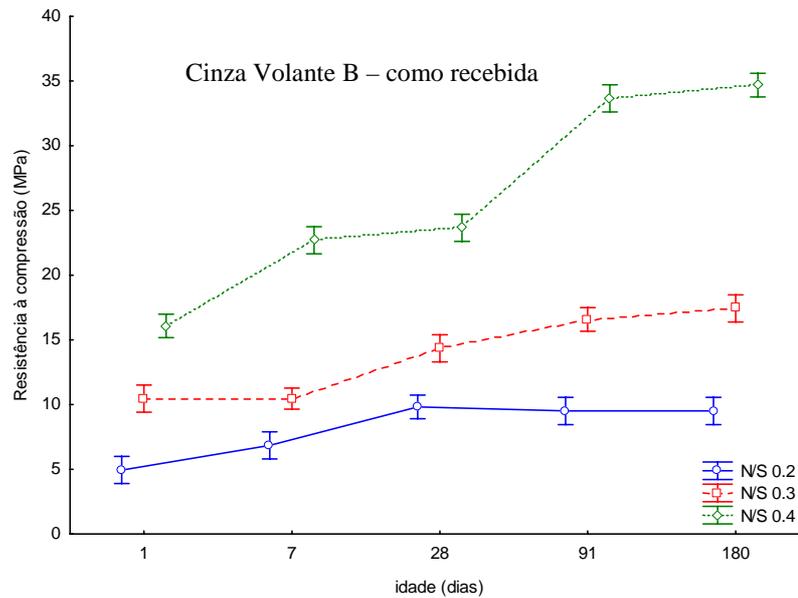


Figura 38 Efeito da interação entre a idade e a relação molar N/S na resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

A idade foi outro fator que influenciou significativamente a resistência à compressão das amostras ativadas. Ou seja, de modo geral, o avanço da idade contribuiu positivamente para o aumento significativo da resistência, como apresentado na figura 38, independente da relação molar N/S adotada. Da mesma forma, observou-se a interação entre a relação N/S e a idade, onde à medida que foi aumentada a relação N/S, maior tornou-se a influência da idade na resistência à compressão

Considerando apenas a resistência à compressão das amostras N/S 0,20, tendo como auxílio o método de Fisher (vide tabela nos anexos), a resistência aumentou significativamente entre 1 e 28 dias, não havendo, entretanto, aumento significativo entre o período de 28 e 180 dias. Esse comportamento foi semelhante ao observado para as argamassas à base da cinza volante A, com relação molar N/S 0,20 (primeira etapa), ressaltando que para esse caso um aumento significativo ocorreu apenas entre as idades de 1 e 7 dias. Além disso, na comparação da resistência média entre as duas amostras N/S 0,20 da primeira e segunda etapas, na idade de 180 dias, curadas à temperatura de 80°C/24h, verificou-se que as amostras da segunda etapa possuem resistência à compressão (9,58 MPa) da ordem de 546% superior à das amostras da primeira etapa (1,48 MPa). Outros exemplos são as amostras N/S 0,40 e 0,30 que apresentam resistências superiores da ordem

de 63% e 17%, respectivamente, em relação às das amostras da primeira etapa (vide Anexos II e III).

Portanto, o melhor desempenho mecânico foi obtido a partir de argamassas com relação molar N/S 0,40, resultado esse semelhante ao verificado na primeira etapa do programa experimental. Contudo, as argamassas da segunda etapa, independente da relação molar N/S, atingiram resistências mais elevadas em relação às obtidas pelas argamassas da primeira etapa. Possivelmente isso esteja relacionado à maior concentração de sílica e a maior da área específica Blaine da cinza volante B (relação atômica Si/Al de 4,10; 344 m²/kg) quando comparada com a cinza A (relação atômica Si/Al de 2,22; 270 m²/kg), pois todas as outras variáveis foram mantidas constantes (índice de consistência, relação molar N/S, idade, temperatura e tempo de cura). Considerando-se que o índice médio de atividade pozolânica das CV geradas no RS está compreendido entre 65 e 75%, conforme estudo de Zwonok *et al.* (2006), a relação atômica Si/Al reativa da cinza volante B estaria em torno de 2,87, valor esse compreendido entre a faixa ideal (entre 2 e 3) para os polisiloxossilatos (PSS). Trabalhos publicados por Davidovits *et al.* (1985), Barbosa (1999), Silva *et al.* (1999), Silva *et al.* (2000), Teixeira-Pinto (2004) mostram que os PSS atingiram elevadas resistências à compressão, sobretudo nas idades iniciais.

4.2.2 Caracterização microestrutural – análises de DRX de pastas álcali-ativadas

Na figura 39 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante B e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,20, curadas à 50°C/24h, com idades de 1, 28 e 180 dias.

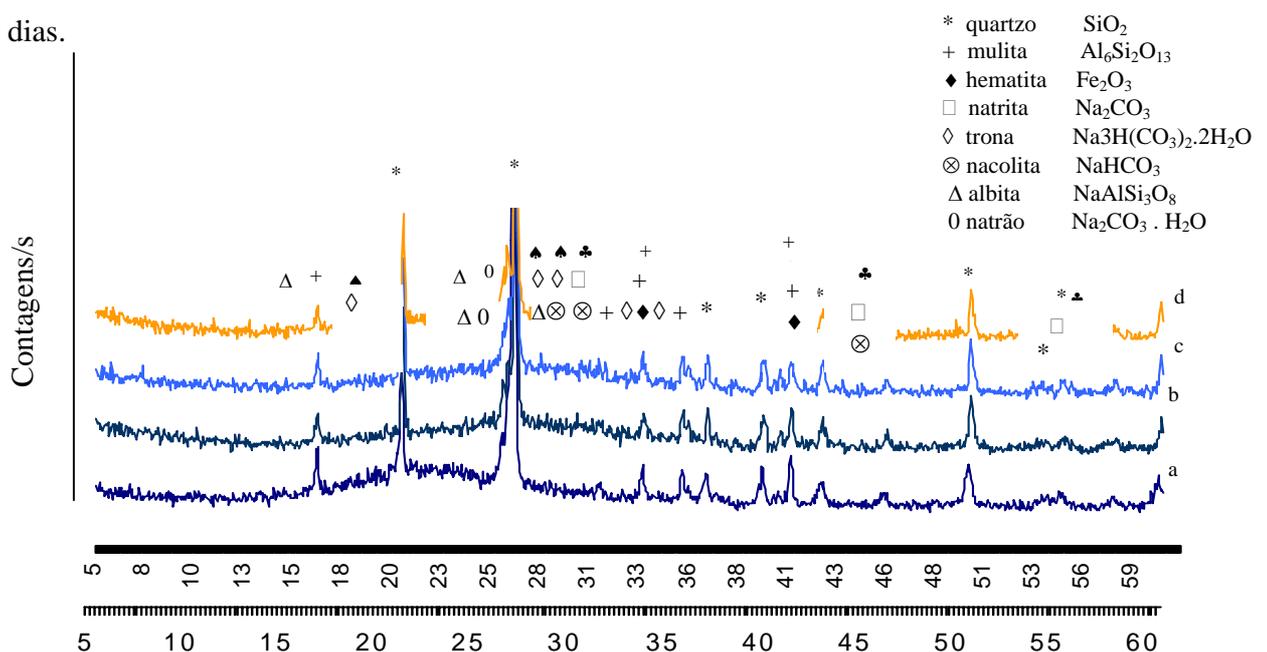
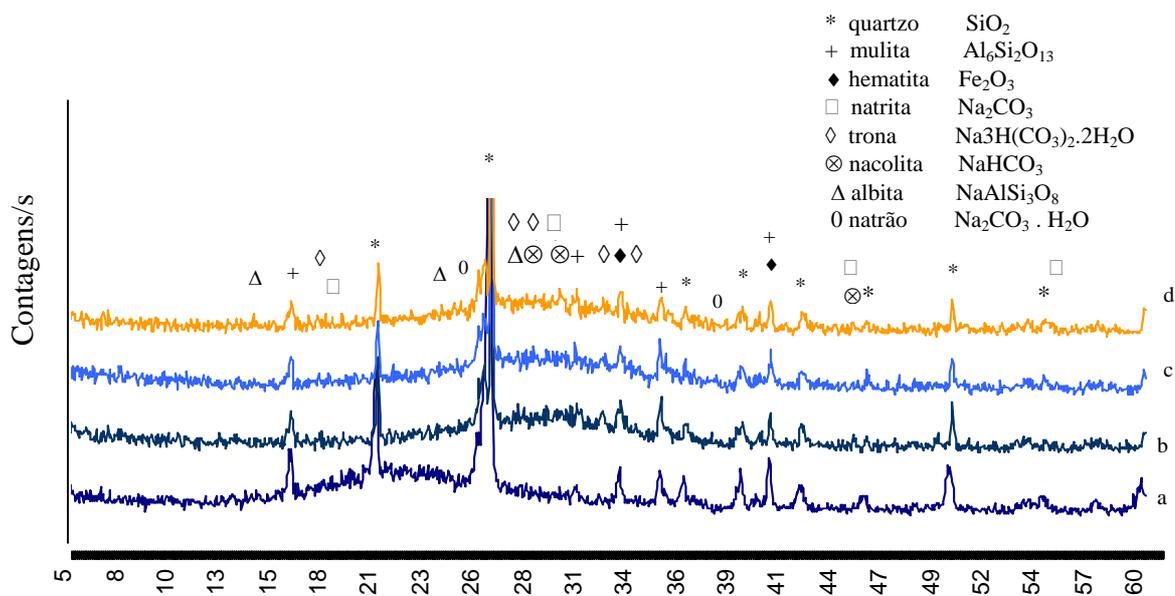


Figura 39 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de ativada apresentando relação molar N/S 0,20, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

Observando os espectros da CV e da amostra NS020801d foi possível notar que a amostra álcali-ativada apresentou alguns picos cristalinos distintos do espectro da CV original. Como exemplos, citam-se os picos característicos da albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Δ), do natrão ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 0) e da nacolita (NaHCO_3 - \otimes). Aos 28 já são percebidos também picos característicos de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - \diamond) e de natrita (Na_2CO_3 - \square). No espectro da pasta com idade de 180 dias não são identificadas formações de novas fases cristalinas. Em contrapartida, aparentemente houve redução da intensidade de diversos picos cristalinos em relação à intensidade verificada nos espectros com idades de 1 e 28 dias. O mesmo ocorre para os picos cristalinos de quartzo (*), mulita (+) e hematita (\blacklozenge), originais da CV, que aparentemente tendem a diminuir suas intensidades à medida que a idade das pastas avança.

Na figura 40 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante B e das pastas álcali-ativadas com relação molar N/S de 0,40, curadas à 80°C/24h, com idades de 1, 28 e 180 dias.



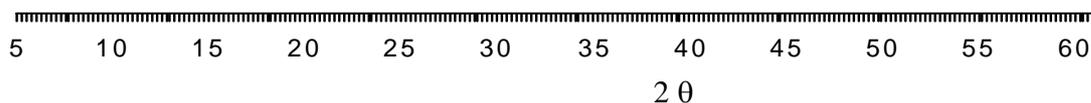


Figura 40 Espectros de difração de raios X para: (a) cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativada apresentando relação molar N/S 0,40, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias

Comparando os espectros da amostra N/S 0,40 (figura 39) com os espectros da amostra N/S 0,20 (figura 38), não são observadas fases cristalinas distintas entre essas amostras, o que indica que o aumento da concentração do ativador alcalino (NaOH) não influenciou na formação de novos compostos cristalinos.

A diferença que é percebida entre os espectros de mesma idade daquelas amostras é em relação à intensidade dos picos cristalinos, sobretudo os característicos de quartzo, mulita e hematita (originais da CV), em que aparentemente possuem menor intensidade nas amostras N/S 0,40 em relação às amostras N/S 0,20. Ou seja, provavelmente uma concentração mais elevada do ativador está influenciando em uma amorfização da matriz de forma mais efetiva.

Portanto, independente da relação molar N/S 0,20 ou 0,40, não foram identificadas diferenças consideráveis nos compostos cristalinos formados nas pastas ativadas à base de cinza volante B álcali-ativada. Esse comportamento é distinto do verificado para as pastas ativadas na primeira etapa do programa experimental, a partir das mesmas relações molares, curadas à 80°C/24 h, em que foi verificado que o aumento da concentração do ativador alcalino (N/S 0,20 para N/S 0,40) influenciou na formação de novos compostos cristalinos nas amostras N/S 0,40.

Outra verificação interessante, que também já havia sido mostrada na primeira etapa do programa experimental, é que a formação de fases cristalinas nas amostras N/S 0,40 e N/S 0,20 identificadas nas figuras 38 e 39, respectivamente, não interferiram de modo negativo nas propriedades mecânicas das argamassas com mesmas relações N/S. Ou seja, a formação dessas fases na matriz endurecida não gerou tensões que comprometessem a estabilidade mecânica da matriz álcali-ativada.

4.2.3 Caracterização microestrutural – análises de IV de pastas álcali-ativadas

Na figura 41 são ilustrados os espectros por IV para a cinza volante B e para as pastas à base de CVAA, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com relações molares de N/S 0,20 e de N/S 0,40, em idades distintas.

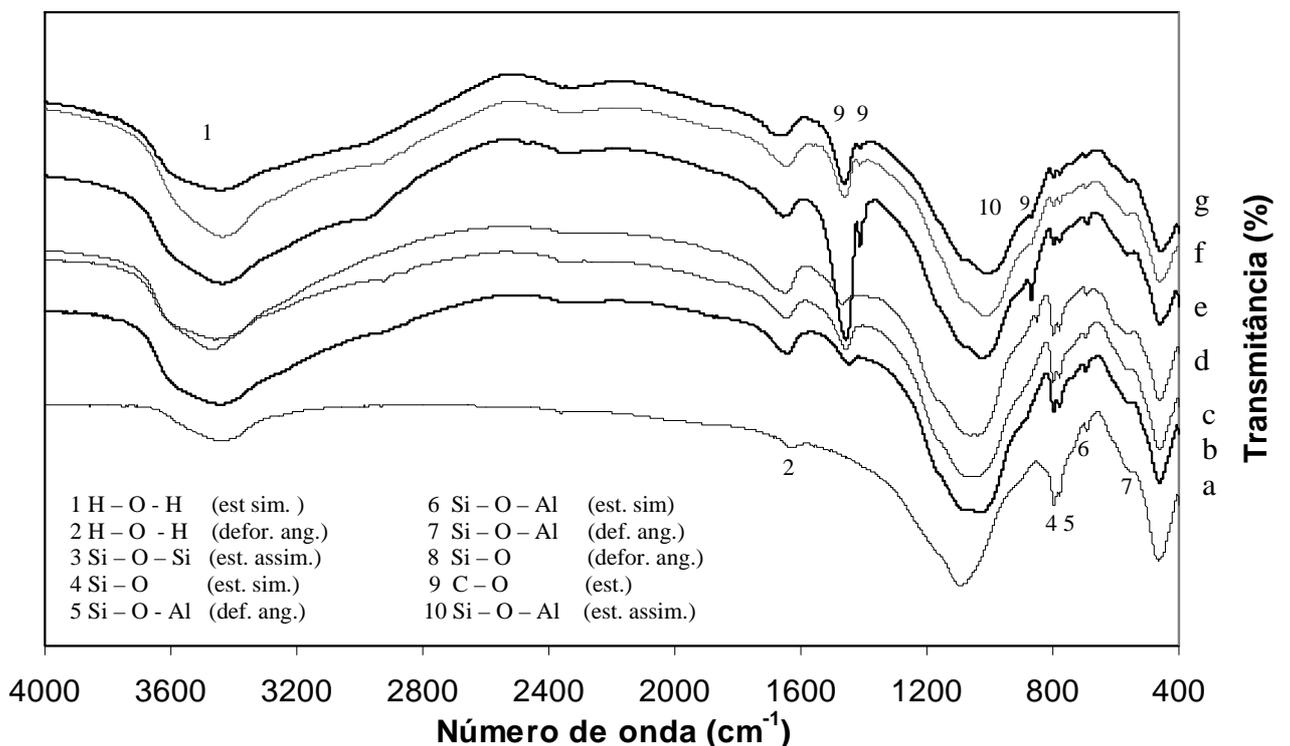


Figura 41 Espectros de IV: (a) da cinza volante B; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à temperatura de 80°C/24 h: relação molar N/S 0,20, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 180 dias; relação molar N/S 0,40, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 180 dias

Tomando como base as bandas de absorção da cinza volante B e das amostras ativadas, independente da relação molar N/S e da idade, existem bandas que são comuns na CV antes e depois da ativação. Como exemplos, citam-se as bandas na região de 3435, 1625, 796, 779, 693, 559 e 461 cm^{-1} . Esses resultados são muito semelhantes aos resultados obtidos com as amostras de cinza volante A, antes e depois de sua ativação, na primeira etapa do programa experimental (figuras 30 e 31).

Uma discussão mais abrangente de cada banda encontra-se nas páginas 79 à 83. Porém, seguem abaixo, de forma resumida, algumas explicações referentes aos espectros da figura 41.

As bandas 3435 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} são referentes as moléculas de água: no caso da CV não ativada (figura 41a), essas moléculas foram adsorvidas da atmosfera pela CV; para as amostras ativadas são observadas bandas mais pronunciadas nessas regiões, demonstrando o aumento da intensidade nas pastas devido à água adicional da solução ativadora.

Por sua vez, as bandas 796, 779, 693, 559 e 461 cm^{-1} estão relacionadas a ligações Si-O-Si e Si-O-Al, que provavelmente são referentes ao quartzo e a mulita. Note que esses compostos foram identificados nos espectros de DRX das amostras de CV antes e depois da sua ativação, independente da relação molar e da idade das amostras. Isso mostra a estabilidade química desses compostos frente a um ambiente fortemente alcalino, e daí a não alteração daquelas bandas após a ativação da CV.

Observa-se também nos espectros da figura 41 que houve o deslocamento da banda em 1094 cm^{-1} , CV não ativada (figura 41a), para cerca de 1000 cm^{-1} , nas pastas ativadas.

Esse comportamento também foi verificado para as amostras ativadas na primeira etapa do programa experimental, indicando que esse deslocamento está relacionado com o efeito do ativador alcalino na estrutura da CV, que conduz à formação do gel aluminossilicato alcalino com cadeias poliméricas extensas. Isso ocorre porque o ativador promove a “quebra” de ligações Si-O-Si e Al-O-Al (fonte aluminossilicato), havendo posteriormente a reorganização dessas ligações (amostras ativadas) as quais promoverão a formação do gel. A presença do aluminossilicato é responsável pelo desempenho mecânico do novo material, que como pode ser verificado na figura 36 (argamassas N/S 0,40), foi possível alcançar resistências da ordem de 16 MPa e 24 MPa, nas idades de 1 e 28 dias, respectivamente.

Quando são comparados os espectros das amostras N/S 0,20 e N/S 0,40, algumas distinções são observadas. Por exemplo, a região próxima à 1000 cm^{-1} apresenta uma banda de absorção mais definida para as amostras N/S 0,40 do que aquela verificada para as amostras N/S 0,20, independente da idade. Isso mostra que o processo de polimerização foi mais intenso nas amostras N/S 0,40, o que justificaria o seu melhor desempenho mecânico quando comparado àquele verificado nas amostras N/S 0,20 (figura 38).

Existem também bandas de absorção na região do IV nas amostras ativadas que não são encontradas na CV original. Como exemplos citam-se as bandas próximas à 1460, à 1412, à 870 e à 850 cm^{-1} .

Bandas de absorção próximas à 1460 cm^{-1} são identificadas em todas as amostras analisadas, independente da relação molar N/S e da idade. Como mostrado na primeira etapa, bandas na região $1510 - 1410\text{ cm}^{-1}$ e $880 - 860\text{ cm}^{-1}$ são típicas de carbonatos inorgânicos: as primeiras promovidas por vibrações de estiramento dos grupos CO_3^{2-} ; as segundas promovidas por deformações angulares dos grupos CO_3^{2-} (SMITH, 1999). Ou seja, compostos carbonatados já são percebidos nas matrizes ativadas a partir da idade de 1 dia, corroborando com os resultados obtidos utilizando DRX, nos quais foram identificados picos cristalinos de compostos carbonatados em todas as amostras, independente da relação molar N/S e da idade da pasta.

A banda 1412 cm^{-1} foi observada apenas nas amostras N/S 0,40, em todas as idades analisadas (1, 28 e 180 dias). Essa banda não foi identificada nos espectros da amostra N/S 0,20, independente da idade de análise. A presença daquela banda demonstra, aparentemente, que determinado composto carbonatado formou-se apenas nas amostras N/S

0,40. Porém, em análise dos espectros de DRX não é possível distinguir tal composto, pois provavelmente não existem diferenças expressivas nos picos cristalinos de ambas as amostras. Quando são observados os espectros de IV das amostras N/S 0,20 e N/S 0,40 da primeira etapa, é verificado comportamento semelhante. Ou seja, a banda 1412 cm^{-1} está presente apenas nas amostras N/S 0,40. Mas nesse caso, é identificada apenas a partir da idade de 28 dias, o que mostra que a cinética da reação para formação da carbonatação resultante nesse possível composto foi mais lenta para as amostras da primeira etapa do que para as amostras da segunda. Portanto, o aparecimento da banda próxima a 1412 cm^{-1} está relacionada à concentração do ativador alcalino.

Outra região que ocorre distinção entre as amostras N/S 0,20 e N/S 0,40, nas amostras da segunda etapa, são as bandas a 866 cm^{-1} e a 850 cm^{-1} . A primeira ocorre apenas nas amostras N/S 0,40, em todas as idades analisadas – 1, 28 e 180 dias. Porém, nas duas últimas idades ocorreu redução expressiva na intensidade do pico em relação à idade de 1 dia, o que sugere que provavelmente essa banda caracterize uma fase metaestável, que, à medida que a idade das amostras avançou, houve conversão para uma fase final mais estável. Por sua vez, a banda a 850 cm^{-1} somente é notada na amostra N/S 0,20 na idade de 180 dias, não sendo, em nenhuma ocasião, identificada na amostra N/S 0,40. Observando-se a figura 31 (primeira etapa do programa experimental), os espectros das amostras N/S 0,20 e N/S 0,40, curadas à $80^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$, foi verificado que a banda a 850 cm^{-1} é comum na primeira amostra a partir da idade de 28 dias. Para a amostra N/S 0,40, porém, uma mudança interessante ocorre entre as idades de 1 e 180 dias: na primeira, houve o aparecimento de uma banda de absorção a 880 cm^{-1} ; aos 28 dias, houve um decréscimo dessa banda para 867 cm^{-1} ; e aos 180 dias foram identificadas banda a 867 e a 850 cm^{-1} , porém a primeira em intensidade menor do que aquela verificada na idade de 28 dias. Assim, com base nesses resultados, pôde-se inferir que a banda a 850 cm^{-1} é característica de compostos carbonáticos estáveis característicos das amostras à base de CVAA, que se formam sobretudo em idades mais avançadas. Verificou-se que, para as amostras N/S 0,40 da segunda etapa, essa banda ainda não se mostrou presente, mas como houve um decréscimo da banda a 866 cm^{-1} com o passar do tempo, acredita-se que em idades acima de 180 dias ela estará presente, caracterizando o composto carbonatado na sua forma

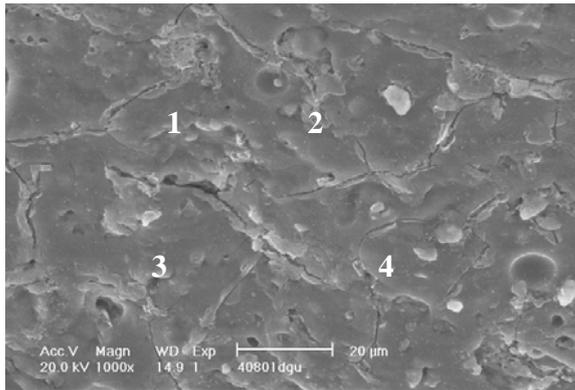
estável. Contudo, a comprovação de tais observações deve ser realizada em trabalhos futuros, sobretudo com análises de IV em idades acima de 180 dias.

Portanto, apesar de serem verificadas algumas mudanças nas bandas de absorção entre as amostras N/S 0,20 e N/S 0,40, de forma geral em ambas amostras foi observado deslocamento da banda de absorção característica da CV na sua forma original (1094 cm^{-1}) para bandas próximas à 1000 cm^{-1} , o que caracteriza o efeito de dissolução da sílica amorfa pela ação ativador alcalino sobre as partículas de CV. A eficiência dessa dissolução é verificada no aspecto da banda de absorção nessa região: se a banda de absorção apresentasse com o ponto de máximo mais próximo a 1000 cm^{-1} , isso indica que o processo de polimerização foi mais eficiente, e conseqüentemente, obteve-se um material com melhores propriedades mecânicas. Isso foi confirmado para as amostras N/S 0,40, que apresentaram ponto de máximo da banda muito próximos a 1000 cm^{-1} (figuras 40 - a, b, c), confirmado pelo fato das argamassas terem atingido as resistências mais elevadas (figura 36).

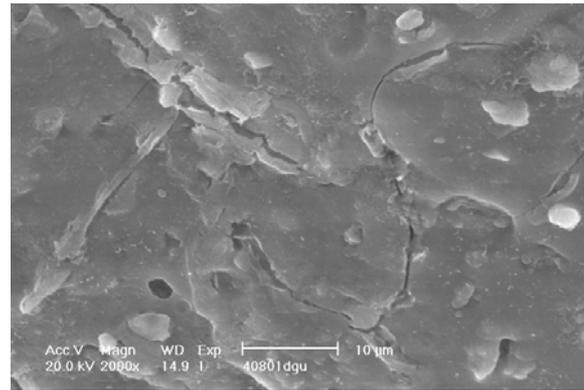
Além disso, foi possível observar que existem bandas de absorção comuns entre a CV e as CVAA, de acordo com os espectros de DRX nos quais compostos cristalinos como mulita e sílica permanecem estáveis na matriz ativada. Por fim, os espectros de IV mostram a presença de carbonatos já na idade de 1 dia, o que corrobora com os resultados de DRX e sugere que os mesmos podem ter sido oriundos do próprio ativador alcalino.

4.2.3.1 Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS das pastas álcali-ativadas

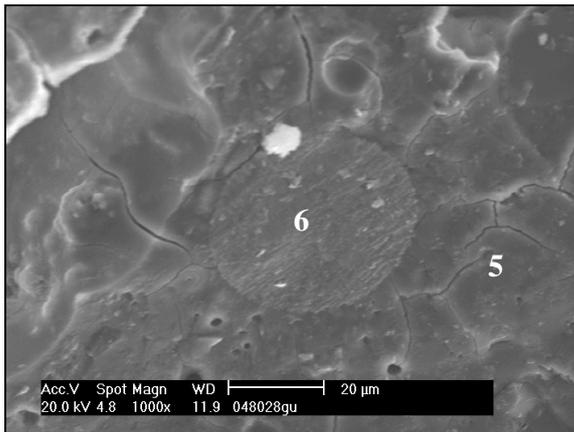
A figura 42 mostra superfície de fratura característica da pasta N/S de 0,40 curada à $80^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$, com idades de 1, 28 e 180 dias.



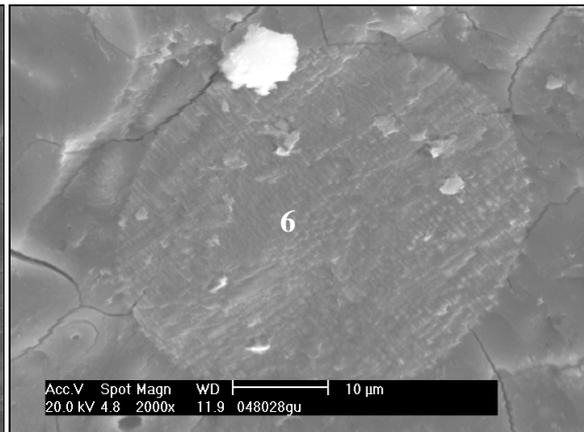
(a)



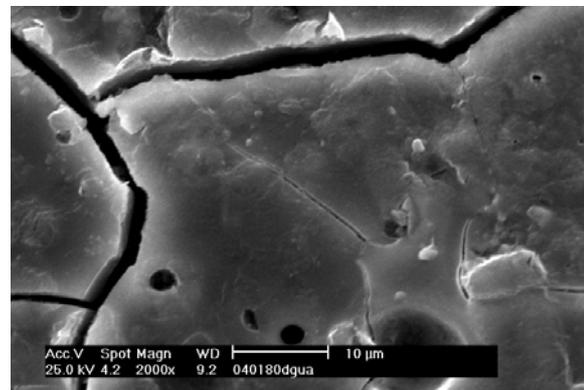
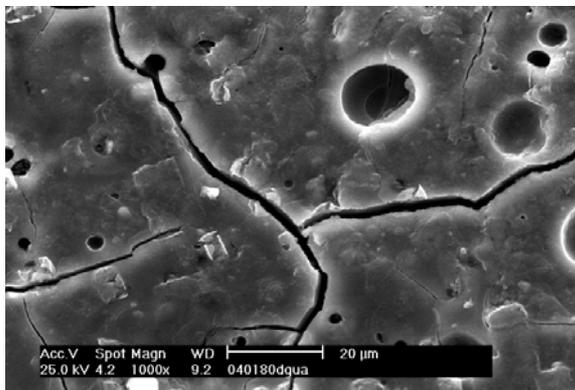
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Figura 42 Micrografias (MEV) da pasta N/S 0,40, curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 180 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X e as da direita ampliações de 2000X. Os números assinalados nas figuras “a”, “c” e “d” referem-se às análises por EDS

Os números indicados nas figuras 42a, 42c e 42d indicam os locais onde foram realizadas análises por EDS, cujos resultados são apresentados na tabela 31.

Tabela 31 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta N/S 0,40, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 42a, 42c e 42d

Posição	Figura	Elemento				
		Teor (%)				
		O	Na	Al	Si	Fe
1	42a	41,93	6,56	8,31	43,20	-
2		41,04	3,84	10,71	44,21	-
3		39,80	8,60	8,02	43,59	-
4		43,32	8,24	6,98	41,46	-
5	42c	31,01	9,02	14,62	45,34	-
6		11,41	3,25	2,85	4,98	77,51

A morfologia da superfície de fratura da pasta NS040801d, apresentada nas figuras 42a e 42b, mostra que o processo de dissolução da CV foi realizado de forma eficiente pelo ativador alcalino. Isso se reflete em uma matriz com aspecto massivo, em que não são observadas partículas de CV, seja na forma original, seja na forma parcialmente dissolvida. São notadas, porém, microfissuras e alguns microporos na matriz ativada. A morfologia observada se diferencia bastante daquelas apresentadas pelas pastas obtidas na primeira etapa do programa experimental, em que foi verificado que na idade de 1 dia as pastas N/S 0,40 apresentavam partículas de CV semi-dissolvidas e envolvidas por um gel, provavelmente o ativador alcalino, indicando que o período de 24 h, mesmo sendo realizada cura térmica à 80°C, não foi suficiente para que o ativador alcalino dissolvesse totalmente as partículas de CV (figura 36a e 36b). Esse processo de dissolução foi percebido de forma mais clara apenas nas imagens aos 28 dias para as pastas N/S 0,40

(figura 36c e 36d). Para as pastas N/S 0,20 (primeira etapa) não houve dissolução eficiente das partículas de CV, independente da temperatura de cura e da idade das amostras (figura 33 e 34).

A microestrutura apresentada nas figuras 42a e 42b indica que, no caso da cinza volante B, a relação molar N/S de 0,40 favoreceu a taxa das reações de dissolução da CV e, conseqüentemente, a formação de uma matriz massiva em curto espaço de tempo (1 dia). Nessa idade, o valor médio da relação atômica Si/Al foi de 4,96 (pontos 1 a 4 da tabela 31). Apesar desse valor ser superior ao calculado para a cinza volante B (2,23) – análise elementar por EDS - ele está mais próximo ao valor da relação Si/Al (4,10) calculada tendo-se como base a análise em óxidos, determinada por fluorescência de raios X (tabela 16). Conforme mostrado na metodologia, o uso de EDS teve o objetivo de avaliar a possível correlação entre os valores da relação Si/Al com as características mecânicas e microestruturais das amostras ativadas. Nesse sentido, com base nas características apresentadas pelas amostras obtidas nas etapas 1 e 2, foi observada uma tendência de melhor desempenho mecânico e maior densificação da matriz álcali-ativada para as amostras que apresentaram valores mais elevados de relação Si/Al.

A microestrutura da pasta NS0408028d, representada nas figuras 42c e 42d, não se diferenciou muito da observada na pasta na idade de 1 dia, pois também apresentou aspecto massivo. Porém, observou-se uma região com aspecto morfológico distinto do restante da matriz. Ela se destacou devido a sua textura superficial e contornos bem definidos, além de um contraste mais claro. Conforme análise química por EDS, apresentada na tabela 31 (ponto 2), essa região é constituída predominantemente por Fe. Esse resultado sugere que seja uma partícula de hematita, identificada nos espectros de difração de raios X da CV no seu estado original e nas pastas álcali-ativadas. Como a característica predominante da matriz ativada é possuir um ambiente fortemente alcalino, e sabendo que a dissolução de partículas ricas em ferro ocorre apenas em ambiente ácido, essa partícula permaneceu estável embebida no gel aluminossilicato. Nesse caso, pode-se dizer que partículas de CV contendo altos teores de ferro atuam como “fíler” na matriz ativada. É possível observar nessas figuras que, aparentemente, existe uma boa “aderência” na interface “hematita”-matriz ativada.

A microestrutura da pasta NS04080180d não foi alterada consideravelmente quando comparada à idade de 28 dias. A formação de uma microestrutura massiva, em que também são verificadas microfissuras e microporos, também foi observada na pasta aos 28 dias. É interessante comentar que quanto mais densa a matriz, mais fácil de se formar fissuras de retração em pastas. Em argamassas isso possivelmente não acontecerá devido à presença dos agregados.

Chama-se a atenção para o fato de que não foram observadas formações de fases cristalinas nessa pasta em nenhuma das idades analisadas, ao contrário do observado nas pastas N/S 0,40 na idade de 180 dias na primeira etapa do programa experimental (figura 36g). Apesar de não serem identificadas fases cristalinas nas pastas N/S 0,40 com o uso do MEV, talvez por estarem envolvidas pelo gel aluminossilicato, compostos carbonatados foram identificados nessas pastas apenas através de análises de DRX e de IV (figuras 40 e 41).

Quando foram observadas as microestruturas das pastas álcali-ativadas à base de cinza volante A (primeira etapa) e à base de cinza volante B, com relação molar N/S de 0,40, curadas à temperatura de 80°C/24 h, foi notado que as pastas obtidas com a cinza B apresentaram uma matriz mais densa do que as pastas obtidas a partir da cinza A. Essas observações microscópicas estão de acordo com resultados macroscópicos (resistência à compressão) obtidos pelas amostras de argamassas apresentando a mesma relação molar e expostas às mesmas condições de cura: na idade de 28 dias, as argamassas à base de cinza volante B atingiram resistência média de 23,65 MPa, superior à resistência média atingida pelas argamassas à base de cinza volante A (11,85 MPa). Isso mostra que o MEV/EDS é uma ferramenta útil para avaliar a eficiência da álcali-ativação da CV, em termos de morfologia da microestrutura.

4.3 Terceira etapa experimental - amostras à base de cinza volante B álcali-ativadas ($\varnothing_{\text{médio cinza B}} 29,21 \mu\text{m}$ e $\varnothing_{\text{médio cinza B}^*} 12,38 \mu\text{m}$)

Nessa etapa as pastas e argamassas foram preparadas utilizando-se a cinza volante B no seu estado original ($\varnothing_{\text{médio}} 29,21 \mu\text{m}$; AE 344 m²/kg) e a cinza volante B*, que foi beneficiada por cominuição ($\varnothing_{\text{médio}} 12,38 \mu\text{m}$; AE 455 m²/kg). Nessa etapa foram utilizados ativadores na forma combinada (NaOH + Ca(OH)₂), tendo-se como variável a relação

molar C/S (0,05, 0,15 e 0,25) e a granulometria da CV. A temperatura de cura adotada foi a de 80°C/ 24h, pois, como verificado na primeira etapa, foi a que promoveu os melhores resultados de resistência à compressão para as amostras ativadas, independente da idade.

As argamassas contendo CV original e moída foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão. Porém, as caracterizações microestruturais por DRX, IV e MEV/EDS foram realizadas apenas nas pastas ativadas contendo a cinza volante B no seu estado original.

4.3.1 Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Os valores médios⁴² de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras obtidas com relações molares C/S 0,05, 0,15 e 0,25 (cinza volante B no seu estado original), curadas à 80°C/24h, são apresentados na figura 43.

* Cinza Volante B que foi beneficiada por cominuição.

⁴² Os valores médios foram obtidos entre 4 e 5 CPs, sendo eliminados os valores expúrios, conforme procedimentos da NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados para cada CP encontram-se nos anexos.

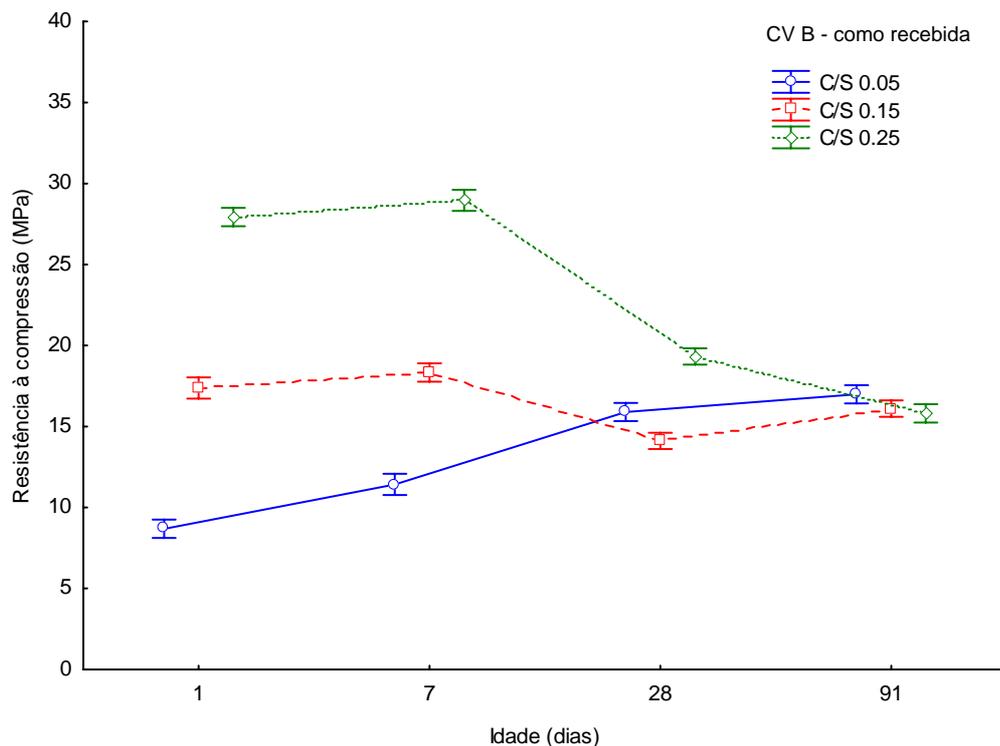


Figura 43 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras de argamassas à base de cinza volante B no seu estado original, obtidas com relações molares distintas, curadas à 80°C/24h

Com base nos resultados médios à compressão ilustrados na figura 43, foi verificado que as matrizes obtidas a partir de ativadores combinados de NaOH e Ca(OH)_2 atingiram resistências da ordem de 18 e 28 MPa, respectivamente para amostras C/S 0,15 e C/S 0,25, nas idades de 1 e 7 dias, mostrando o excelente desempenho mecânico em idades iniciais. Além disso, nesse período é possível observar que teores mais elevados de Ca(OH)_2 reproduziram amostras com resistências mais elevadas. Notou-se que, entre 1 e 7 dias o comportamento mecânico daquelas amostras foi ascendente. Porém, a partir da idade de 7 dias, houve retrogressão de resistência até a idade de 28 dias para as amostras C/S 0,15, e até a idade de 91 dias para as amostras C/S 0,25.

Comportamento distinto pode ser observado para as amostras C/S 0,05, em que se verificam resistências mais altas em idades mais avançadas, não sendo percebido qualquer declínio até a idade de 91 dias.

Provavelmente teores mais altos de Ca(OH)_2 influenciaram na formação de fases metaestáveis, que num primeiro momento contribuíram para que as amostras C/S 0,15 e C/S 0,25 apresentassem bom desempenho mecânico nas idades iniciais, mas que começam a sofrer transformações entre os 7 e 28 dias, resultando na instabilidade mecânica dessas matrizes, como ilustrado na figura 43. Contudo, essa é uma hipótese que será investigada adiante com as técnicas de DRX, MEV/EDS e IV.

Shi (1995) também verificou que amostras à base de CVAA com solução combinada de Ca(OH)_2 e Na_2SiO_3 apresentaram queda na resistência à compressão entre as idade de 90 e 180 dias. Entretanto, os autores não sugerem qualquer mecanismo que pudesse desencadear tal declínio. Da mesma forma, Yip *et al.* (2005) verificaram queda na resistência em amostras ativadas à base de MK e EGAF. Porém, essa queda foi dependente da relação MK/EGAF e do módulo de sílica (M_s) entre os ativadores ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), conforme pode ser observado nas tabelas 32 e 33.

Tabela 32 Resistência à compressão de matrizes sintetizadas usando M_s do ativador = 1,2 e $(\text{NaOH}+\text{NaSiO}_3)/(\text{MK}+\text{GGBFS})= 1,63$ em distintas idades

Matriz	MK/(MK+EGAF)	Resistência à compressão (MPa)				
		1d	7d	28d	90d	240d
1	1	35,4	36,2	38,4	37,6	37,7
2	0,8	32,8	38,6	40,5	45,1	46,2
3	<u>0,6</u>	<u>26,7</u>	<u>25,4</u>	<u>15,2</u>	<u>13,7</u>	<u>13,5</u>
4	<u>0,4</u>	<u>20,3</u>	<u>23,1</u>	<u>9,2</u>	<u>9,9</u>	<u>9,1</u>
5	<u>0,2</u>	<u>13,5</u>	<u>23,7</u>	<u>8,7</u>	<u>< 5,0</u>	<u>< 5,0</u>
6	<u>0</u>	<u>14,1</u>	<u>17,8</u>	<u>6,0</u>	<u>< 5,0</u>	<u>< 5,0</u>

Fonte: YIP *et al.* (2005)

M_s - relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

MK – metacaulim

EGAF – escória granulada de alto-forno

Tabela 33 Resistência à compressão de matrizes sintetizadas usando M_s do ativador = 2 e $(\text{NaOH}+\text{NaSiO}_3)/(\text{MK}+\text{GGBFS})= 1,45$ em distintas idades

Matriz	MK/(MK+EGAF)	Resistência à compressão (MPa)				
		1d	7d	28d	90d	240d
7	1	32,1	34,6	35,2	35,7	35,6
8	0,8	39,3	47,1	54,2	58,2	59,1
9	0,6	38,0	41,5	52,7	54,3	53,8
10	<u>0,4</u>	<u>31,4</u>	<u>29,1</u>	<u>34,6</u>	<u>32,7</u>	<u>28,7</u>
11	<u>0,2</u>	<u>20,2</u>	<u>23,0</u>	<u>8,9</u>	<u>< 5,0</u>	<u>< 5,0</u>

12	<u>0</u>	<u>8,9</u>	<u>17,8</u>	<u>5,3</u>	<u><5,0</u>	<u><5,0</u>
-----------	-----------------	-------------------	--------------------	-------------------	-----------------------	-----------------------

Fonte: YIP *et al.* (2005)

Ms = relação molar SiO₂/Na₂O

MK – metacaulim

EGAF – escória granulada de alto-forno

Os resultados mostrados nas tabelas 32 e 33 indicam que o comportamento mecânico das matrizes, determinado por ensaios de resistência à compressão, está relacionado com o teor de EGAF e ao Ms. Um ambiente mais alcalino (Ms = 1,2) proporcionou queda de resistência nas matrizes que apresentavam 40% de EGAF. Para Ms = 2 (menor quantidade de Na₂O) também ocorreu retrogressão, mas agora para teores de EGAF a partir de 60%.

Os autores sugerem que a matriz formada é composta pela coexistência do gel aluminossilicato e do gel de C-S-H, em maior ou menor quantidade de cada composto, que dependerá das quantidades dos reagentes (matéria-prima + ativadores). O gel de C-S-H formado em tal sistema apresentou taxas de Ca/Si consideravelmente menores do que aquelas verificadas normalmente no gel de C-S-H formado no cimento Portland hidratado. Como os autores verificaram precipitados de Ca ao longo da região de interface entre aqueles géis, eles sugerem que a reatividade desses precipitados ao longo dessa região interfacial é que determina a durabilidade do material. Porém, não houve uma explicação mais consistente.

Portanto, com base nos resultados verificados na figura 43, somado aos apresentados por YIP *et al.* (2005) – tabelas 32 e 33 – o comportamento mecânico de matrizes ativadas que contenham Ca²⁺ (seja proveniente do ativador alcalino – CaOH₂, CaCO₃, entre outros – ou seja, proveniente da matéria-prima – EGAF, cimento Portland, CV, entre outros) e íons alcalinos (de Na⁺ ou K⁺ - proveniente do ativador alcalino) estará condicionado à quantidade de cada elemento na matriz ativada. Ou seja, as argamassas C/S 0,05 (com teores baixos de Ca²⁺) apresentaram comportamento mecânico estável até a idade de 91 dias. Por outro lado, aquelas amostras que continham teores mais elevados de Ca (C/S 0,15 e C/S 0,25) apresentaram retrogressão de resistência em idades mais avançadas.

Com o objetivo de avaliar a influência da granulometria da cinza volante B no comportamento mecânico das amostras C/S 0,05, C/S 0,15 e C/S 0,25, esta foi beneficiada por cominuição em moinho de bolas. O diâmetro médio da CV B passou de 29,21 µm (estado original) para 12,38 µm (cinza volante B*), cuja distribuição granulométrica

encontra-se no Anexo I. Salienta-se que todos os procedimentos de preparo e cura das amostras C/S foram mantidos constantes, sendo que as únicas variáveis foram o diâmetro médio e a área específica. Outra verificação importante é que as quantidades de água determinadas nas amostras com cinza volante B normal foram mantidas constantes para as amostras com cinza volante B*. Porém, o índice de consistência de todas as amostras C/S contendo a cinza B* (beneficiada) foram superiores àqueles atingido pelas amostras com a cinza B (original). Isso provavelmente esteja relacionado ao efeito de dissolução do ativador alcalino nos grãos de CV. Ou seja, a CV na sua granulometria original apresenta grãos maiores, sendo que muitos desses grãos (plerosferas) apresentam as microsferas no seu interior. Como a dissolução desses grãos grossos ocorre mais lentamente, como verificado nas imagens de microscopia, até que o ativador consiga penetrar a casca externa da plerosfera e atingir as cenosferas, de dimensões coloidais, em seu interior e assim acelerar a formação do gel aluminossilicato, o processo consome tempo. Isso influencia na trabalhabilidade da pasta ou argamassa, pois possivelmente quanto maior for a dissolução das cenosferas, maior será o índice de consistência inicial. No caso da CV que passou pelo processo de cominuição (cinza B*), além de possuir partículas de menor tamanho, muitas daquelas plerosferas foram “quebradas” no processo de beneficiamento, liberando as micro e nanoesferas (cenosferas) contidas em seu interior. Ou seja, o aumento do índice de consistência verificado para as argamassas com CV B* pode estar relacionado a dois fatores: a) a forma esférica das microsferas pode proporcionar um efeito lubrificante, agindo como um pequeníssimo rolamento, assim como é citado por Aïtcin (2000) ao se referir que alguns grãos com forma esférica, menores que os grãos de cimento, podem proporcionar um efeito de rolamento na argamassa ou concreto utilizados; b) partículas de CV de menor diâmetro, sobretudo as cenosferas liberadas do interior das plerosferas, elevarão a taxa de dissolução dessas partículas, havendo a formação do gel aluminossilicato em menor espaço de tempo, havendo assim um aumento no índice de consistência. Nesse caso, o mecanismo que rege a trabalhabilidade é distinto daquele conhecido para os materiais tradicionais de engenharia civil, em que materiais de menor granulometria necessitam quantidades maiores de água para manter um mesmo índice de consistência, por exemplo.

Na figura 44 são apresentados os resultados médios⁴³ de resistência das argamassas C/S 0,05, C/S 0,15 e C/S 0,25, com cinza volante B* de diâmetro médio de 12,38 μm , curadas à 80°C/24h, em idades distintas.

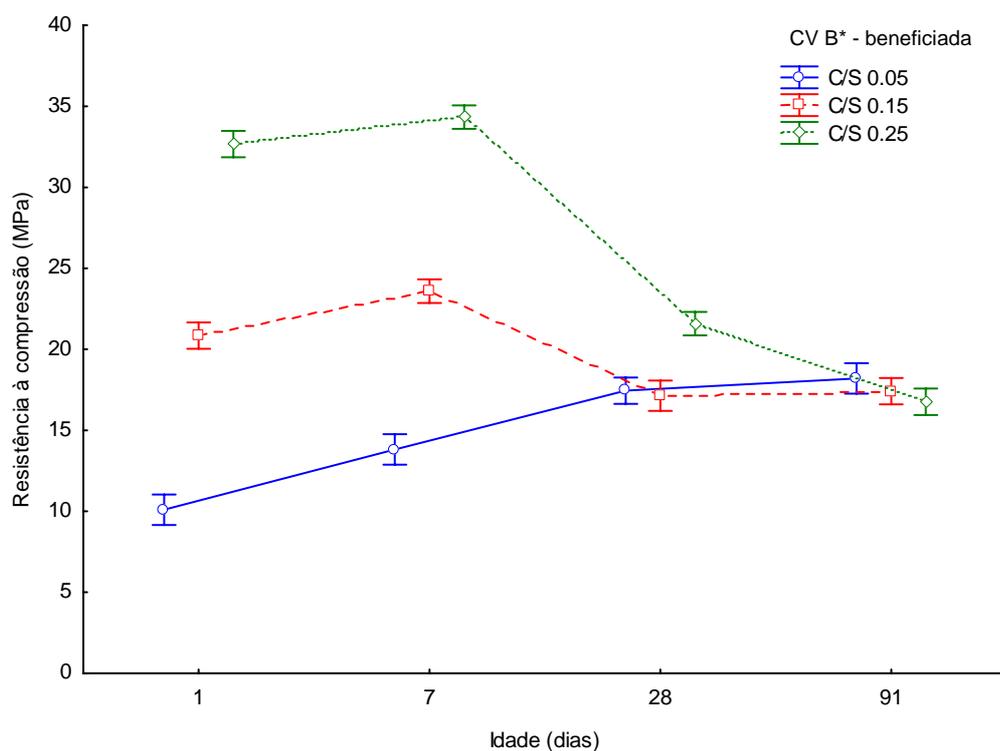


Figura 44 Valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras de argamassas obtidas com relações molares distintas (cinza volante B* ϕ_{med} 12,38 μm), curadas à 80°C/24h

Comparando-se o comportamento mecânico das amostras C/S 0,05, C/S 0,15 e C/S 0,25 (CV B* ϕ_{med} 12,38 μm), figura 44, em relação ao ilustrado na figura 43 (amostras contendo as mesmas relações molares C/S, obtidas com a CV B sem beneficiamento - ϕ_{med} 29,21 μm) verificou-se que o diâmetro da cinza volante B não

⁴³ Os valores médios foram obtidos a partir de 4 ou 5 CPs, sendo eliminados os valores expúrios,

influenciou de forma significativa o processo deletério das amostras C/S. Ou seja, as amostras C/S 0,15 e C/S 0,25 apresentaram ganho de resistência até 7 dias de idade, sendo percebido retrogressão de resistência entre 7 e 28 dias, conforme havia sido constatado para as amostras obtidas a partir da CV sem beneficiamento. Além disso, com ambas as cinzas, B e B*, não foram verificadas queda na resistência das amostras C/S 0,05 até a idade de 91 dias.

Salienta-se, portanto, o aumento significativo da resistência para as amostras com CV de menor granulometria ($\phi_{\text{médio}}$ 12,38 μm ; AE 455 m^2/kg) em relação às amostras com CV na sua forma como recebida ($\phi_{\text{médio}}$ 29,21 μm ; AE 344 m^2/kg). Esse comportamento é ilustrado de forma mais evidente na figura 45.

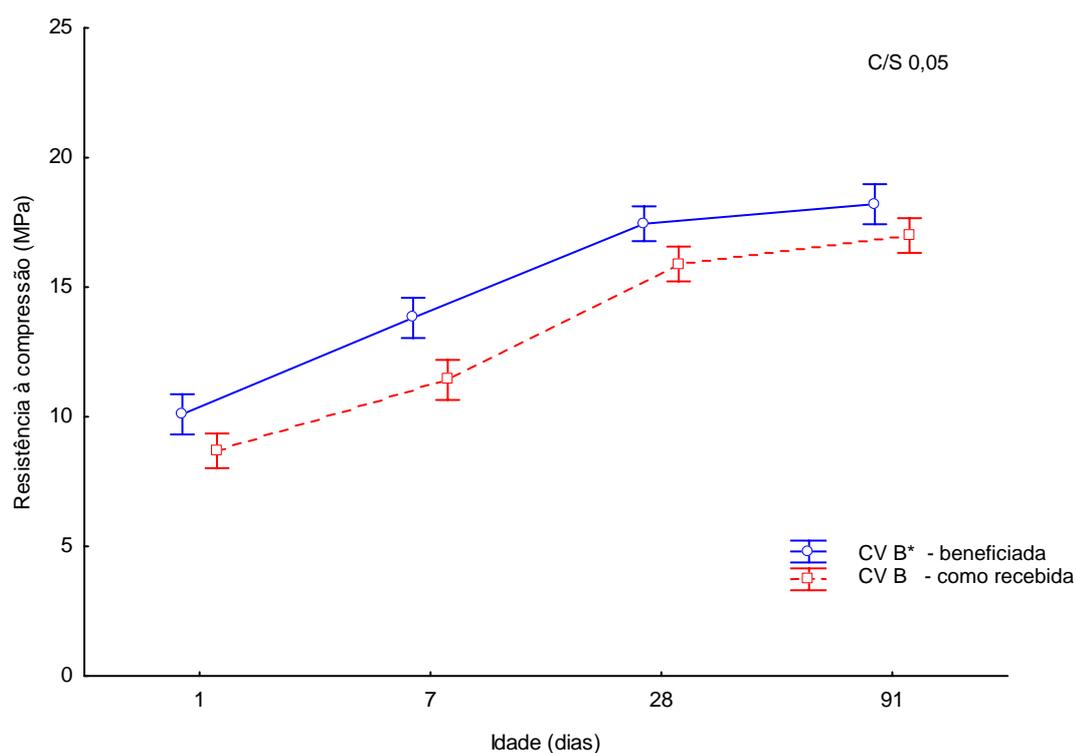


Figura 45 Valores de resistência médios à compressão, para distintas idades, para as amostras de argamassas obtidas com relação molar C/S 0,05, a partir da cinza volante B como recebida ($\phi_{\text{médio}}$ 29,21 μm) e após processo de cominuição ($\phi_{\text{médio}}$ 12,38 μm), curadas à 80°C/24h

conforme procedimentos da NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados para cada CP encontram-se em anexo.

A tabela 34 sintetiza os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) da influência da granulometria, da idade das amostras e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das amostras C/S 0,05, ao nível de significância de 95%.

Tabela 34 Análise de Variância (ANOVA) do efeito da granulometria, da idade e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência à compressão das amostras C/S 0,05

Fator	GDL	MQ	F _{Cal}	F _{0,05}	Significância*
Granulometria	1	18,50	44,78	4,35	S
Idade	3	100,47	243,12	3,09	S
Granulometria*idade	3	0,422	1,02	3,09	NS
Erro	20	0,41			

GLD: Grau de liberdade

S: significativo

MQ: Média quadrática

NS: não significativo

F_{cal}: valor calculado de F

* significância: $F_{cal} > F_{0,05} = S$

F_{0,05}: valor tabelado para F para o nível de significância de 95%

$F_{cal} < F_{0,05} = NS$

Com base nos resultados obtidos na ANOVA, mostrados na tabela 34, pôde-se constatar que tanto a granulometria quanto a idade apresentaram influência significativa nos resultados de resistência à compressão das amostras C/S 0,05.

Em relação à granulometria, Fernándes-Jiménez *et al.* (2003) mostram que a distribuição granulométrica das partículas é a característica física da CV que mais fortemente afeta sua reatividade. Eles observaram que as amostras à base de CV com partículas menores que 45 µm apresentaram melhor desempenho mecânico do que aquelas que continham também frações superiores à essa.

Para a idade, o fato de apresentar influência significativa na resistência, independente da granulometria da CV utilizada, corrobora com os resultados obtidos nas etapas 1 e 2 deste trabalho.

Por outro lado, conforme observado na tabela 34, a interação entre a granulometria e a idade não influenciou de modo significativo na resistência das amostras C/S 0,05. Tal interação é plotada na figura 45. Observou-se que o comportamento mecânico das amostras

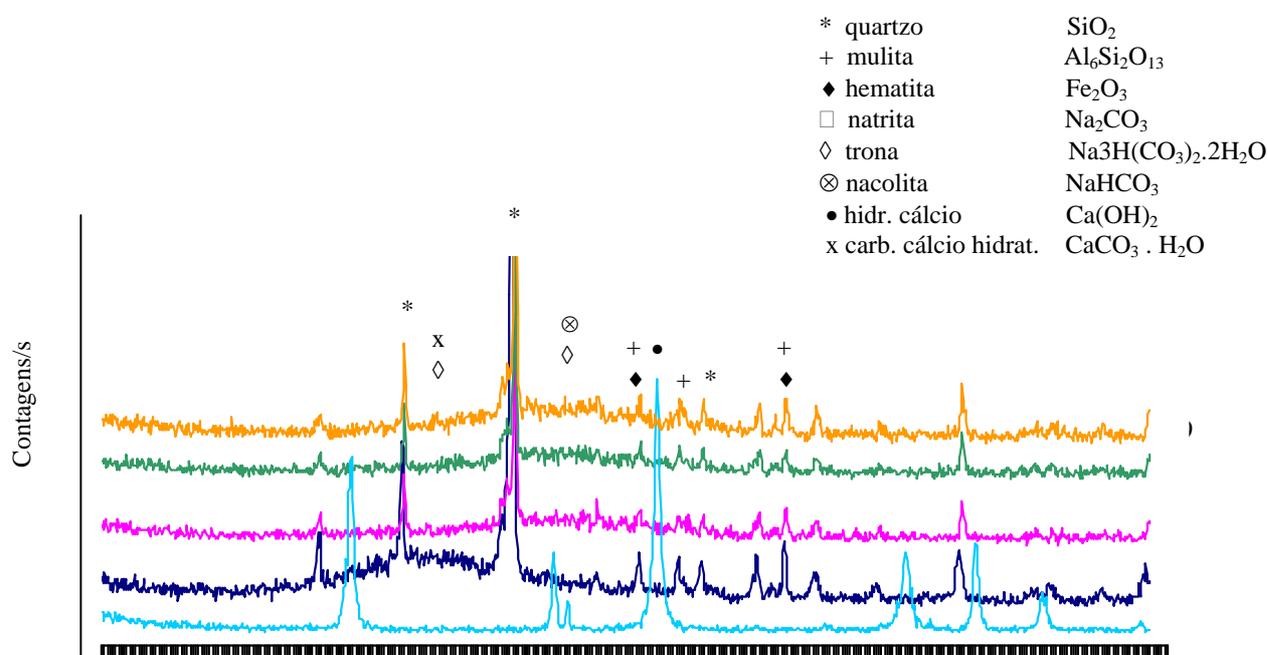
preparadas com a CV de maior granulometria ($\varnothing_{\text{médio}}$ 29,21 μm ; AE 344 m^2/kg) seguiu quase em paralelo ao comportamento verificado para as amostras preparadas com CV de granulometria menor ($\varnothing_{\text{médio}}$ 12,38 μm ; AE 455 m^2/kg). Ou seja, não houve interação entre a granulometria e a idade, pois essa não provocou comportamento mecânico distinto entre as amostras preparadas com CV de granulometrias diferentes.

Portanto, o uso combinado de soluções alcalinas contendo NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a ativação da CV deve ser realizada de forma cautelosa, pois, dependendo dos teores adotados, a estabilidade mecânica dos materiais álcali-ativados poderá ser comprometida, como foi constatado para as amostras C/S 0,15 e C/S 0,25.

4.3.2 Caracterização microestrutural – análises de DRX das pastas álcali-ativadas

A caracterização microestrutural das amostras preparadas com ativadores combinados foi realizada nas amostras C/S 0,05 e C/S 0,25, nas idades de 1, 28 e 91 dias. Optou-se por essas amostras, pois seu comportamento mecânico foi distinto ao longo do tempo: as primeiras apresentaram resistência à compressão ascendente em todas as idades analisadas, ao contrário das amostras C/S 0,25 em que foi verificada queda na resistência à compressão a partir da idade de 28 dias. Como esse último comportamento foi semelhante para as amostras C/S 0,15, não houve necessidade da caracterização dessas amostras.

Na figura 46 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante B (como recebida), do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e das pastas álcali-ativadas com relação molar C/S de 0,05, curadas à $80^\circ\text{C}/24\text{h}$, com idades de 1, 28 e 91 dias.





20

Figura 46 Espectros de difração de raios X para: (a) hidróxido de cálcio; (b) cinza volante B – como recebida; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas com relação molar C/S 0,05, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (c) 1 dia; (d) 28 dias e (e) 91 dias

Nos espectros das amostras C/S 0,05 foram identificados picos referentes ao padrão do carbonato de cálcio hidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - x), da nacolita (NaHCO_3 - ⊗), da trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - ◇) e da natrita (Na_2CO_3), a partir da idade de 1 dia (figura 46c). Essas fases permanecem estáveis até a idade de 91 dias (figura 46e), não sendo identificadas formações de novas fases cristalinas nesse período. Comparando esses com os resultados obtidos a partir das pastas N/S 0,20 e N/S 0,40 (figuras 39 e 40, respectivamente), verificou-se que fases como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Δ) e o natrão ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 0) não foram identificadas na pasta C/S 0,05. Provavelmente, a presença de cálcio no sistema tenha

inibido a formação de tais fases na matriz álcali-ativada, ou a quantidade presente na matriz não foi suficientemente alta para ser detectada. É importante notar que as pastas C/S 0,05 possuem relação molar N/S de 0,30. Ou seja, a não identificação daquelas fases não deve estar relacionada à concentração do NaOH, pois elas foram identificadas tanto nas pastas N/S 0,20 (figura 39) quanto nas pastas N/S 0,40 (figura 40).

Observando o difratograma do Ca(OH)_2 (figura 46a), foi possível notar que NÃO ocorreram os picos característicos do Ca(OH)_2 nas pastas ativadas. No entanto, foram identificados picos referentes ao $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que pôde ter sido oriundo da carbonatação do Ca(OH)_2 utilizado como ativador. Além disso, sabe-se que os cátions bivalentes podem realizar o balanço químico de dois tetraedros do AlO_4^- ao mesmo tempo, o que contribui para um maior empacotamento das cadeias poliméricas. Não se descarta também uma possível reação pozolânica entre o Ca(OH)_2 e a sílica reativa presente na CV, possibilitando a formação do gel de C-S-H. Porém, não foram identificados picos de fases de C-S-H cristalino ou de Portlandita (Ca(OH)_2) nas amostras ativadas. Ou seja, apenas com base na difração de raios X, não foi possível afirmar se essas fases estão ou não presentes nas amostras ativadas, pois suas concentrações podem estar abaixo dos limites de detecção do equipamento, ou estarem apenas na forma amorfa.

Além dessas observações, foi possível verificar também que houve uma redução da intensidade dos picos de difração referentes às fases cristalinas originais da CV - quartzo, mulita e hematita – figura 46b, em relação aos picos dessas fases nas amostras ativadas (figuras 46c e 46d), especialmente em idades mais avançadas (figura 46e). Esse mesmo comportamento havia sido verificado nos espectros das amostras da primeira e segunda etapas, especialmente para as pastas N/S 0,40.

Na figura 47 são mostrados os espectros de DRX da cinza volante B (como recebida), do Ca(OH)_2 e das pastas álcali-ativadas com relação molar C/S de 0,25, curadas à $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$, com idades de 1, 28 e 91 dias.

* quartzo	SiO_2
+ mulita	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
◆ hematita	Fe_2O_3
□ natrita	Na_2CO_3
◇ trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
⊗ nacolita	NaHCO_3
● hidr. cálcio	Ca(OH)_2
x carb. cálcio hidrat.	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

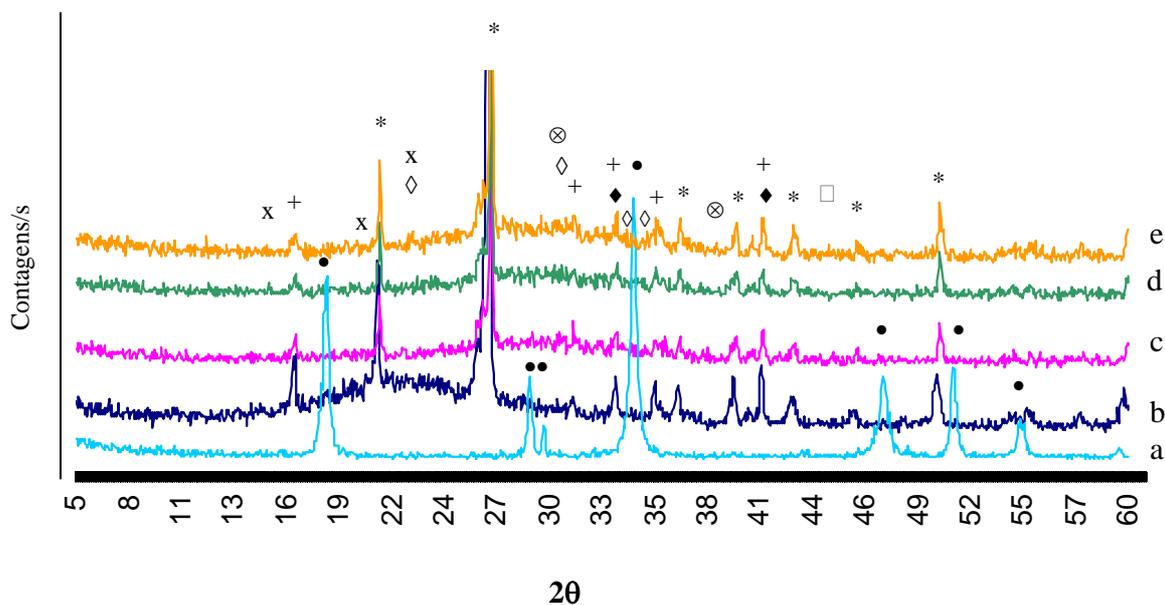


Figura 47 Espectros de difração de raios X para: (a) hidróxido de cálcio; (b) cinza volante B - como recebida; pastas à base de cinza volante álcali-ativada com relação molar C/S 0,25, curadas à 80°C/24 h, com idades de: (c) 1 dia; (d) 28 dias e (e) 91 dias

Analisando os espectros da CV e das pastas C/S 0,25 foi possível identificar picos de difração de compostos cristalinos na matriz ativada já na idade de 1 dia. Exemplos são os picos característicos de carbonato de cálcio hidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e de natrita (Na_2CO_3), semelhante às fases identificadas nas amostras C/S 0,05 (figura 45).

Não foram detectadas fases C-S-H cristalinas ou Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nas amostras C/S 0,25. Ou seja, apenas com base na difração de raios X, não foi possível afirmar se essas fases cristalinas estão ou não presentes nas amostras ativadas, pois suas concentrações podem estar abaixo dos limites de detecção do equipamento, ou podem ser amorfas aos raios X. Esses compostos podem ser detectados por infravermelho (figura 48).

Outra importante observação feita a partir dos espectros da figura 47 foi em relação aos picos de difração dos compostos cristalinos característicos das fases presentes na CV (figura 47b) diminuíram de intensidade nas amostras ativadas (figuras 47c, 47d, 47e) à medida que a idade avançou. Ou seja, possivelmente o ambiente alcalino da matriz ativada tenha proporcionado ataque à estrutura dessas fases cristalinas ao longo do tempo o que justificaria a diminuição da intensidade dos picos. Salientando que o decréscimo de

intensidade dos picos de difração verificado nos espectros das pastas C/S 0,25, principalmente na idade de 91 dias (figura 47e), foi mais acentuado do que aqueles verificados em todos os espectros obtidos na primeira e segunda etapas (figuras 26, 27, 28, 29, 39 e 40), independente da relação N/S, e também mais acentuado do que o verificado no espectro das amostras C/S 0,05 (figura 46). Isso indica que matrizes ativadas com ativadores na forma combinada de NaOH e Ca(OH)₂, esse último em teores mais elevados, aumentam o desempenho de dissolução das partículas de CV, inclusive das “nanopartículas” cristalinas. Chama-se a atenção que mesmo sendo observado essa “amorfização” mais acentuada da matriz C/S 0,25, sobretudo na idade de 91 dias (figura 47e), o desempenho mecânico dessas amostras apresenta decréscimo ao longo do tempo, como mostrado na figura 43. Apenas utilizando DRX não foi possível avaliar se esse decréscimo está relacionado com alguma fase cristalina metaestável, ou na forma expansiva, pois não foi observado a incidência de nenhum pico cristalino distinto entre as pastas C/S 0,05 e C/S 0,25.

Portanto, de forma geral, os espectros de difração de raios X para as amostras ativadas C/S 0,05 e para as C/S 0,25 não apresentaram diferenças significativas, quando comparados entre as amostras na mesma idade. Fases cristalinas de carbonato de cálcio hidratado (CaCO₃.H₂O - x), nacolita (NaHCO₃ - ⊗), trona (Na₃H(CO₃)₂.2H₂O - ◇) e natrita (Na₂CO₃ - □) foram comuns em ambas as amostras ativadas.

Além disso, da mesma forma como verificado na pasta C/S 0,05, não foram identificadas na pasta C/S 0,25, os picos característicos da albita (NaAlSi₃O₈ - Δ) e do natrão (Na₂CO₃ H₂O - 0), como verificados nos espectros das amostras N/S 0,20 e N/S 0,40 (figuras 39 e 40, respectivamente). Provavelmente, a presença de cálcio no sistema tenha inibido a formação de tais fases na matriz álcali-ativada, ou a quantidade formada desses compostos esteja abaixo dos limites de detecção do DRX.

4.3.3 Caracterização microestrutural – análises por IV das pastas álcali—ativadas

Na figura 48 são mostrados os espectros de IV da cinza volante B (como recebida) e das pastas álcali-ativadas com relações molares C/S 0,05 e C/S 0,25, respectivamente, curadas à 80°C/24h, e analisadas nas idades 1, 28 e 91 dias.

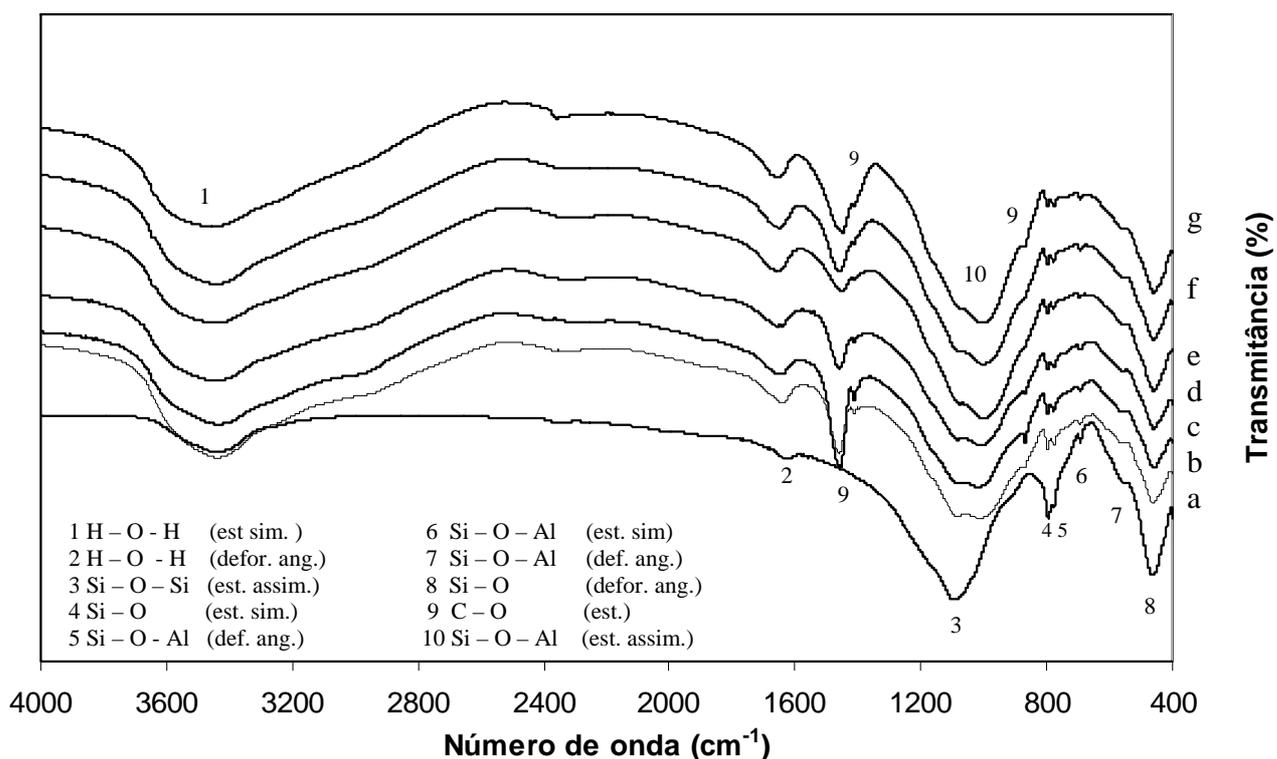


Figura 48 Espectros de IV: (a) da cinza volante B - como recebida; das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas, curadas à 80°C/24 h: relação molar C/S 0,05, com idades de: (b) 1 dia; (c) 28 dias e (d) 91 dias; relação molar C/S 0,25, com idades de: (e) 1 dia; (f) 28 dias e (g) 91 dias

Tendo-se como base as bandas de absorção da cinza volante B como recebida (figura 48a) e das amostras ativadas (figura 48b à figura 48g), independente da relação molar C/S e da idade de análise, existem bandas que são comuns na CV antes e depois da ativação. Citam-se, por exemplo, bandas na região de 3440, 1625, 795, 779, 693, 559 e 460 cm^{-1} . Somado a essas observações, verificou-se também o deslocamento da banda 1090 cm^{-1} .

¹ da CV original para a região próxima a 1000 cm^{-1} nas amostras ativadas e o aparecimento de bandas na região entre $1450 - 1460\text{ cm}^{-1}$ nessas amostras, independente da relação C/S e da idade de análise. Como comentado nas etapas anteriormente, aquele deslocamento ocorre em consequência da quebra de ligações Si-O-Si e Si-O-Al (fonte aluminossilicato) e da reorganização das ligações Si-O-Al (amostras ativadas), as quais promoverão a formação do gel aluminossilicato alcalino; o aparecimento das bandas na região entre $1450 - 1460\text{ cm}^{-1}$ são típicas de carbonatos inorgânicos. Esses resultados corroboram com a identificação de carbonato de cálcio hidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e de natrita (Na_2CO_3) nos espectros de DRX dessas amostras (figuras 46 e 47).

De uma maneira geral não há distinção considerável nas bandas de absorção dos espectros de IV para as amostras obtidas com ativadores combinados de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – amostras C/S – daqueles espectros obtidos a partir de amostras preparadas apenas com o ativador simples de NaOH – amostras N/S. Esse fato chama a atenção principalmente para aquelas amostras que apresentam maiores teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – C/S 0,25 (figuras 48e à 48g) – nas quais se poderia esperar bandas características do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3640 cm^{-1})⁴⁴ ou também bandas características do C-S-H (970 cm^{-1}), esse proveniente de uma possível reação pozolânica entre a sílica amorfa da CV com o cálcio do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (proveniente do ativador).

Mollah *et al.* (1998) mostram que ligações O-H típicas do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aparecem na região 3640 cm^{-1} , essas ausentes tanto nos espectros C/S 0,05 (figuras 48b à 48d) quanto nos espectros C/S 0,25 (figuras 48e à 48g), o que indica a ausência desse composto na matriz ativada dessas amostras. Ou seja, esse resultado está de acordo com os resultados de DRX para a amostra C/S 0,05 (figura 46), em que não foram identificados picos característicos desses compostos em nenhuma das idades analisadas. Isso confirma que a suspeita de ausência desse composto mostrada nas discussões dos espectros de DRX da amostra C/S 0,25 (figura 46), anteriormente apresentada, estava correta.

Segundo Mollah *et al.* (1998), o C-S-H apresenta bandas de absorção no IV próximas a 975 cm^{-1} . Porém, apesar das bandas apresentarem valores muito próximos a 1000 cm^{-1} nas amostras C/S 0,25 nas idades de 1, 28 e 91 dias, não houve formação de bandas características nessa região. A banda mais definida nessa região para as amostras

⁴⁴ O espectro de IV do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizado no programa experimental, encontra-se no anexo VIII, p. 169

C/S 0,25 (figuras 48e à 48g) se assemelha bastante àquela obtida para as amostras N/S 0,40 (figuras 41e à 41g). Porém, não se descarta uma possível sobreposição entre as bandas do gel aluminossilicato e do gel de C-S-H. Isso também pode indicar que esse composto, se presente nas matrizes ativadas C/S, se apresenta em baixas concentrações. Esses resultados corroboram com a ausência de picos cristalinos de C-S-H nos espectros de DRX das pastas C/S 0,05 e das pastas C/S 0,25 (figura 46).

Palomo *et al.* (2003) observaram que a formação do C-S-H em amostras de MK/Ca(OH)₂ álcali-ativadas foi dependente da concentração do NaOH: para concentração de 5M, o principal produto de reação identificado na matriz ativada foi o gel de C-S-H; por outro lado, para concentrações iguais ou superiores a 8M, o principal produto de reação nas amostras contendo MK/Ca(OH)₂ foi o gel aluminossilicato, havendo também a presença de C-S-H em menores quantidades. Esses resultados foram obtidos por RMN-MAS dos núcleos de ²⁹Si e ²⁷Al.

Nos espectros das amostras C/S 0,05 e 0,25, chama-se a atenção para a banda a 867 cm⁻¹. Ela está presente em todos os espectros, independente da relação C/S e da idade de análise. Observou-se, contudo, que houve um decréscimo na sua intensidade entre as idades de 28 dias (figura 48c) e 91 dias (figura 48d) nos espectros da amostra C/S 0,05. Por outro lado, intensidades reduzidas foram observadas nos espectros da amostra C/S 0,25, independente da idade (figuras 48e a 48g). A redução da intensidade dessa banda pode indicar que tenha ocorrido uma diminuição de concentração de determinados compostos carbonatados nessa amostra, ao longo do tempo, pois essa banda é característica de vibrações por deformações angulares de grupos CO₃²⁻. Cabe ressaltar que em nenhuma das amostras C/S foi identificada a banda a 850 cm⁻¹, resultado distinto do verificado para as amostras N/S 0,40 – primeira etapa (figura 31) e segunda etapa (figura 41). Observou-se que nessas últimas amostras, aparentemente foi identificada uma tendência de deslocamento da banda a 880 cm⁻¹ para regiões entre 867 e 850 cm⁻¹, em idades 180 dias. Isso sugere que há conversão de fases metaestáveis (identificadas em 880 cm⁻¹) para uma fase mais estável (identificada entre 867 e 850 cm⁻¹). Acredita-se que em idades superiores a 91 dias, essa mudança ainda possa ocorrer nas amostras C/S, pois nas amostras N/S 0,40 a banda a 850 cm⁻¹ só foi identificada na idade de 180 dias. Contudo, não pode ser descartado

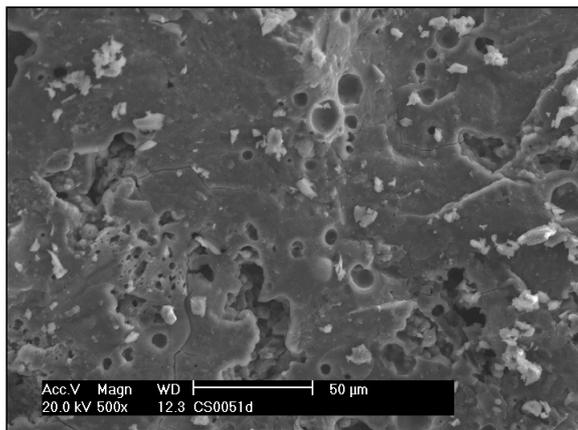
que a presença de Ca^{2+} na matriz ativada promova a estabilidade de determinado composto carbonatado, e tal decréscimo não ocorra.

Por fim, citam-se as bandas em 1412 cm^{-1} , observadas em todas as amostras obtidas com o uso de ativadores combinados de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nas idades analisadas. Essa banda também havia sido identificada nas amostras contendo a cinza volante A da primeira etapa do programa experimental – amostras NS04050 com idades de 28 e 180 dias (figura 31) – e também nas amostras contendo cinza volante B da segunda etapa do programa experimental – amostras NS04080 com idades de 1 e 28 dias (figuras 41e e 41f, respectivamente) . Bandas compreendidas na região entre $1510 - 1410\text{ cm}^{-1}$ são típicas de estiramentos dos grupos vibracionais CO_3^{2-} , presentes nos carbonatos inorgânicos. Provavelmente nessas amostras, além de compostos carbonatados verificados em todas as amostras ativadas (bandas em 1460 cm^{-1}), houve formação de outro carbonato cuja banda característica esteja compreendida na região em torno de 1412 cm^{-1} .

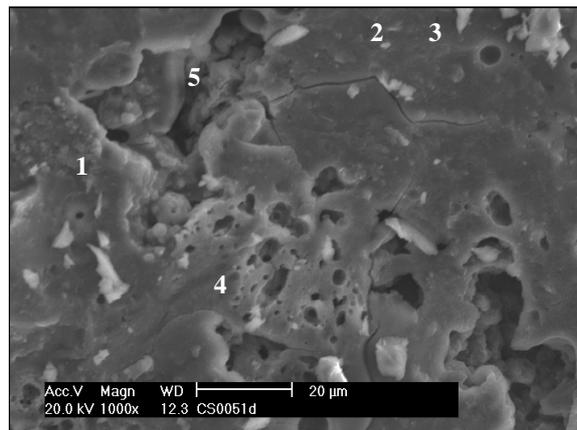
Como verificado nos ensaios de resistência à compressão para as amostras de argamassas obtidas com relações molares C/S 0,15 e CS 0,25, houve início de declínio da resistência entre as idades de 7 e 28 dias, demonstrando a falta de estabilidade mecânica dessas amostras ao longo do tempo. Isso estaria relacionado à combinação dos ativadores NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para as relações C/S citadas, que promovem o desencadeamento de reações deletérias que de alguma maneira ou desestabilizam as cadeias poliméricas ou formam produtos expansivos no material endurecido, ocasionando a queda da resistência. Porém, apenas com base nos espectros de IV das amostras C/S 0,05 em comparação aos espectros das amostras C/S 0,25, para idades distintas, não foi possível identificar alguma banda que promoveria a elucidação de tal fenômeno.

4.3.4 Caracterização microestrutural – análises por MEV/EDS das pastas alcali-ativadas

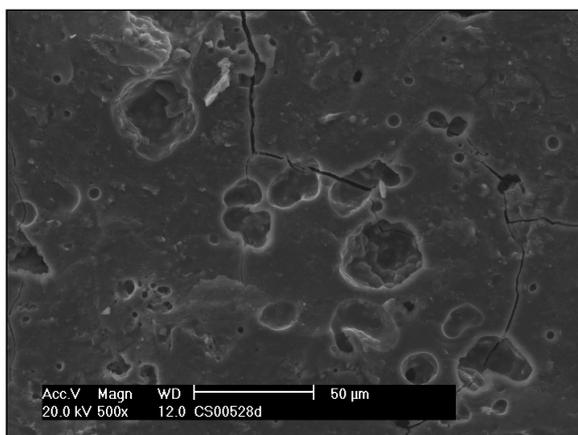
A figura 49 a seguir mostra a superfície de fratura característica da pasta C/S 0,05 (cinza volante B, como recebida) curada à $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$ iniciais, com idades de 1, 28 e 91 dias.



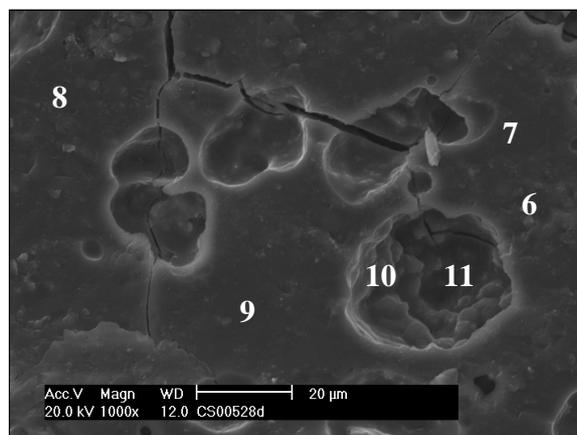
(a)



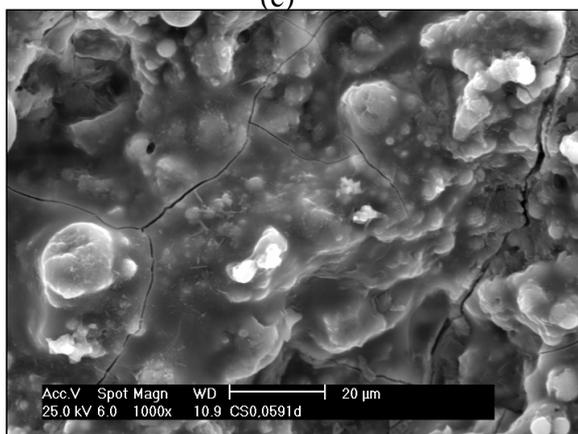
(b)



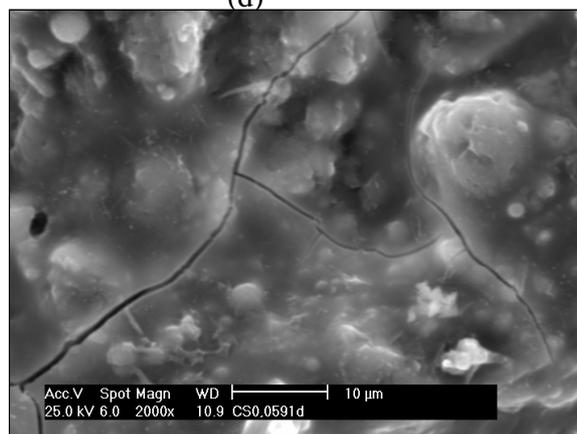
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 49 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,05 (cinza volante B – como recebida), curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 500X, 500X e 1000X, e as da direita

ampliações de, 1000X, 1000X e 2000X, de cima para baixo. Os números assinalados nas figuras “b” e “d” referem-se às análises por EDS

Na tabela 35 são apresentados os resultados da análise química semi-quantitativa elementar obtida em regiões distintas na matriz C/S 0,05, cujos pontos são indicados na figura 48.

Tabela 35 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta C/S 0,05, curada à temperatura de 80°C/24h, com idades de 1 e 28 dias. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 49b e 9c

Posição	Figura	Elemento				
		Teor (%)				
		O	Na	Al	Si	Ca
1	49b	42,37	5,20	6,56	44,84	1,03
2		33,05	4,30	12,11	48,56	1,98
3		38,02	6,29	6,82	46,52	2,36
4		37,47	9,26	7,49	42,34	3,44
5		43,79	7,23	10,96	35,04	2,98
6	49d	40,89	8,25	9,20	40,57	1,09
7		39,37	8,20	8,19	41,15	2,50
8		35,04	1,79	10,39	50,99	1,79
9		41,63	7,27	9,71	40,53	0,86
10		49,04	7,68	5,82	36,09	1,36
11		51,73	3,20	6,02	36,43	2,62

A figura 48a mostra a microestrutura da pasta C/S 0,05 com idade de 1 dia. Essa matriz apresenta uma morfologia densa, característica de uma dissolução eficiente da CV. Contudo, em alguns desses microporos ainda persistem partículas de CV que não sofreram dissolução pelos ativadores alcalinos (NaOH e Ca(OH)₂), como pode ser verificado na figura 48b.

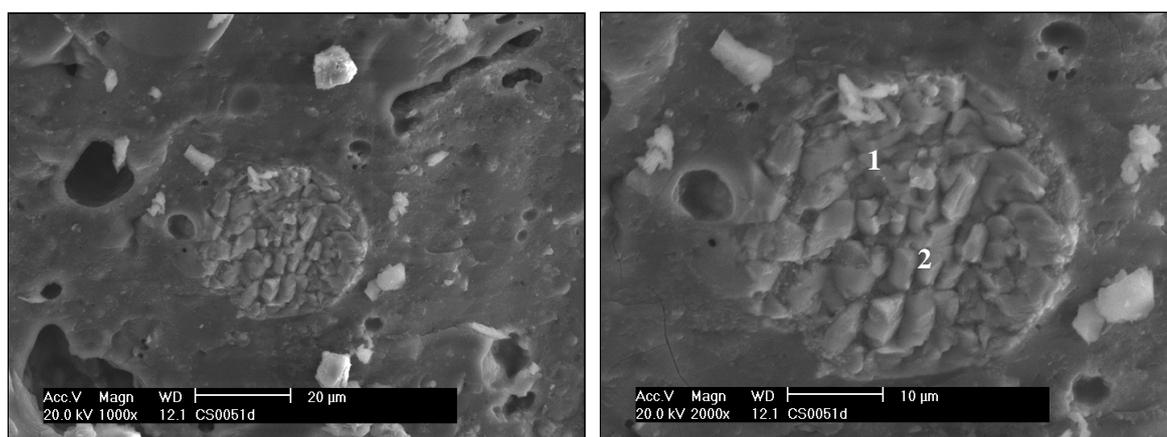
A pasta na idade de 28 dias também mostra uma estrutura densificada, havendo microporos, porém já não são mais percebidas partículas de CV, mostrando que o processo de dissolução foi mais eficiente nesse período. Essa característica também é verificada nas pastas com idade de 28 dias. Entre as idades de 28 e 91 não é observada mudança considerável na morfologia da matriz, sendo apenas percebidas aparentemente algumas

partículas de CV encobertas pelo gel aluminossilicato, o que mostra que não é possível a solubilização completa de todos os grãos de CV.

Salienta-se a presença de microfissuras na matriz, que como apresentado anteriormente, foi comum sua presença nas pastas ativadas apenas com NaOH.

Em relação aos resultados por EDS mostrados na tabela 35, calculando-se os valores médios da relação atômica Si/Al entre as idades de 1 dia (5,59) – figura 49b, pontos 1 ao 4 - e de 28 dias (4,44) – figura 49d, pontos 6 ao 9. Observa-se que a escolha desses pontos deu-se onde a morfologia apresentava-se isenta de vazios. Verifica-se que nesse caso, apesar de ter ocorrido ganho de 83% na resistência à compressão dessas amostras entre as idades de 1 e 28 dias (figura 43), não houve aumento do valor da relação atômica Si/Al, como foi verificado nas amostras da primeira e segunda etapas. Provavelmente, aquela tendência observada nas amostras obtidas com ativador na forma isolada (NaOH) não é válida para as amostras C/S (obtidas com ativadores combinados).

O aspecto morfológico de uma partícula rica em ferro entre o gel aluminossilicato da matriz C/S 0,05, na idade de 1 dia, é mostrado nas figuras 49a e 49b.



(a)

(b)

Figura 50 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,05 (cinza volante B – como recebida), curada à 80°C/24h, com idade de 1 dia (a) aspecto geral da matriz ativada em que se percebe uma partícula de cinza volante com alto teor de ferro não solubilizada pelo ativador (1000X) e (b) detalhe da interface partícula-matriz ativada (2000X). Os números assinalados na foto “b” referem-se às análises por EDS

Na tabela 36 são apresentados os resultados das análises químicas semi-quantitativas elementares na matriz C/S 0,05, obtidos nos pontos 1 e 2 mostrados na figura 49b.

Tabela 36 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta C/S 0,05, curada à temperatura de 80°C/24h, com idade de 1 dia. Os pontos de análise são apresentados nas figuras 49b

Posição	Elemento					
	Teor (%)					
	O	Na	Al	Si	Ca	Fe
1	4,58	4,97	-	4,68	-	85,77
2	4,72	4,75	-	4,67	-	85,86

A identificação de teores elevados de ferro nos pontos 1 e 2, representados na figura 49b, deixa claro a estabilidade de partículas com essa composição química (provavelmente hematita) na matriz ativada, corroborando com os resultados apresentados na tabela 31 (ponto 6) e figura 41c.

A figura 51 a seguir mostra a morfologia característica da pasta C/S 0,25 (cinza volante B original) curada à temperatura de 80°C nas 24 h iniciais, com idade de 1, 28 e 91 dias.

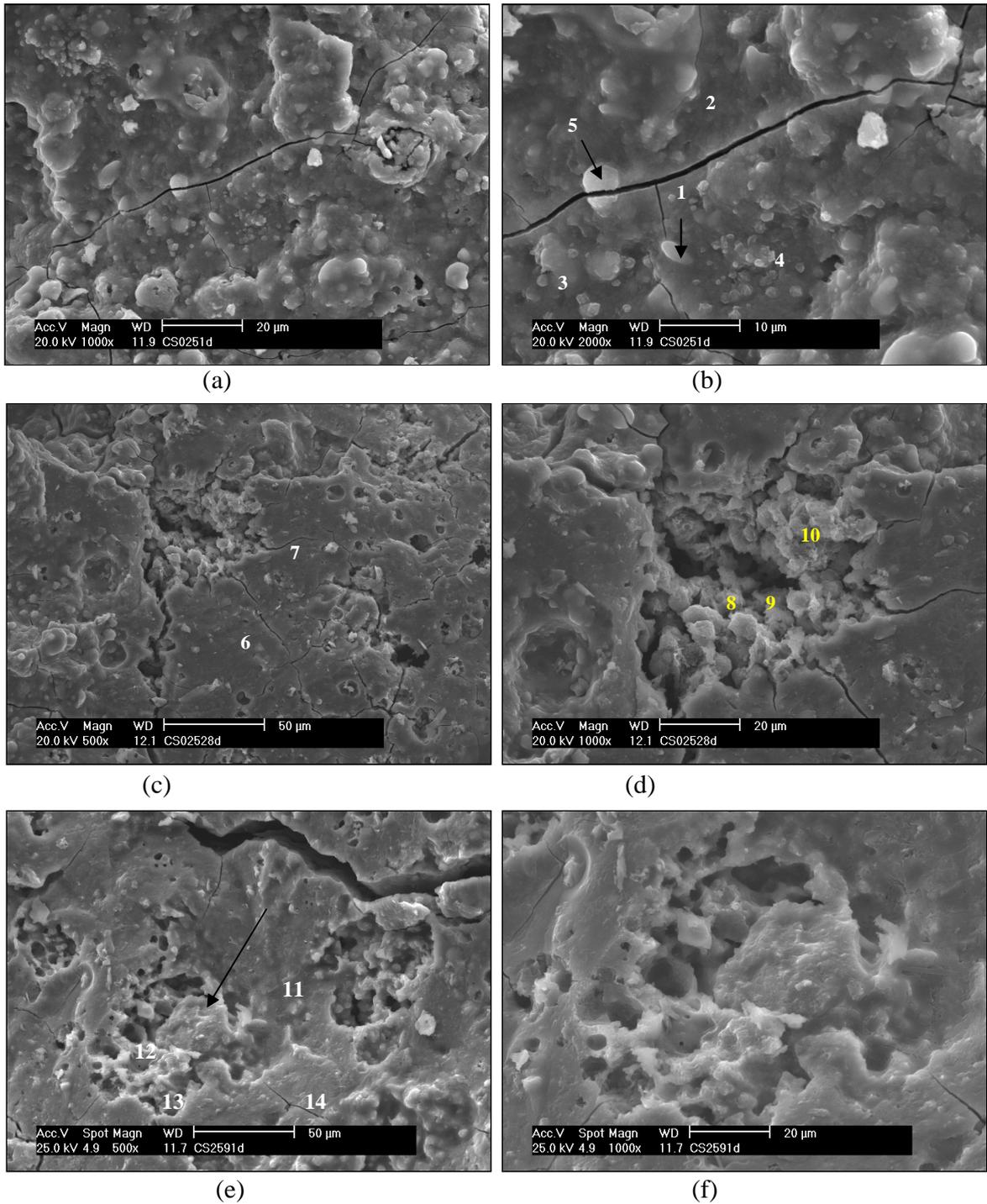


Figura 51 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,25 (cinza volante B – como recebida), curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 1 dia; (c) e (d) 28 dias; (e) e (f) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 1000X, 500X e 500X, e as da direita ampliações de 2000X, 1000X e 1000X, de cima para baixo. Os números assinalados nas figuras “b”, “c” e “d” referem-se às análises por EDS

Na tabela 37, são apresentados os resultados das análises químicas semi-quantitativas elementares obtidas em regiões distintas na matriz C/S 0,25, cujos pontos são indicados nas figuras acima.

Tabela 37 Análise química elementar obtida por EDS (semi-quantitativa) da pasta à base de cinza volante álcali-ativada – idades de 1, 28 e 91 dias – com relação molar C/S 0,25, curada à 80°C/24 h. Os pontos de análise são apresentados na figura 51b à 51e

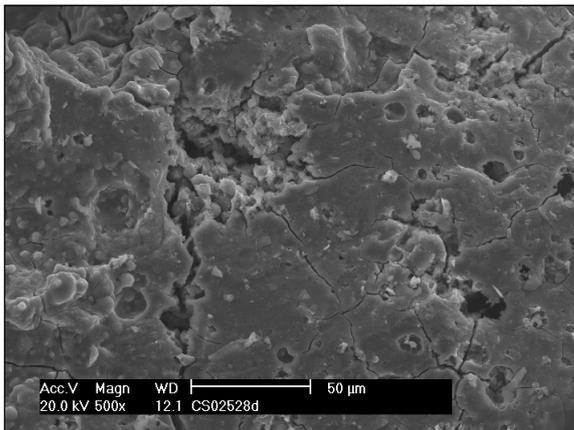
Posição	Figura	Elemento					
		Teor (%)					
		O	Na	Al	Si	Ca	Fe
1	51b	33,01	8,13	9,43	19,58	20,25	9,61
2		32,35	7,02	6,69	20,14	33,57	-
3		35,63	10,38	8,12	18,13	27,73	-
4		32,39	7,06	6,73	20,18	33,61	-
5		37,15	10,64	6,12	15,28	21,6	9,20
6	51c	33,74	7,02	15,86	34,86	8,52	-
7		38,24	7,69	10,24	37,22	6,60	-
8	51d	42,58	7,27	12,08	35,95	2,12	-
9		46,70	7,58	13,94	30,65	1,13	-
10		49,15	9,57	11,64	27,86	1,78	-
11	51e	36,95	5,80	5,15	40,90	11,21	-
12		33,49	19,21	16,06	30,05	2,19	-
13		33,02	15,56	22,30	27,06	2,07	-
14		36,12	7,17	8,64	37,01	11,06	-

Nas figura 51a e 51b são apresentadas a superfície de fratura característica da pasta C/S de 0,25 com idade de 1 dia. Observa-se que a matriz é massiva e monofásica, havendo também a presença de microfissuras. Mas como visto anteriormente, essas microfissuras são freqüentes nesse tipo de material, não indicando, necessariamente, que houve reações expansivas. Os pontos 1 e 5, indicados na figura 50b, mostram partículas de CV aparentemente não solubilizadas pelos ativadores. Com base na análise química nesse pontos, mostrada na tabela 37, os teores de Fe estão em torno de 9%. Como essas partículas possuem diâmetro inferior a 5µm, a área de análise via EDS deve ter atingido parte do gel aluminossilicato, sendo obtidos, além do Fe, teores dos outros elementos. Acredita-se, porém, que essas partículas sejam constituídas predominantemente por Fe, como já mostrado em outras matrizes anteriormente (figura 41). Na matriz massiva (pontos de

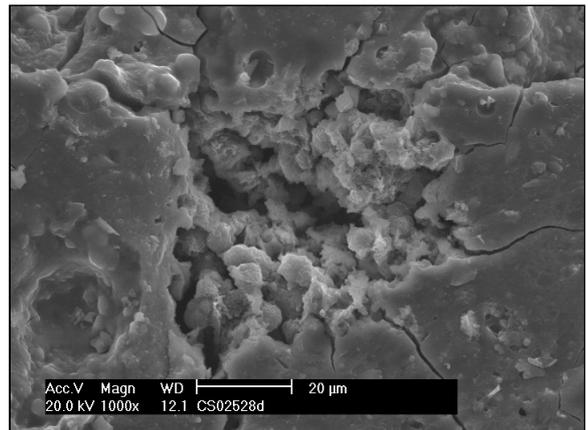
análises 2, 3 e 4) os valores médios das relações atômicas Si/Al e Na/Ca, são de 2,34 e 0,45, respectivamente.

Quando são comparadas as imagens da pasta com idade de 1 dia (figuras 50a e 50b) em relação às da pasta com idade de 28 dias (figuras 50c e 50d), observa-se que há uma mudança na morfologia nesse período, pois além da matriz ser constituída por um gel denso (semelhante ao verificado na pasta com idade de 1 dia) existe uma morfologia esponjosa, que se forma em regiões dispersas na matriz. Aparentemente, a partir desses locais há formação de microfissuras, prolongando-se em direção à região massiva da matriz. Conforme análise química apresentada na tabela 35, nessas regiões porosas houve uma redução do teor de Ca, quando comparado com a região massiva, tanto na idade de 28 dias (pontos 8, 9 e 10) quanto na idade de 91 dias (12 e 13). Porém, o teor de Na⁺ nessas regiões é distinto nessas idades: aos 28 dias é próximo ao valor encontrado na matriz massiva (≈ 7%); aos 91 dias, a região esponjosa apresenta teor de Na⁺ superior ao restante da matriz (≈ 19%) contra (≈ 5%). Quando se toma como referência o trabalho de Yip *et al.* (2003), nota-se que os autores encontraram duas morfologias bem distintas em suas amostras à base de MK/EGAF álcali-ativados: uma região densa, constituída pelo gel aluminossilicato e outra região com densidade menor, constituídas pelo gel C-S-H. Nessa última, o teor de Ca (11,6%) foi superior ao teor encontrado no gel aluminossilicato (1,12%). Ou seja, comportamento totalmente distinto do verificado no presente trabalho, onde o teor de Ca foi menor nas regiões esponjosas, como mostrado anteriormente. Portanto, com o auxílio do MEV/EDS aparentemente não houve a formação do gel C-S-H na matriz C/S 0,25. Essa observação corrobora com a não identificação da banda característica do C-S-H (970 cm⁻¹) nos espectros de IV dessa amostra (figura 47).

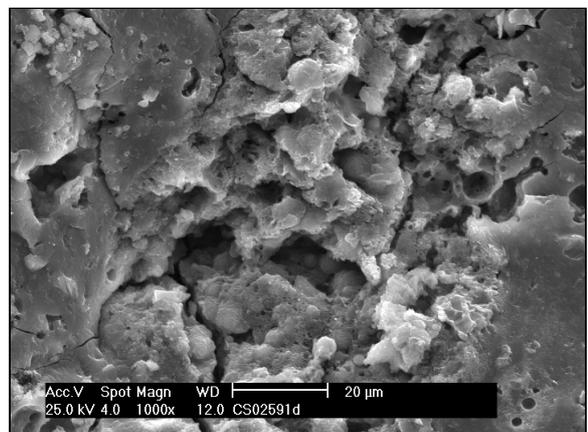
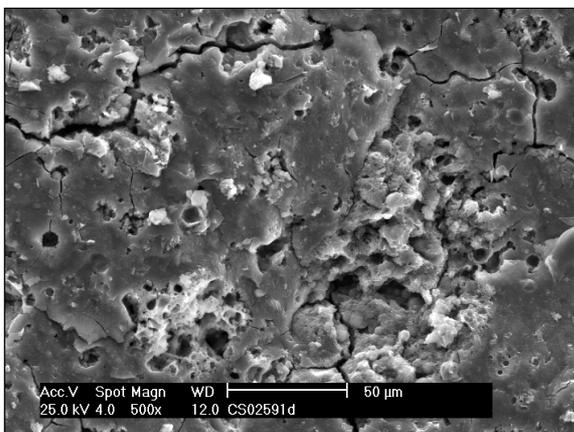
Outras imagens da microestrutura característica da pasta C/S 0,25 nas idades de 28 e 91 são apresentadas na figura 52.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 52 Micrografias (MEV) da pasta C/S 0,25 (cinza volante B – como recebida), curada à 80°C/24h, com idades de: (a) e (b) 28 dias; (c) e (d) 91 dias. As imagens da esquerda apresentam ampliações de 500X e 1000X, respectivamente

As micrografias apresentadas da pasta C/S 0,25 com idades de 28 e 91 dias, em regiões distintas das apresentadas na figura acima, corrobora com as observações apresentadas anteriormente em relação à identificação de duas morfologias bem características dessa pasta: uma massiva e outra esponjosa. Observa-se que a morfologia da matriz ativada em ambas as idades (28 e 91 dias) são bastante semelhantes, o que indica que nesse período não ocorreram mudanças microestruturais consideráveis. Salientando que a mudança da matriz ocorreu entre as idades de 1 e 28 dias, pois na segunda é que foram observadas regiões esponjosas na matriz ativada.

Com base nos resultados de resistência à compressão das argamassas obtidas utilizando os ativadores combinados de NaOH/Ca(OH)₂ com relação molar C/S 0,25, foi verificado que entre as idades de 1 e 7 dias o comportamento da resistência foi ascendente, com média de 27,92 MPa e 29,88 MPa, respectivamente. Porém, houve uma mudança no comportamento mecânico entre as idade de 7 e 28 dias, em que foi observado declínio da resistência à compressão – 29,88 MPa e 19,32 MPa, respectivamente, corroborando com a mudança na morfologia da superfície de fratura verificada na pasta nesse período. Além disso, o processo deletério continua ao longo do tempo, pois houve declínio da resistência entre as idades de 28 dias (19,32 MPa) e 91 dias (15,85 MPa). Salientando-se que não foi possível verificar mudanças morfológicas importantes na matriz ativada entre as idades de 28 e 91 dias. Contudo, foi identificado aumento do teor de Na nas regiões esponjosas nesse período, o que poderia sugerir uma mudança considerável em termos químicos nessa região da matriz.

Portanto, apenas o uso combinado de MEV/EDS, DRX e IV não foi suficiente para se chegar a uma conclusão concisa a respeito do mecanismo deletério que causou a queda da resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras C/S 0,15 e C/S 0,25. Nesse sentido, estudos posteriores poderão focar seus objetivos na elucidação de tal mecanismo.

5 CONCLUSÕES

Cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA) mostraram-se com potencial técnico para a obtenção de aglomerantes especiais, visando, sobretudo, a indústria de pré-moldados, uma vez que se faz necessária cura térmica nas primeiras horas para que o processo de policondensação dos aluminossilicatos seja acelerado. Contudo, as condições ideais de álcali-ativação irão depender das características desejáveis ao produto de interesse.

Componentes construtivos para a construção civil à base de cinzas volantes álcali-ativadas podem ser uma alternativa eco-eficiente em relação aos produtos à base de cimento Portland.

Para os materiais utilizados (cinzas volantes A, B e B*) resistências mais elevadas foram atingidas na medida em que a concentração do ativador alcalino (NaOH) foi aumentada. A relação molar N/S 0,40, foi a que proporcionou as resistências à compressão mais elevadas em argamassas álcali-ativadas, independente do tipo de cinza volante (CV) utilizada.

A idade e a temperatura mostraram influência significativa no comportamento mecânico final das amostras ativadas. De forma geral, as resistências mais elevadas foram atingidas em idades mais avançadas (91 e 180 dias). Não houve diferença significativa nos valores de resistência das amostras curadas entre as temperaturas de 50°C/24h e de 65°C/24h. Porém, foi verificada diferença significativa naquelas amostras curadas à 80°C/24h, sendo essa a melhor temperatura de cura determinada para as amostras à base de cinza volante álcali-ativadas.

A relação atômica Si/Al da cinza volante mostrou influência nas características mecânicas finais das amostras ativadas. Nesse trabalho, argamassas preparadas a partir de cinza volante apresentando relação Si/Al próxima à 4,10 atingiram resistências mais elevadas do que àquelas obtidas com a cinza volante com relação Si/Al próxima à 2,22, quando comparadas sob as mesmas condições experimentais. Portanto, a composição química da cinza é importante no processo de álcali-ativação.

Argamassas à base de cinza volante com menor granulometria ($\varnothing_{\text{méd.}}$ 12,38 μm) apresentaram maior índice de consistência quando comparado ao índice obtido por aquelas

argamassas preparadas com cinza de granulometria superior ($\varnothing_{\text{méd.}}$ 29,21 μm), mantendo-se constante a relação molar N/S e a relação água/aglomerante (a/agl.). Ou seja, esse comportamento é distinto das amostras à base de cimento Portland, em que amostras com granulometrias menores necessitam maior relação água/aglomerante para atingir o mesmo índice de consistência.

Compostos carbonatados foram identificados nas amostras ativadas, independente da relação molar N/S ou C/S, da temperatura de cura ou da idade. Entretanto, a presença desses compostos na matriz endurecida não influenciou de forma deletéria na resistência à compressão das amostras, ao longo do tempo.

Fases cristalinas comuns na cinza volante – quartzo, mulita e hematita – foram também identificadas nas amostras álcali-ativadas. Porém, aparentemente houve redução importante na intensidade dos picos característicos desses compostos, identificados nos espectros de DRX, sobretudo para as amostras C/S 0,25 na idade de 91 dias.

Amostras preparadas com ativador alcalino na forma simples (NaOH) mostraram estabilidade mecânica tanto em idades iniciais quanto em idades posteriores. Porém, o uso de ativadores combinados de NaOH e Ca(OH)_2 deve ser utilizado de forma cautelosa na tecnologia de álcali-ativação. Amostras preparadas contendo concentrações moderadas a altas de Ca(OH)_2 - amostras C/S 0,15 e C/S 0,25 – apresentaram queda na resistência, ao longo do tempo.

O uso de ferramentas combinadas de MEV/EDS, DRX e IV não foi suficiente para entender o mecanismo deletério ocorrido nas amostras C/S 0,15 e nas amostras C/S 0,25, nem na visualização de possíveis compostos expansivos. Outras ferramentas, como a RMN-MAS, serão necessárias para entender tal mecanismo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo da álcali-ativação de cinzas volantes para a obtenção de aglomerantes especiais mostrou o quão complexo são os fenômenos e mecanismos que ocorrem na tentativa de se obter um material com propriedades interessantes para a engenharia civil. Nesse sentido, são sugeridos alguns estudos posteriormente, com o objetivo de novos conhecimentos somarem-se aos conhecimentos adquiridos até o presente momento. Entre eles, citam-se:

- Estudar amostras à base de cinza volante alcali-ativadas, mantendo-se constante a relação água/aglomerante, para uma mesma trabalhabilidade, através do uso de aditivos plastificantes;
- avaliar a durabilidade das amostras N/S 0,40, curadas à 80°C/24h, a partir da cinza volante B. Essa matriz foi uma das que apresentou resistências à compressão mais elevadas, aliado ao fato dessas resistências apresentarem comportamento ascendente até a última idade analisada (180 dias);
- determinar a resistência à compressão daquelas amostras em idades superiores a 180 dias, assim como realizar a caracterização morfológica e microestrutural dessas pastas. Sugere-se o uso de IV, sobretudo em avaliar as bandas na região de 867 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , e o uso de ressonância nuclear magnética com rotação do ângulo mágico (RMN-MAS);
- estudar relações molares superiores a N/S 0,40, utilizando a cinza volante B, com o objetivo de investigar a relação ideal para essa cinza;
- avaliar o comportamento mecânico de concretos à base de cinzas volantes álcali-ativadas;
- verificar o processo de corrosão das armaduras em matrizes à base de cinza volante álcali-ativadas;
- determinar a aderência entre barras de aço e o concreto à base de cinzas volantes álcali-ativadas;
- estudar precedimentos alternativos que antecipem o ganho de resistência das amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas em idades iniciais. Por exemplo, utilizar outras matérias-primas combinadas com cinzas volantes

(metacaulim, escória de alto forno, escória de aciaria elétrica), ou adotar equipamentos alternativos para a cura das amostras ativadas (forno de microondas), ou a combinação de ambos.

- avaliar a influência de outros ativadores alcalinos, como o hidróxido de potássio e o silicato de sódio, nas características mecânicas, morfológicas e microestruturais das amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas;
- determinar a resistência à compressão de amostras C/S 0,05 em idades superiores a 91 dias. Além disso, estudar o mecanismo e os fenômenos que promovem a queda na resistência à compressão das amostras C/S 0,15 e C/S 0,25, utilizando ferramentas auxiliares às adotadas nesse trabalho (MEV/EDS, DRX, IV);

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) AÏTCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. Tradução de Geraldo G. Serra. 1ª ed. São Paulo, Ed. Pini, 2000.
- 2) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM. “Standard Specification for Coal Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete”. **ASTM C618/98**. In: Annual Book of ASTM, V. 04.02, Philadelphia, 1998.
- 3) ANDRES, V. O sonho virou realidade. **Jornal Correio do Povo**, Porto Alegre, 27 de dezembro. 2005. P. 4.
- 4) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: cimento Portland composto, Rio de Janeiro, 1991.
- 5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: cimento Portland comum, Rio de Janeiro, 1991.
- 6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: cimento Portland de alta resistência inicial, Rio de Janeiro, 1991.
- 7) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**: cimento Portland de alto-forno, Rio de Janeiro, 1991.
- 8) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: cimento Portland pozolânico, Rio de Janeiro, 1991.
- 9) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento, Rio de Janeiro, 1982.
- 10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: cimento Portland – determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro, 1996.

- 11) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 23**: cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica, Rio de Janeiro, 2000.
- 12) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 43**: cimento Portland – determinação da pasta de consistência normal, Rio de Janeiro, 2003.
- 13) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 52**: agregado miúdo – determinação da massa específica e massa específica aparente, Rio de Janeiro, 2003.
- 14) ASTM C 618 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined original pozzolan for use as a mineral admixture in concrete. 1998
- 15) BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1233-1246, 2005.
- 16) BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash elevated temperature curing. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1224-1232, 2005.
- 17) BAKHAREV, T.; SANJAYAN J. G.; CHENG, Y. B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1619-1625, 1999.
- 18) BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de Polissialatos**. 1999. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 1999.
- 19) BARBOSA, V. F. F; MACKENZIE, K. J. D; THAUMATURGO, 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.
- 20) BROUGH, A. R.; Atkinson, A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure. **Cement and Concrete Research**, v.

- 32, p. 865-879, 2002.
- 21) BROWN P.W. The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. **Journal American Ceramic Societe**, v. 73, p. 3457-3463, 1986.
- 22) BUCHWALD, A.; KAPS, C.; HOHMANN, M. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete binders reaction or two sides of the same story? In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 1238-1247.
- 23) COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ENERGIA (CGTEE). Disponível em: <http://www.cgtee.gov.br>. Acesso em: julho de 2006.
- 24) COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO (CRM) CRM ampliará a produção de carvão, **Jornal Correio do Provo**, Porto Alegre, nº 250, p. 10, 7 de jun. 2006.
- 25) CORREIO DO POVO China garante financiamento de R\$ 1 bilhão para Candiota III. **Jornal Correio do Povo**, Porto Alegre, nº 249, 6 de junho 2006, reportagem de capa.
- 26) CUIABANO, J. L. S. P. **Efeito da temperatura nas propriedades do cimento Geopolimérico**. 2002. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2002.
- 27) DA SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, v. 45, p. 1-9, 1999.
- 28) DAVIDOVITS, J Chemistry of geopolymetric systems, terminology. In: GEOPOLYMER 1999 CONFERENCE, 2, 30 jun-2 jul, 1999, Saint-Quentin, **Proceedings...** Saint-Quentin, França, p. 9-39
- 29) DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. In: GEOPOLYMER 2002

- CONFERENCE, 28-29 october 2002, Melbourne. **Proceedings...** Melbourne, Australia , p. 1-16.
- 30) DAVIDOVITS, J. Ancient and modern concretes: What is the real difference? **Concrete International**, v. 9, p. 23-35, 1987.
- 31) DAVIDOVITS, J. DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained. U. S. Patent 5,342,595, p.14, 30 agosto de 1994.
- 32) DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **J. Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.
- 33) DAVIDOVITS, J. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **J. Materials Education**, v. 16, n.2, p. 91-139, 1994.
- 34) DAVIDOVITS, J. Mineral polymers and methods of making them. United States Patent, September, 1982 – 10p.
- 35) DAVIDOVITS, J. Processo for the fabrication of sintered panels and panels resulting from the application of this process. United States Patent 3.950,470, abril 1976 – 3p
- 36) DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. Alkaline Cements and Concretes, Kiev Ukraine, 1994a
- 37) DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETE. , 1994, Kiev. **Proceedings...** Kiev, Ucraina, 1994, p. 1-19.
- 38) DAVIDOVITS, J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. United States Patent 4.472.199, Setembro, 1984 – 12p.
- 39) DAVIDOVITS, J.; LEGRAND, J. J. Expanded minerals based on potassium poly(sialates) and/or sodium, potassium poly(sialates-siloxo) types. Patent

- FR2490626A1,8203328, p.7, 1981.
- 40) DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. Early high-strength mineral polymer. United States Patent 4,509,985, p. 10, 9 de Abril de 1985.
- 41) DEJA, J. Properties of activaed pastes containing metakaolin and other mineral additives. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 832-842.
- 42) DIAS, D. P. **Cimentos Geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura.** 2001. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2001.
- 43) DONGXU, L.; ZHONGZI, X.; ZHIMIM, L., ZHIHUA, P.; LIN, C. The activation and hydration of glassy cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1145-1152, 2002
- 44) 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.
- 45) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; LACHOWSKI, E. E.; PALOMO, A.; MACPHEE, D. E. Microstructural characterization of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, p. 1001-1006, 2004b.
- 46) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activated fly ashes: propreties and characteristics. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 1332-1340
- 47) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly asches. Potencial reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, p. 2259-2265, 2003.
- 48) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali

- activated fly ash binder: effect of the activator. **Cement and Concrete Research** . 2005.
- 49) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J.G.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated by fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1204-1209, 2005.
- 50) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J.G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1313-1321, 1999.
- 51) FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO A. Alkali-Activated Fly Ash Concrete: Alternative Material for the Precast Industry. In: I SEMINÁRIO GEOPOLÍMEROS - DESENVOLVIMENTO RECENTES E SUAS APLICAÇÕES NA ENGENHARIA, Vila Real. **Proceedings...**Vila Real, Portugal. Escola de Engenharia Civil, 2004, p. 1-16
- 52) HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, D. M. J., and RANGAN, B. V. Brief review of development of geopolymer concrete. In: SEVENTH CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY, Maio 26-29, 2004, Las Vegas. **Proceedings...** Las Vegas, Estados Unidos, 2004, p. 1-10. Disponível em: www.geopolymer.com/cgi/exec/mail/mail.cgi. Acesso em: 18/03/2004b.
- 53) HARDJITO, D.; RANGAN, B. V. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. In: RESEARCH REPORT GC 1, 2005, Perth. Faculty of Engineering Curtin University of Technology, Perth, Australia 2005, p. 1-94.
- 54) HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, D. M. J.; RANGAN, B. V. Properties of Geopolymer concrete with fly ash as source material: effect of mixture composition. In: SEVENTH CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY, Maio 26-29, 2004, Las Vegas. **Proceedings...** Las Vegas, Estados Unidos, 2004, p. 1-10. Disponível em: www.geopolymer.com/cgi/exec/mail/mail.cgi. Acesso em: 18/03/2004 .
- 55) HEITZMANN, P. R. F; GRAVITT, K. B. B. SAWER, F. J. F. Cement composition curable at low temperatures. U. S. Patent 4,842,649, 27 de junho de 1989.

- 56) JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), São Paulo, 1995.
- 57) KATZ, A. Microscopic study of alkali-activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n.2, p. 197-208, 1998.
- 58) KRIVENKO, P. Alkaline Cements: From Research to Application. In: GEOPOLYMERS 2002 – TURN POTENTIAL INTO PROFIT, Melbourne. **Proceedings...** Hotel Sofitel, Melbourne, Austrália, 28-29 Out. 2002a.
- 59) KRIVENKO, P.; PETROPAVLOVSKII, O. Industrial uses of Geocement-based materials in construction and others industries. In: GEOPOLYMERS 2002 – TURN POTENTIAL INTO PROFIT, Melbourne. **Proceedings...** Hotel Sofitel, Melbourne, Austrália, 28-29 Out. 2002, p. 1-11
- 60) LEE, W.K.W.; VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 577-584, 2002.
- 61) LIMA, F. T. **Caracterização micro e nanoestrutural de compósitos geopoliméricos metacaulínicos**. 2004. 161f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Ciéncias dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2004.
- 62) MA, W.; LIU, C.; BROWN, P. W.; KOMARNENI, S. Pore structure of fly ashes activated bu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 417-425, 1995.
- 63) MALINOWSKI, R. Concretes and mortars in ancient aqueducts. **Concrete International**, v. 1, n°1, p. 66-76, 1979.
- 64) MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, São Paulo, Ed. Pini, 1994.

- 65) MEHTA, P.K. Mineral Admístures. **In: Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology.** V.S Ramachandran (Organizador). Publicado por Noyes Publications – New Jersey, USA 1984.
- 66) MEHTA, P.K. Mineral Admístures. In: Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology. V.S Ramachandran (Organizador). Publicado por Noyes Publications – New Jersey, USA 1984.
- 67) MOLLAH, M. Y. A. LU, F.; COCKE, D.L. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type-V. **The Science of the Total Environment**, v. 224, nº 1, p. 57-68, 1998.
- 68) MOLLAH, M. Y. A.; PALTA, P.; HESS, T. R. Chemical and Physical Effects of Sodium Lignosulfonate Superplasticizer on the Hydration of Portland Cement and Solidification/Stabilization Consequences. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 671-682, 1995.
- 69) MOLLAH, M. Y. A.; YU, W.; SCHENNACH, R.; COCKE, D.L. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. **Cement and Concrete Research** , v. 30 , p. 267-273, 2000.
- 70) PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ash. A ²⁹Si NMR study of the reaction products. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, n. 6, p. 1141-1145, 2004a.
- 71) PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, T.; ALONSO, S.; GRANIZO, L. NMR of alkaline activated “calcium hidróxido – metakaolin” solid mixture. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003.
- 72) PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO-VARELA, M.T. Polímeros Minerales Alcalinos. In: CONGRESSO NACIONAL DE MATERIALES, 7, 2004, Valência. **Proceeding...** Valência, Espanha, 15 – 17 junho de 2004.

- 73) PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated Fly Ashes. A Cement for Future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
- 74) PHAIR, J.W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and materials characteristics of waste-based inorganic polymers. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 3, p. 289-304, 2001.
- 75) PHAIR, J.W.; VAN DEVENTER, J. S. J.; SMITH, J. D. Mechanism of polysialation in the incorporation of Zirconia into fly ash-based Geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 2925-2934, 2000.
- 76) PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. **Cement & Concrete composites**, v. 25, p. 287-292, 2003.
- 77) PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal Society Chemical Industries**, v. 59, p. 191-202, 1940.
- 78) RAHIER, H.; SIMONS, W.; VAN MELE, B. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses - Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2237-2247, 1997.
- 79) RECENA, F. A. P. **Estabelecimento de um padrão secundário para a areia normal do Rio Tietê a partir da areia do Rio Guaíba**. 1994. 143 p. Tese (Doutorando em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- 80) ROHDE, G. M. Cinzas de carvão no Brasil: Restrições ambientais e medidas mitigadoras. In: ROHDE, G. M. et al. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Aspectos Técnicos e Ambientais**, Porto Alegre: CIENTEC, 2006. Cap. 2, p. 137-195.
- 81) ROY, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249-254, 1999.

- 82) Second International Conference Géopolymère '99, 30 de junho a 2 julho 1999, França
- 83) SHI, C. Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 15-21, 1995.
- 84) SHI, C. Early Microstructure Development of Activated Lime-Fly Ash Pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 9, p. 1351-1359, 1996.
- 85) SHI, C.; DAY, R. L. Acceleration of strength gain of lime-pozzolan cements by thermal activation. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 824-832, 1993.
- 86) SILVA, F. J. **Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada**. 2000. 270f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2000.
- 87) SILVA, F. J.; BARBOSA, V. F. F.; SOUSA, A. N.; THAUMATURGO, C. Microscopic Study of a New Polymeric Binder Mineral. In: 6TH BRAZILIAN CONFERENCE ON MICROSCOPY OF MATERIALS, MICROMAT 98, 6, 1998, **Anais...**, 1998, p.137-140.
- 88) SILVA, F. J.; MATHIAS, A. F.; THAUMATURGO, C. Evaluation of the fracture toughness in Poly(sialate-siloxo) composite matrix. In: GEOPOLYMER 1999 CONFERENCE, 2, 30 jun-2 jul, 1999, Saint-Quentin, **Proceedings...** Saint-Quentin, França, p. 97-106
- 89) SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars. **Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct**, v. 26, p. 167-172, 2003.
- 90) SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. The chemistry, reinforcement and fracture in geopolymeric cement composites. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 1379-1387.
- 91) SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Use of Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) to Study Alkali-Activated Pulverized Fly-Ash. In: 6TH

- BRAZILIAN CONFERENCE ON MICROSCOPY OF MATERIALS, MICROMAT 98 – ACTA MICROSCÓPICA, 6, 1998, **Proceedings...**, Água de Lindóia, São Paulo, 1998a, p. 133-136.
- 92) SKAVARA, F.; SLOSAR, J.; BOHUNCK, J.; MARKOVA, A. Alakali-activated fly ash geopolymeric materials. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 1341-1350.
- 93) SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation - A systematic Approach**, p. 264. 1999. New York, Boca Raton : CRC Press LLC, Florida, EUA.
- 94) SWANEPOEL, J.C.; STRYDOM, C.A. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 1143-1148, 2002.
- 95) TEIXEIRA-PINTO, A. **Sistemas ligantes obtidos pela álcali-ativação do metacaulino**. 2004. 400f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2004.
- 96) TEIXEIRA-PINTO, A.; JALALI, S. Novos materiais obtidos por activação alcalina de metacaulinos, argilas e resíduos ricos em sílica e alumina. In: I ENCONTRO NACIONAL SOBRE PATOLOGIA E REABILITAÇÃO DE EDIFÍCIOS (PATURAB), 1, 2003, Porto. **Proceedings...** Faculdade de Eng. do Porto, Porto, Portugal, Março-2003.
- 97) THOMAS, E. C.; THAUMATURGO, C. Processamento de concreto geopolimérico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 18-39. 1 Quadrimestre de 2002.
- 98) VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based Geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 10, p. 3932-3941, Outubro 1999.
- 99) VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 29B, n. 1, p. 283-291, Fevereiro 1998.

- 100) VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 659-669, Julho 1997.
- 101) VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUCKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash - and kaolinite - based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 63-73, 2002.
- 102) VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, p. 1272-1280, 2003.
- 103) VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, SCHWARTZMAN, A. The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part II. Materials and leaching characteristics. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 1, p. 75-91, Janeiro 1999.
- 104) VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Tradução de Luiz Paulo Camargo Ferrão. 14ª ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2002 427 p.
- 105) VARGAS, A. S. et al. Alkali-ativação de cinzas volantes utilizando solução combinada de NaOH E Ca(OH)₂. In: 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, de 25 a 27 de julho, Rio de Janeiro/RJ.
- 106) VIEIRA, J. C. Valorização do “Ouro Negro”. **Jornal Correio do Povo**, Porto Alegre, nº 312, 4 agosto 2005. P. 4.
- 107) WEI, S.; YUN-SHENG, Z.; WEI, L.; ZHI-YONG, L. In situ monitoring of the hydration process of K-PS geopolymer cement with ESEM. . **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 935-940, 2004.
- 108) WILLIAMS, J. P.; BIERNACHI, J.; WALKER, L. R.; MEYER, H. M.; RAWN, C. J.; BAI, J. Microanalysis of alkali-activated fly ash-CH pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 963-972, 2002.
- 109) XIE, Z.; XI, Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash.

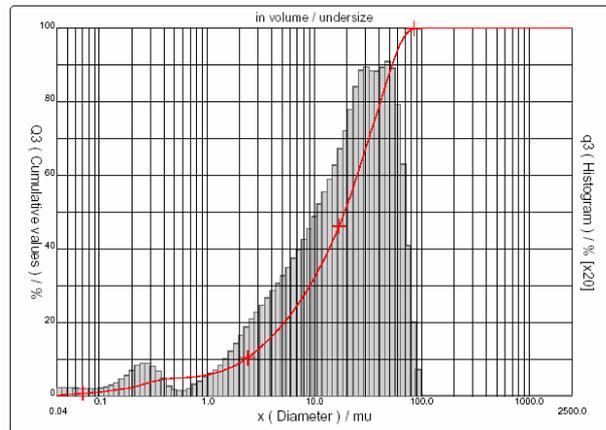
- Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1245-1249, 2001.
- 110) XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1705-1716, 2002.
- 111) XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.
- 112) YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n., p. 1688-1697, 2005.
- 113) YIP, C. K.; VAN DEVENTER, J. S. J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3851-3860, 2003.
- 114) YUSHIRO, K. **O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade**. 1983, 164f. Tese de doutorado (Doutor em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- 115) ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N. I. W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Características e possibilidades de uso. In: ROHDE, G. M. et al. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Aspectos Técnicos e Ambientais**, Porto Alegre: CIENTEC, 2006. Cap. 1-136.

ANEXOS

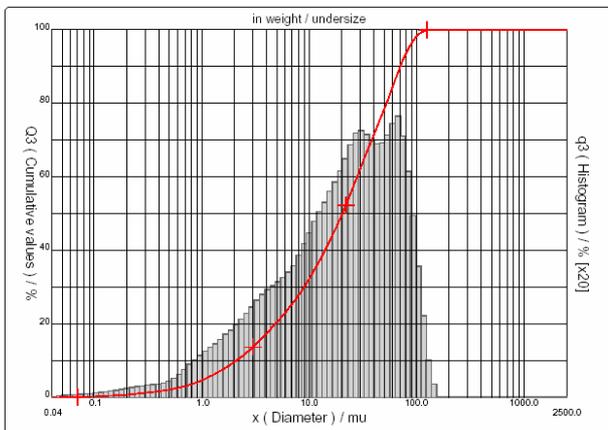
ANEXO I

Curvas das composições granulométricas da cinza volante A, cinza volante B no estado natural e após processo de cominuição

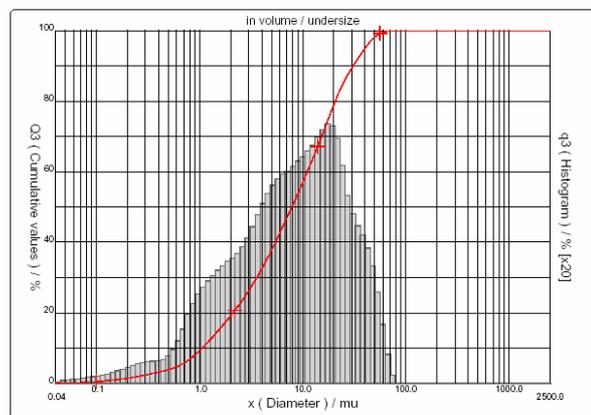
Cinza Volante A no estado natural (θ_{med} 23,74 μm)



Cinza Volante B no estado natural
(θ_{med} 29,21 μm)



Cinza Volante B após processo de cominuição
(θ_{med} 12,31 μm)



O Processo de cominuição da cinza volante B foi realizado em moinhos de bolas, em um período de 24 h. Como a quantidade necessária de cinza foi maior que a capacidade dos jarros disponíveis, o processo foi realizado em diversas etapas, tomando-se o cuidado de serem mantidos constantes o tempo de 24 h do processo, a quantidade e o diâmetro das bolas de cerâmica utilizadas em cada jarro. Após cada período de 24 h, a cinza moída era colocada em um tonel plástico e após fechado para evitar contaminação. Obtida uma quantidade suficiente de material, a cinza moída foi homogeneizada e enviada para análise da composição granulométrica (θ_{med} 12,31 μm).

ANEXO II

Resultados de Resistência à compressão Primeira Etapa do Programa Experimental

Amostras à base de Cinza Volante A ($\bar{\phi}$ médio 23,74 μm)

Ativador Alcalino NaOH

N/S=0,20			
Temperatura de cura 50°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	0**	0,74	0,00
	0,54		-27,01
	0,94		27,07
	0**		0,00
7	1,68	1,76	-4,51
	2,36*		34,01
	1,77		0,34
	1,83		4,09
28	2,00	2,18	-8,42
	2,59*		18,75
	2,26		3,57
	2,29		4,83
91	2,41	2,20	9,98
	2,21		0,66
	1,96		-10,62
	1,63*		-25,74
180	2,47	2,39	3,31
	2,31		-3,35
	2,78*		16,42
	0***		0,00

N/S=0,20			
Temperatura de cura 65°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	0**	0,64	0,00
	0**		0,00
	0,64		-0,02
	0**		0,00
7	0**	1,59	0,00
	1,57		-0,86
	1,66		4,50
	1,53		-3,68
28	1,66	1,76	-5,56
	1,79		1,73
	1,52*		-13,59
	1,83		3,87
91	2,25	2,06	9,53
	2,11		2,36
	1,05*		-48,95
	1,81		-11,82
180	1,86	1,94	-4,48
	1,56*		-19,75
	2,03		4,47
	0**		0,00

N/S=0,20			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	0,48*	0,899	-46,61
	0**		0,00
	0,97		7,87
	0,83		-7,88
7	1,71*	1,310	30,53
	1,18		-10,01
	1,49		13,84
	1,28		-1,98
28	1,54*	1,790	-13,97
	1,88		4,98
	1,63		-8,80
	1,86		3,91
91	2,45	2,230	9,81
	2,06		-7,76
	2,19		-1,75
	1,37*		-38,57
180	1,41	1,480	-4,86
	1,57		5,75
	0**		0,00
	0**		0,00

=

N/S=0,30			
Temperatura de cura 50°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	1,58*	2,20	-28,18
	2,13		-3,03
	2,18		-1,04
	2,29		4,03
7	2,64	3,01	-12,22
	3,34		11,05
	3,84*		27,57
	3,05		1,23
28	8,78	9,22	-4,82
	9,37		1,58
	10,95*		18,76
	9,51		3,13
91	13,93*	12,41	12,25
	12,61		1,59
	12,27		-1,09
	12,35		-0,50
180	12,30	12,52	-1,79
	12,61		0,74
	10,77*		-13,98
	12,66		1,12

* valores corrigidos

N/S=0,30			
Temperatura de cura 65°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	1,66	1,78	-6,96
	1,90		6,35
	1,79		0,65
	0**		0,00
	3,71		1,99
7	4,34*	3,63	19,43
	3,81		4,88
	3,38		-6,91
	8,51		-5,36
28	8,54	8,99	-4,96
	9,44		5,06
	9,46		5,27
	11,97		2,53
91	11,36	11,67	-2,66
	15,74*		34,84
	11,69		0,13
	11,04*		-8,63
180	12,56	12,08	3,93
	11,29		-6,57
	12,40		2,65

N/S=0,30			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	3,32	3,61	-7,94
	3,66		1,37
	3,85		6,60
	4,36*		20,81
	5,93		7,31
7	5,46	5,53	-1,17
	5,19		-6,13
	6,64*		20,16
	12,19		2,82
28	11,56	11,85	-2,49
	11,74		-0,95
	11,92		0,60
	13,61		-4,84
91	16,02*	14,30	12,00
	14,80		3,49
	14,50		1,35
	15,25		2,28
180	13,66*	14,91	-8,35
	14,80		-0,70
	14,67		-1,59

N/S=0,40			
Temperatura de cura 50°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	0,98	0,90	8,97
	0,86		-5,15
	0,74*		-17,96
	0,87		-3,94
7	2,73	2,40	13,57
	2,39		-0,48
	3,13*		30,25
	2,09		-13,06
28	8,54	8,94	-4,43
	8,80		-1,59
	9,48		6,03
	7,79*		-12,85
91	17,24	16,26	6,04
	14,35		-11,76
	12,81*		-21,22
	17,19		5,71
180	18,65	19,39	-3,81
	20,66		6,56
	18,85		-2,76
	21,25*		9,60

N/S=0,40			
Temperatura de cura 65°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	1,13	1,18	-4,42
	1,18		-0,44
	1,24		4,89
	0,89*		-24,64
7	3,18	3,15	1,07
	3,81*		21,03
	3,24		2,95
	3,02		-3,99
28	10,41*	9,57	8,80
	9,29		-2,90
	9,71		1,51
	9,70		1,39
91	15,39	15,32	0,48
	15,15		-1,10
	15,24		-0,52
	15,49		1,16
180	19,90	19,38	2,65
	19,55		0,87
	17,42*		-10,13
	18,70		-3,51

N/S=0,40			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	2,88	2,69	7,10
	2,52		-6,39
	3,16*		17,52
	2,67		-0,70
7	5,22	5,25	-0,54
	5,83*		11,13
	5,04		-3,85
	5,48		4,40
28	13,00	13,74	-5,40
	13,40		-2,45
	14,34		4,36
	14,22		3,50
91	17,78	17,69	0,53
	19,81*		11,98
	16,76		-5,23
	18,52		4,70
180	20,94	21,28	-1,59
	21,17		-0,51
	17,42*		-18,14
	21,73		2,10

ANEXO III

**Resultados de Resistência à compressão Segunda Etapa do
Programa Experimental**

Amostras à base de Cinza Volante B ($\varnothing_{\text{médio}}$ 29,21 μm)

Ativador Alcalino NaOH

N/S=0,20			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	4,69	4,95	-5,20
	5,65*		14,26
	4,84		-2,11
	5,31		7,29
7	6,68	6,85	-2,43
	4,38*		-36,03
	7,23		5,64
	6,63		-3,19
28	10,37*	9,64	7,63
	9,91		2,86
	9,31		-3,36
	9,68		0,50
91	10,09	9,51	6,05
	7,20*		-24,30
	8,76		-7,85
	9,68		1,79
180	7,82*	9,58	-18,35
	9,06		-5,40
	10,42		8,83
	9,25		-3,44

N/S=0,30			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	11,72*	10,46	12,05
	11,22		7,28
	10,14		-3,01
	10,00		-4,39
	10,68		1,37
7	10,95	10,53	3,98
	10,27		-2,48
	10,24		-2,75
	14,71		2,53
28	13,99	14,35	-2,53
	15,86*		10,52
	14,35		-0,01
	16,61		0,19
91	15,84	16,58	-4,48
	16,53		-0,28
	17,33		4,52
	17,50		0,36
180	16,40	17,44	-5,95
	18,40		5,53
	0***		0,00

N/S=0,40			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	16,68	16,08	3,71
	15,92		-0,97
	15,39		-4,30
	16,33		1,56
7	17,01*	22,70	-25,07
	20,87		-8,08
	25,22		11,11
	22,01		-3,03
28	24,41	23,66	3,17
	23,61		-0,21
	22,96		-2,98
	27,64*		16,82
91	34,34	33,65	2,05
	34,29		1,91
	32,33		-3,92
	30,87*		-8,26
180	34,81	34,68	0,38
	33,99		-2,00
	33,21		-4,24
	36,71		5,86

ANEXO IV

Resultados de Resistência à compressão Terceira Etapa do Programa Experimental

Amostras à base de Cinza Volante B Não Moída ($\emptyset_{\text{médio}} 29,21 \mu\text{m}$)

Ativadores Alcalinos NaOH + Ca(OH)₂

C/S=0,05 Não Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	8,53	8,68	-1,77
	8,74		0,64
	8,31		-4,31
	9,17		5,67
	10,14*		16,82
7	11,33	11,42	-0,80
	12,73*		11,47
	11,90		4,24
	11,03		-3,40
	-		-
28	16,45	15,89	3,51
	15,86		-0,16
	16,33		2,78
	14,94		-6,01
	-		-
91	17,23	16,99	1,44
	16,51		-2,83
	16,55		-2,57
	17,65		3,89
	-		-

C/S=0,15 Não Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	15,72*	17,37	-9,50
	18,24		5,02
	15,94*		-8,23
	17,38		0,03
	16,51		-4,97
	17,61		-3,95
7	18,66	18,34	1,72
	18,52		1,01
	18,55		1,15
	19,89*		8,45
	14,08		-0,22
28	14,19	14,11	0,53
	13,68		-3,05
	14,80		4,91
	13,81		-2,15
	15,36		-4,60
91	16,26	16,10	1,00
	15,86		-1,51
	16,38		1,72
	16,66		3,49
	-		-

C/S=0,25 Não Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	29,12	27,93	4,26
	24,64*		-11,78
	27,41		-1,85
	27,40		-1,88
	27,78		-0,55
	28,94		-0,06
7	29,18	28,96	0,76
	28,76		-0,70
	32,66*		12,78
	33,29*		14,95
	18,81		-2,65
28	20,08	19,32	3,94
	19,63		1,61
	18,78		-2,81
	19,31		-0,03
	16,30		3,09
91	15,21	15,81	-3,79
	16,06		1,61
	15,65		-1,02
	-		-
	-		-

ANEXO V

Resultados de Resistência à compressão Terceira Etapa do Programa Experimental
Amostras à base de Cinza Volante B Moída ($\bar{\phi}_{\text{médio}} 12,38 \mu\text{m}$)

Ativadores Alcalinos NaOH + Ca(OH)₂

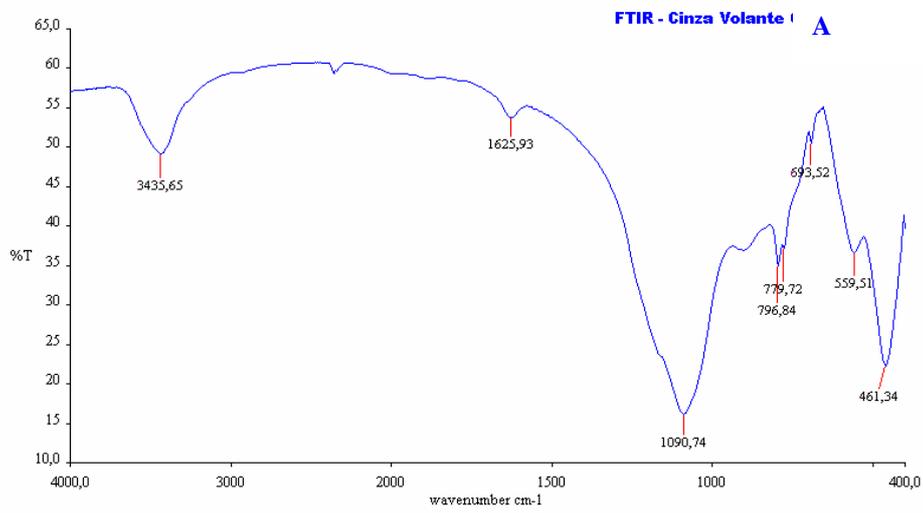
C/S=0,05 Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	10,21	10,10	1,08
	10,39		2,92
	12,62*		24,95
	9,68		-4,13
	11,43*		13,17
7	14,80	13,82	7,11
	11,46*		-17,08
	13,45		-2,68
	13,20		-4,50
	-		-
28	17,30	17,44	-0,81
	16,66		-4,47
	18,46		5,87
	17,35		-0,51
	-		-
91	17,23	18,20	-5,30
	21,02*		15,49
	19,06		4,71
	18,32		0,65
	-		-

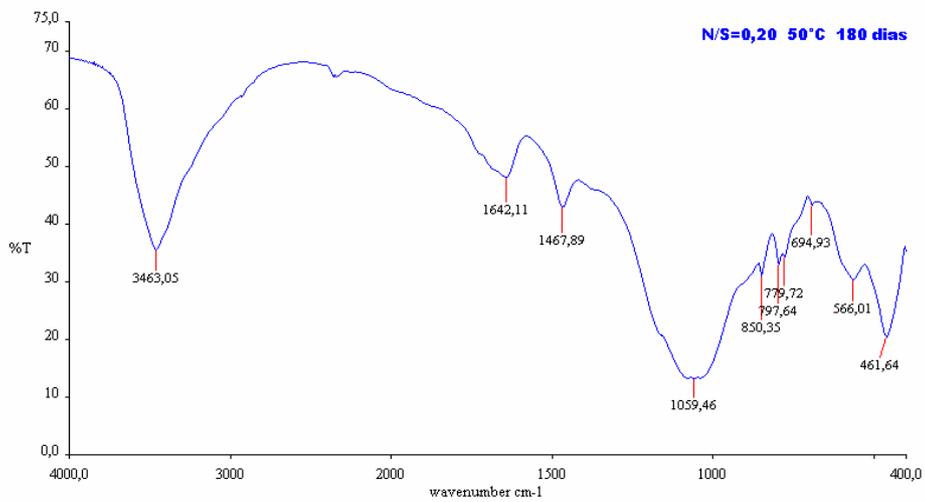
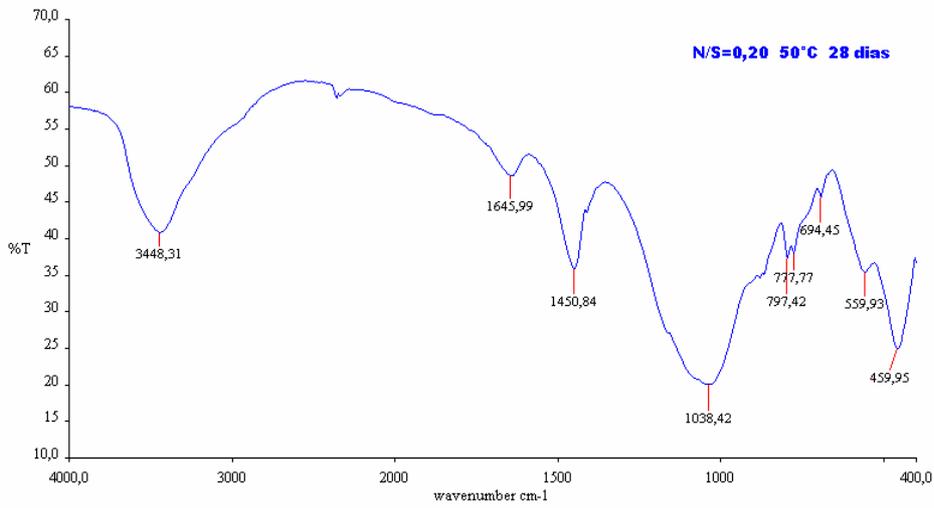
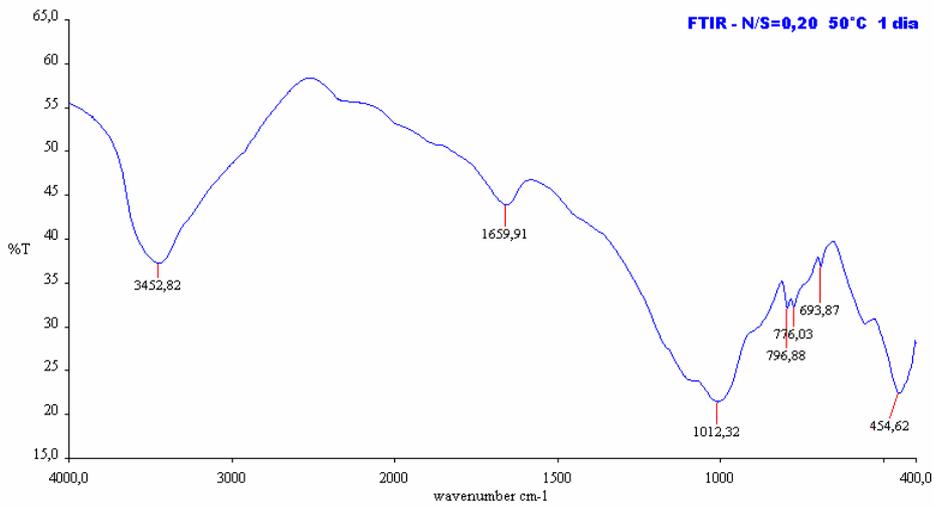
C/S=0,15 Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	21,33	20,85	2,30
	20,08		-3,71
	20,28		-2,75
	21,71		4,12
	22,62*		8,49
	24,44		3,62
7	22,34	23,59	-5,28
	24,30		3,01
	23,82		0,98
	23,02		-2,40
	16,76		-2,21
	17,40		1,51
28	14,37*	17,14	-16,16
	17,25		0,65
	14,97*		-12,66
	14,98*		-14,01
	16,82		-3,47
	16,66		-4,35
91	18,22	17,42	4,62
	17,96		3,10
	17,24		-4,35
	16,03		-4,38
	-		-

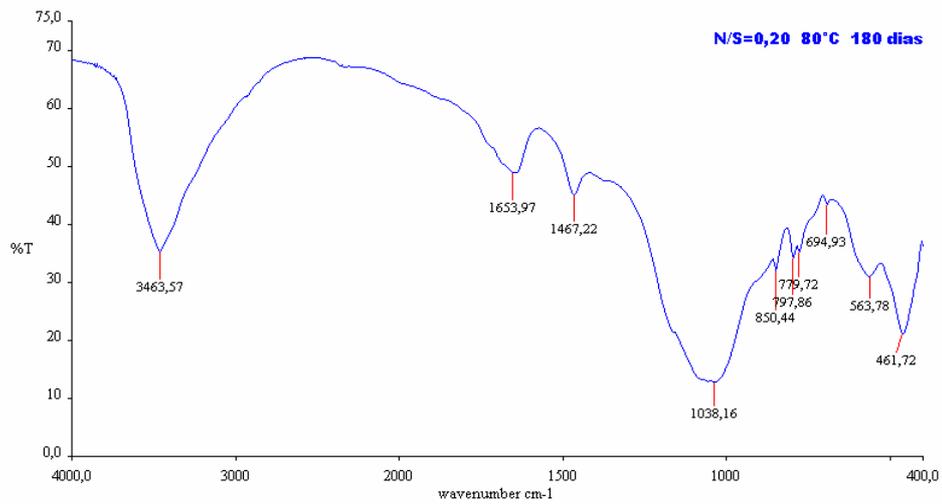
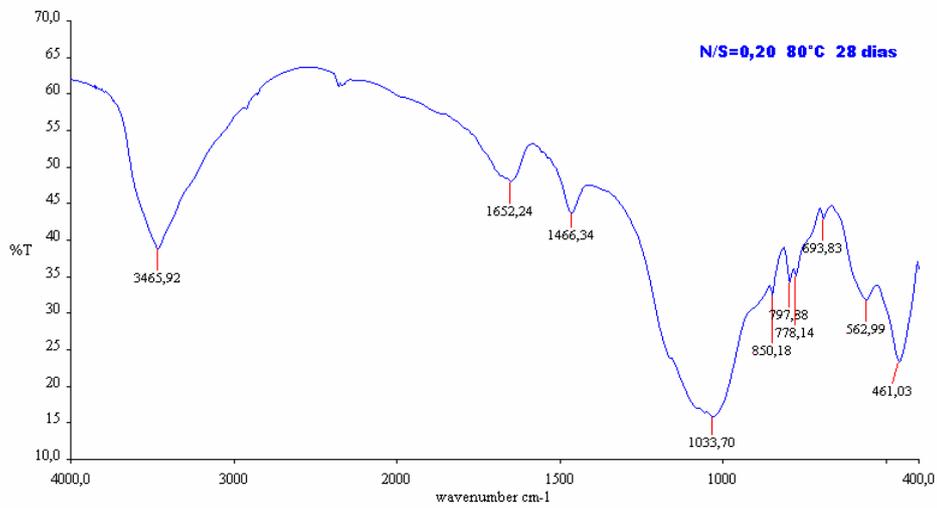
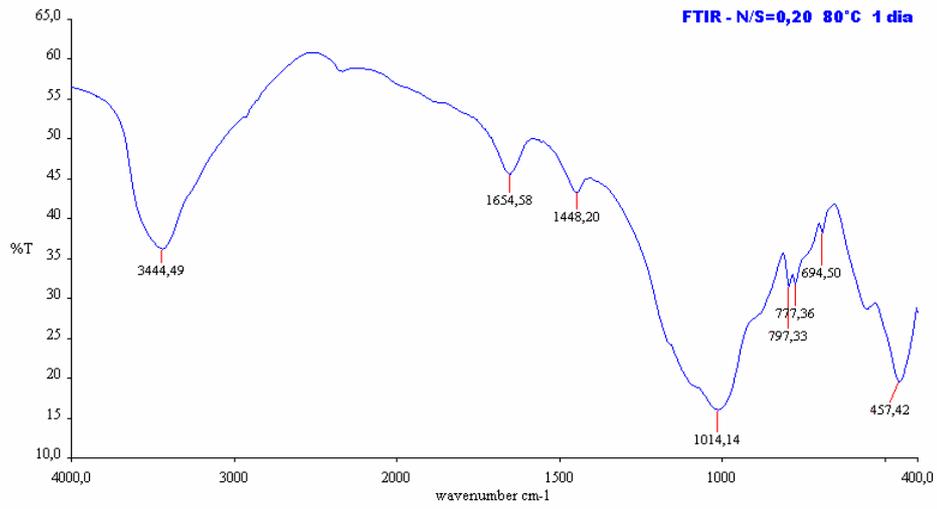
C/S=0,25 Moída			
Temperatura de cura 80°C/24 h			
Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)		Desvio
	Individual	Média	Relativo
1	32,87	32,67	0,60
	31,41		-3,84
	37,27*		14,08
	32,42		-0,77
	33,99		4,03
	34,51		0,53
7	32,47	34,33	-5,42
	34,97		1,86
	34,29		-0,11
	35,42		3,16
	20,98		-2,78
	21,78		0,94
28	21,38	21,58	-0,95
	22,26		3,15
	21,52		-0,26
	16,95		1,13
	16,82		0,35
91	17,24	16,76	2,88
	16,03		-4,38
	-		-
	-		-

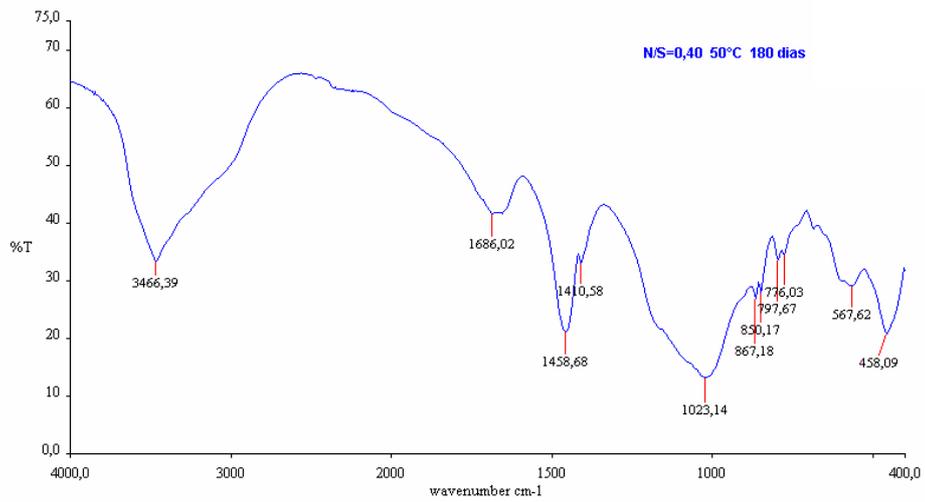
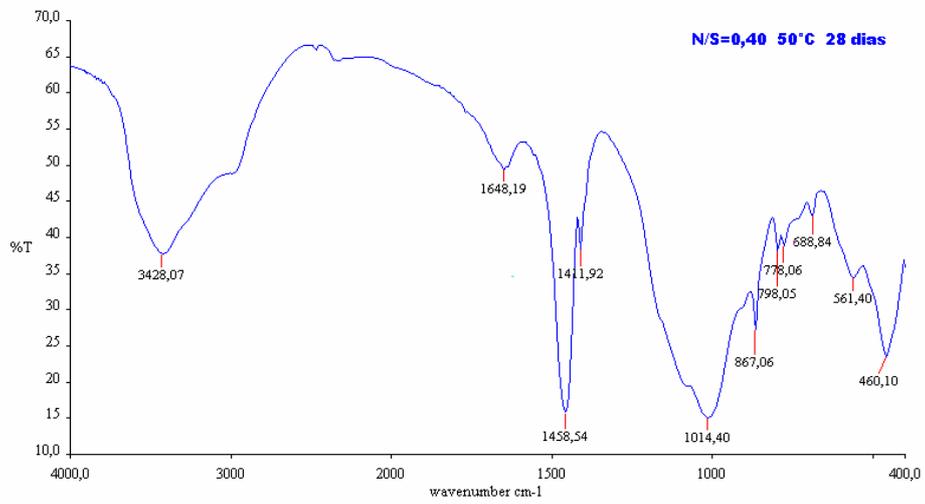
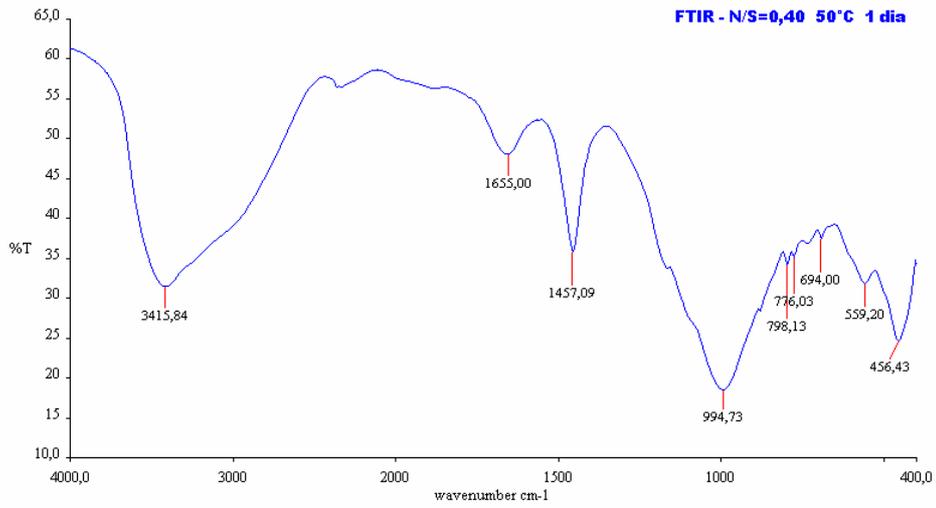
ANEXO

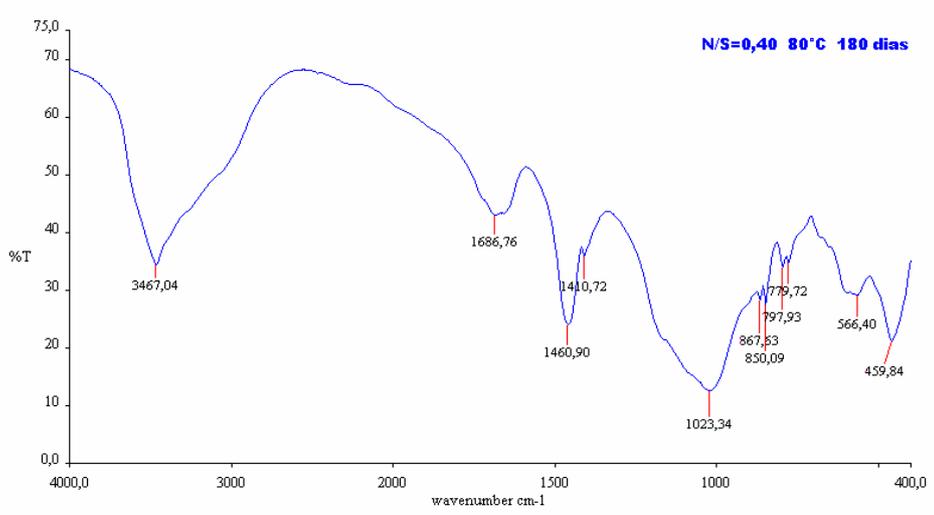
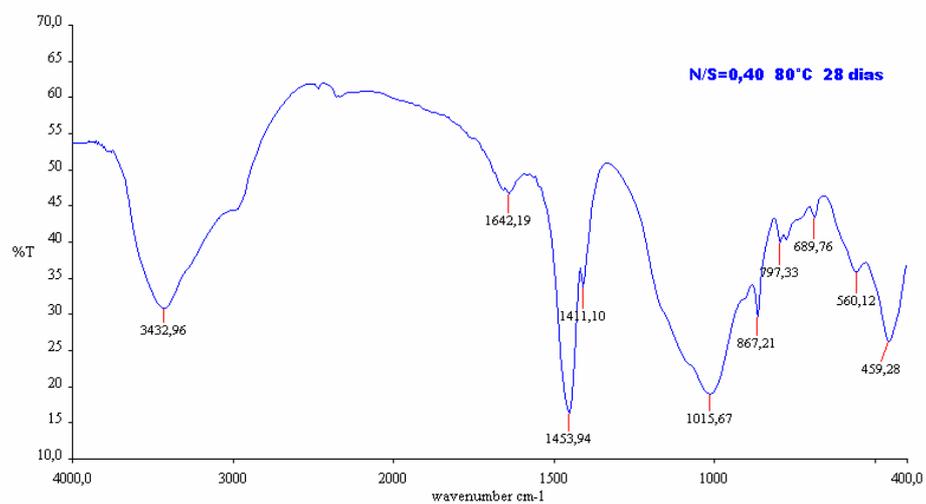
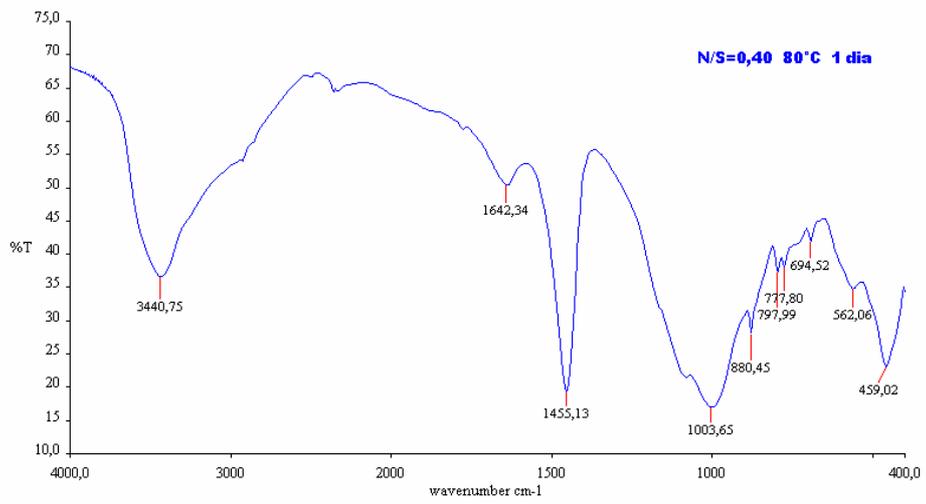
Espectros por FTIR para amostras da Primeira Etapa do Programa Experimental: cinza volante A; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares N/S 0,2 e N/S 0,4, curadas a temperaturas de 50°C/24 h e de 80°C/24 h, com idades de 1 dia, 28 dias e 180 dias





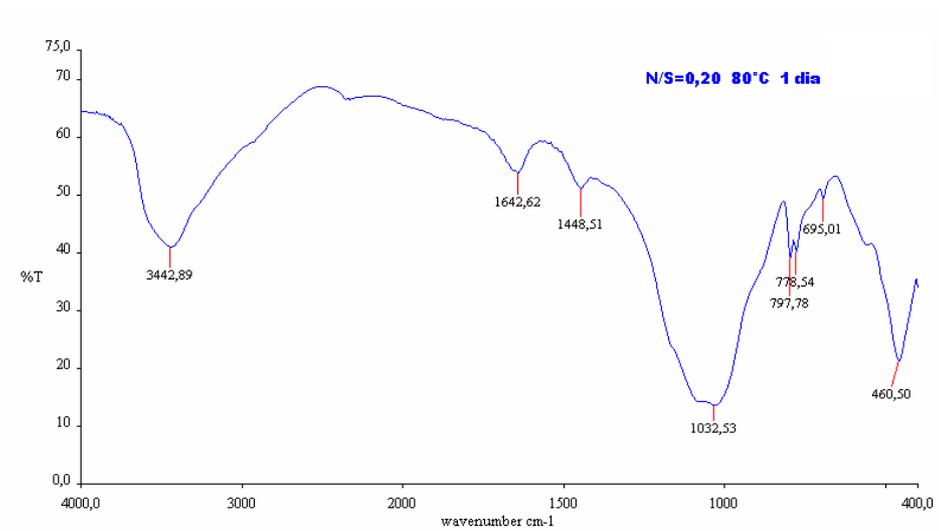
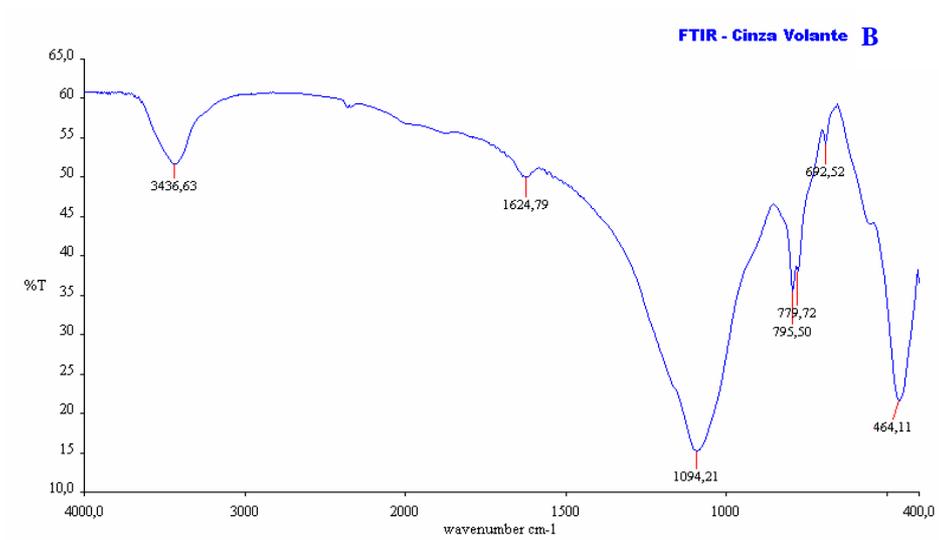


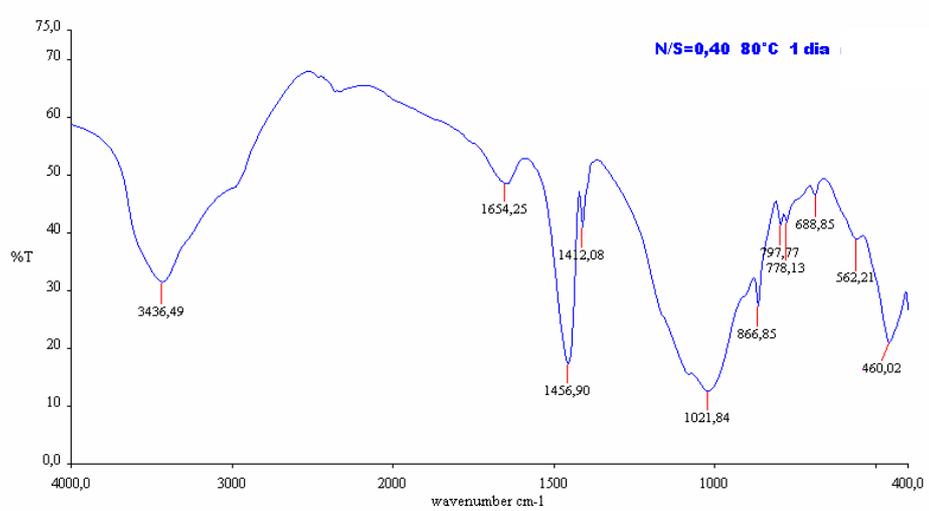
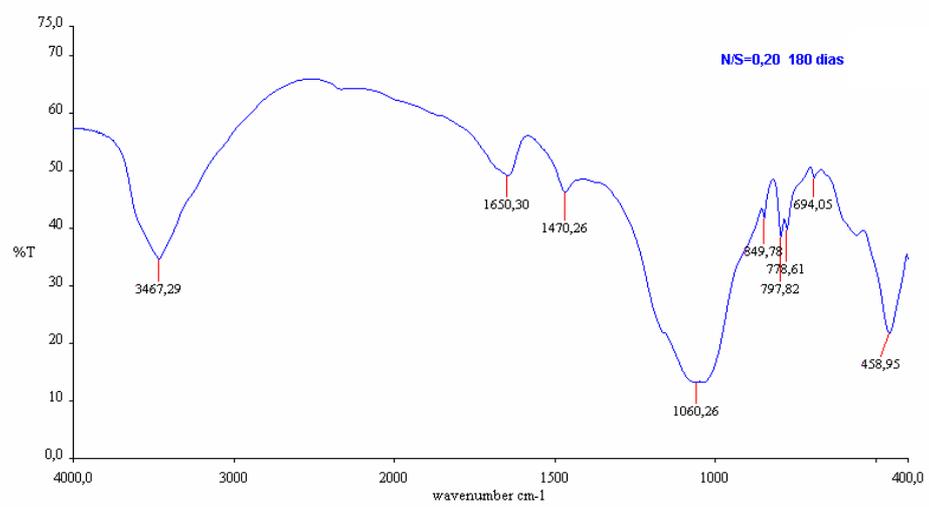
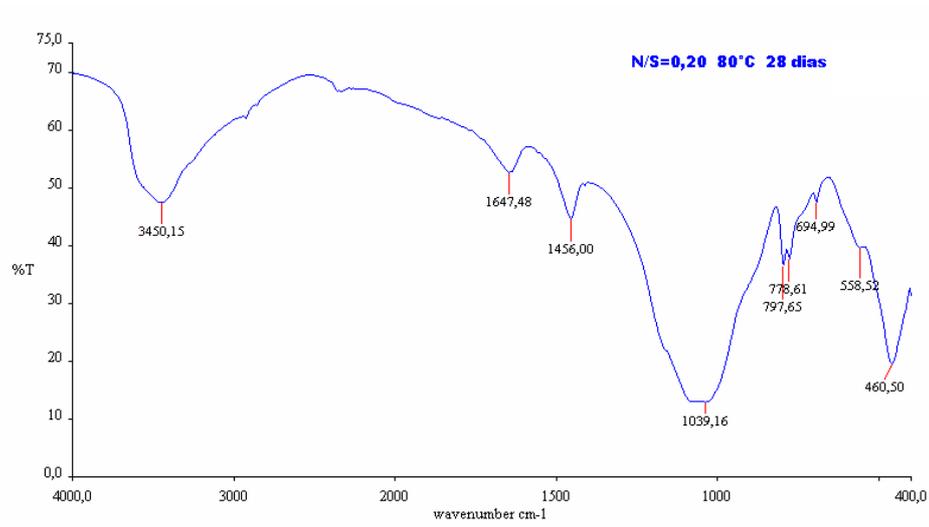


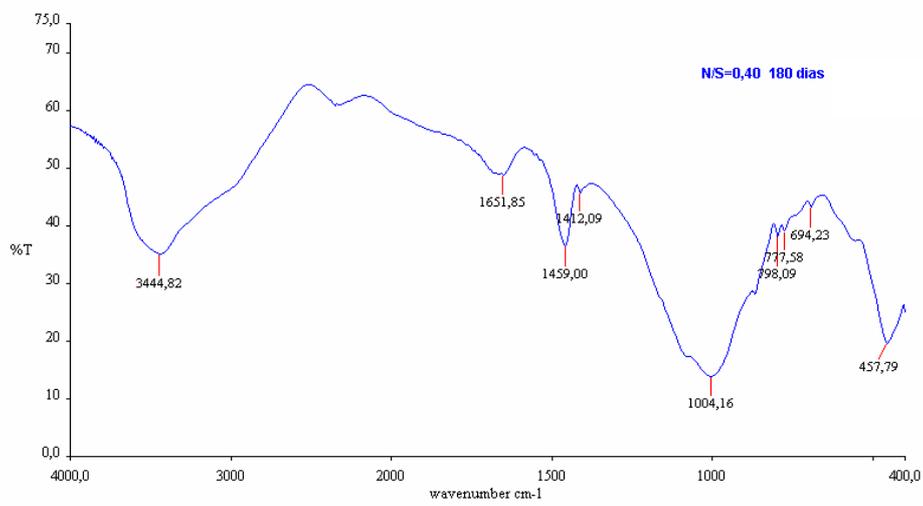
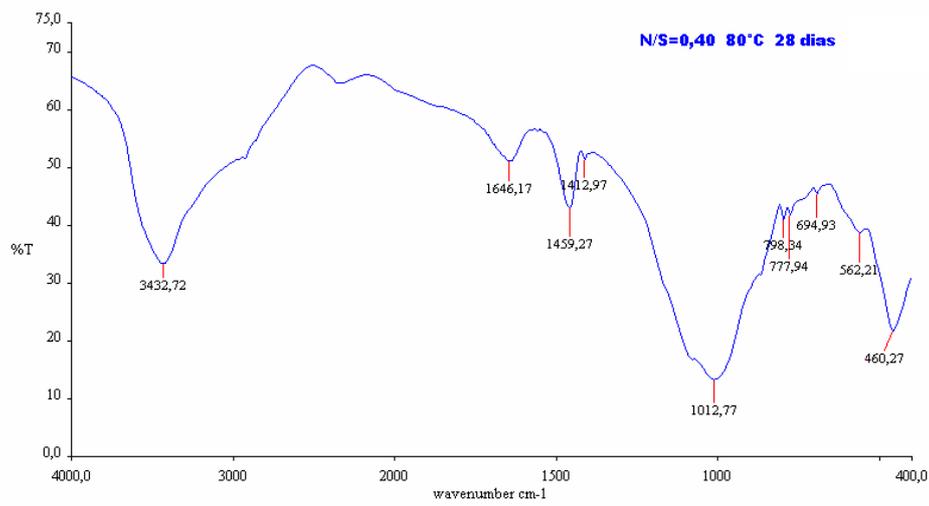


ANEXO VII

Espectros por FTIR para amostras da Segunda Etapa do Programa Experimental: cinza volante B; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares N/S 0,2 e N/S 0,4, curadas à temperatura de 80°C/24 h, com idades de 1 dia, 28 dias e 180 dias

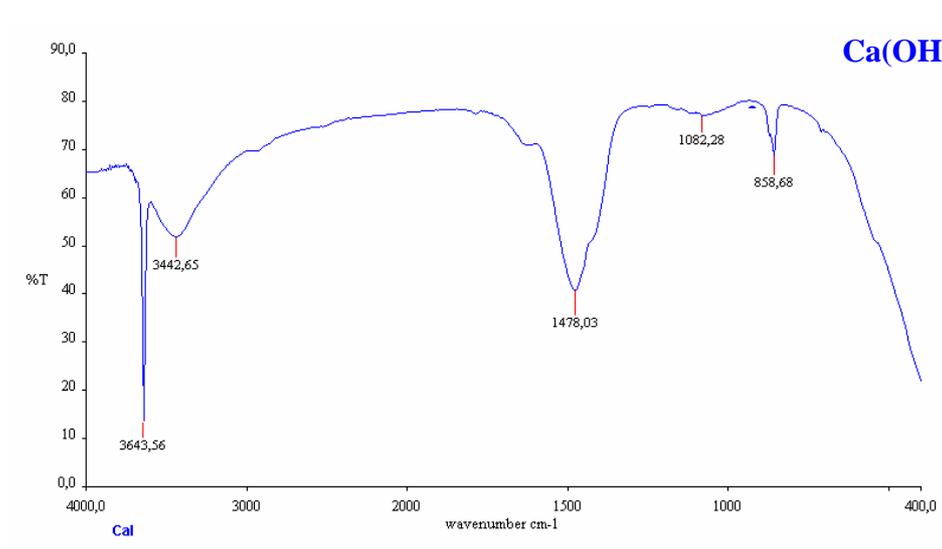
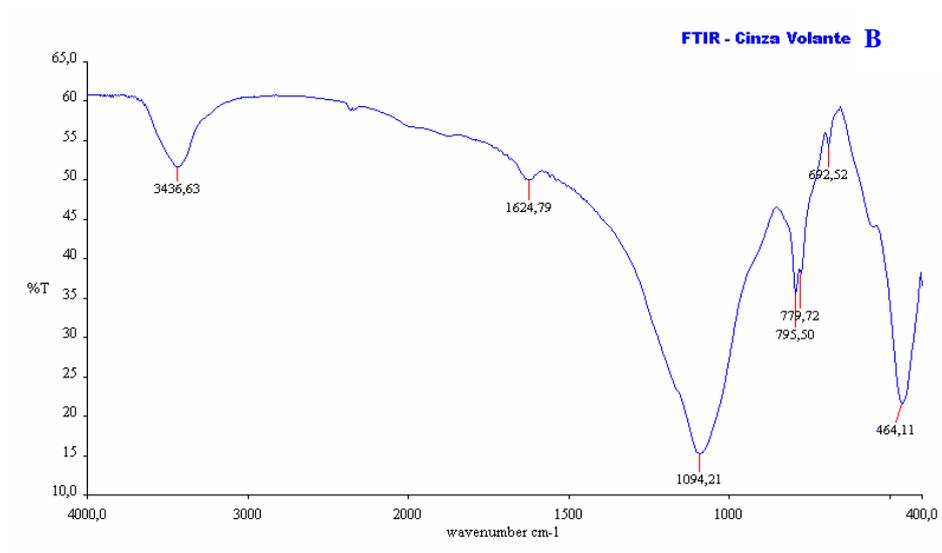


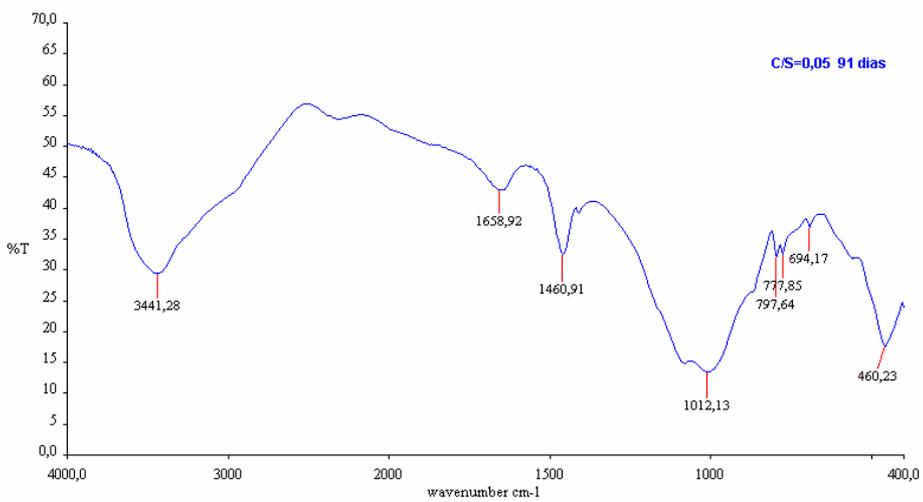
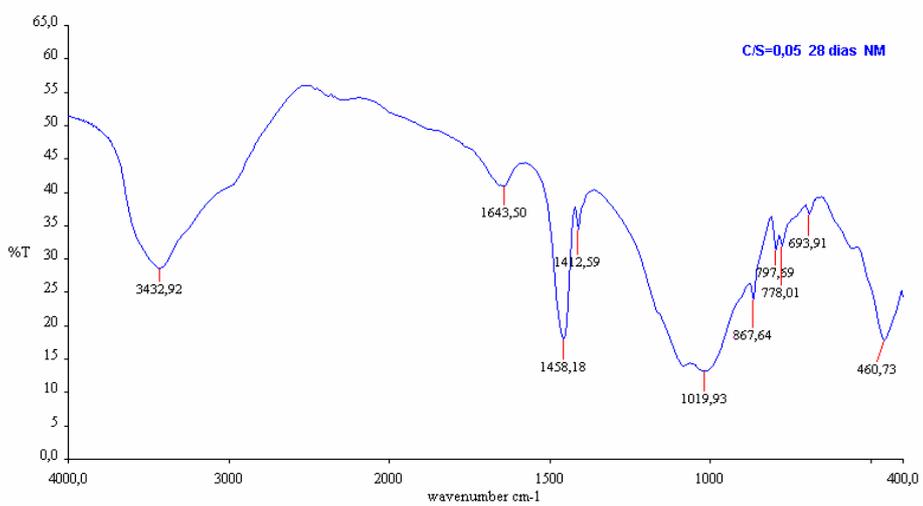
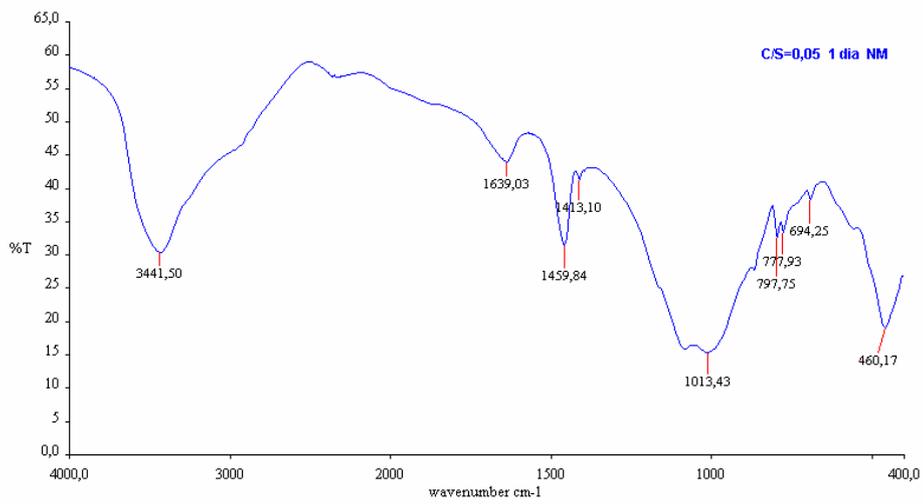


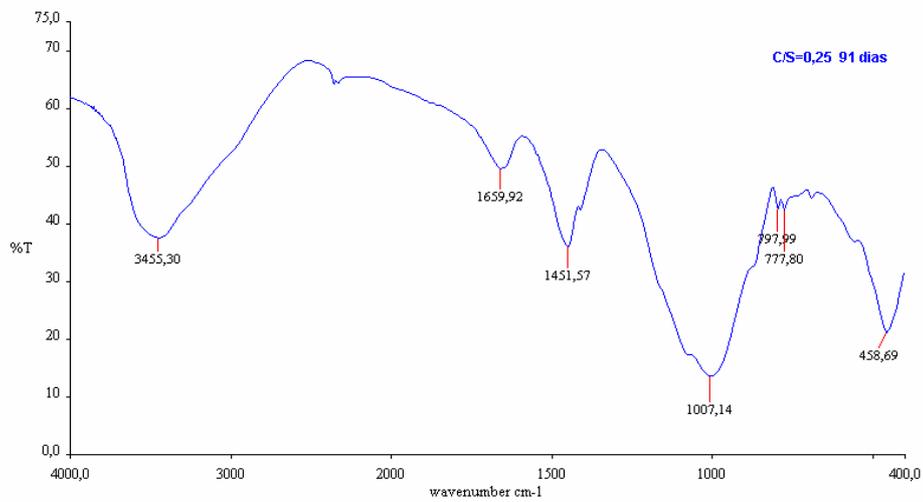
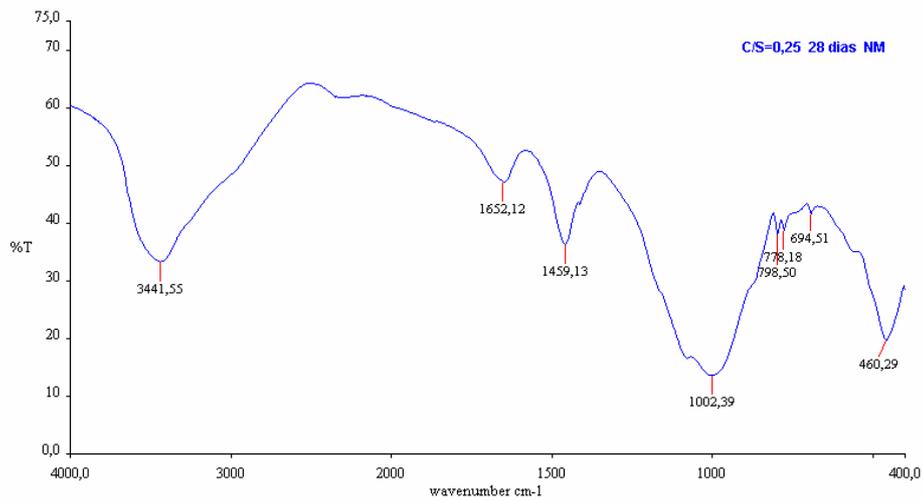
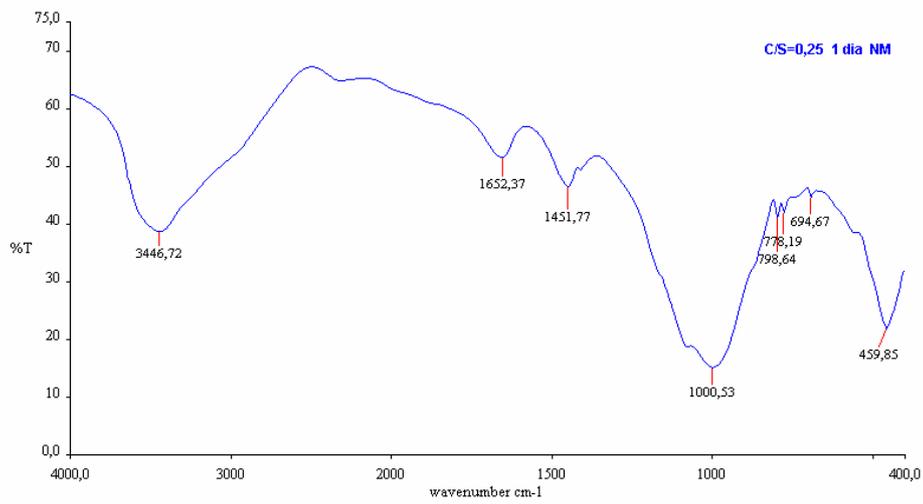


ANEXO VIII

Espectros por FTIR para amostras da Terceira Etapa do Programa Experimental: cinza volante B e Ca(OH)_2 ; pastas à base de cinza volante álcali-ativadas apresentando relações molares C/S 0,05 e C/S 0,25, curadas à temperatura de $80^\circ\text{C}/24$ h, com idades de 1 dia, 28 dias e 91 dias







Cell No.	soda	idade	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}	{15}
1	2	1	4,9448	6,8475	9,8194	9,5067	9,5067	10,456	10,464	14,350	16,578	17,433	16,080	22,701	23,658	33,655	34,680
2	2	7	0,013436		0,000110	0,000865	0,000865	0,000019	0,000003	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
3	2	28	0,000000	0,000110		0,650535	0,650535	0,358768	0,290831	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
4	2	91	0,000000	0,000865	0,650535		1,000000	0,202918	0,152278	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
5	2	180	0,000000	0,000865	0,650535	1,000000		0,202918	0,152278	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
6	3	1	0,000000	0,000019	0,358768	0,202918	0,202918		0,990066	0,000006	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
7	3	7	0,000000	0,000003	0,290831	0,152278	0,152278	0,990066		0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
8	3	28	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000006	0,000001		0,002475	0,000161	0,016027	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
9	3	91	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,002475		0,219410	0,437367	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
10	3	180	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000161	0,219410		0,055739	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
11	4	1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,016027	0,437367	0,055739		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
12	4	7	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,198968	0,000000	0,000000
13	4	28	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,198968		0,000000	0,000000
14	4	91	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
15	4	180	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,142729

ANEO X Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão amostras Segunda Etapa

ANEXO XI

Análise pelo Método de Fischer dos resultados de resistência à compressão amostras C/S 0,05 à base de cinza volante B natural (1) e à base de cinza volante B moída (2)

LSD test; variable RESIS (comparacao moida e nao moida 005)										
Probabilities for Post Hoc Tests										
Error: Between MS = ,41327, df = 20,000										
Cell No.	cinza	IDADE	{1} 10,096	{2} 13,817	{3} 17,443	{4} 18,203	{5} 8,6850	{6} 11,422	{7} 15,894	{8} 16,987
1	1	1		0,000001	0,000000	0,000000	0,009394	0,020088	0,000000	0,000000
2	1	7	0,000001		0,000000	0,000000	0,000000	0,000189	0,000409	0,000003
3	1	28	0,000000	0,000000		0,137213	0,000000	0,000000	0,002795	0,327621
4	1	91	0,000000	0,000000	0,137213		0,000000	0,000000	0,000137	0,022282
5	2	1	0,009394	0,000000	0,000000	0,000000		0,000019	0,000000	0,000000
6	2	7	0,020088	0,000189	0,000000	0,000000	0,000019		0,000000	0,000000
7	2	28	0,000000	0,000409	0,002795	0,000137	0,000000	0,000000		0,026048
8	2	91	0,000000	0,000003	0,327621	0,022282	0,000000	0,000000	0,026048	