


# Comportamento no estado fresco e no estado endurecido de pastas de cimentos álcali-ativados de cinza volante e de cinza pesada e suas características microestruturais

*Behavior in the fresh state, in the hardened state and microstructural characteristics of alkali-activated fly ash cement pastes*

Heloina Nogueira Costa 

Raquel Argonz 

Antônio Eduardo Bezerra Cabral 

Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira 

## Resumo

A cinza volante é um dos principais precursores para cimentos álcali-ativados. Contudo, o uso combinado de cinza volante e cinza pesada não é comum e são poucas as informações disponíveis. Portanto, o foco deste artigo é investigar as propriedades no estado fresco e no estado endurecido de pastas álcali-ativadas com adição de cinza volante e cinza pesada. No estado fresco foram avaliados o tempo de pega, a fluidez e a plasticidade. No estado endurecido foram avaliadas propriedades mecânicas, químicas e microestruturais. Os resultados indicam que a incorporação de cinza pesada em até 50% melhora a trabalhabilidade das pastas, além de atuar como retardador de pega. A resistência mecânica tende a diminuir com o aumento do teor de cinza pesada. Contudo, a pasta contendo 100% de cinza pesada alcançou 14,4 MPa, indicando potencial de aplicação. O gel N-A-S-H foi identificado nas análises químicas e microestruturais como principal produto de reação. De modo geral, a mistura à base de cinza pesada e cinza volante tem potencial para a álcali-ativação, portanto, pode-se obter uma maior valorização desses subprodutos, principalmente da cinza pesada.

**Palavras-chave:** Materiais álcali-ativados. Ligantes alternativos. Cinza volante. Cinza pesada.

## Abstract

*Fly ash is one of the main precursors for alkali-activated cement. However, the combined use of fly ash and bottom ash is not common and little information is present. Therefore, this paper focuses on investigating the fresh and hardened properties of alkali-activated pastes with the addition of fly ash and bottom ash. In the fresh state, setting time, fluidity and plasticity were evaluated. In the hardened state, mechanical, chemical, and microstructural properties were evaluated. The incorporation of bottom ash up to 50% improves the workability of the pastes, in addition to acting as a retardant for setting. Mechanical strength tends to decrease with increasing ash content. However, the paste containing 100% bottom ash was 14.4 MPa, indicating potential for application. The main reaction product was identified in chemical and microstructural analyses as the N-A-S-H gel. In general, the blend based on bottom ash and fly ash has the potential for alkali activation, so a higher valorization of these by-products can be obtained, especially of the bottom ash.*

**Keywords:** Alkali-activated materials. Alternative binders. Fly ash. Bottom ash.

<sup>1</sup>Heloina Nogueira Costa  
<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará  
Crateús - CE - Brasil

<sup>2</sup>Raquel Argonz  
<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará  
Fortaleza - CE - Brasil

<sup>3</sup>Antônio Eduardo Bezerra Cabral  
<sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará  
Fortaleza - CE - Brasil

<sup>4</sup>Ricardo Emílio Ferreira  
Quevedo Nogueira  
<sup>4</sup>Universidade Federal do Ceará  
Fortaleza - CE - Brasil

Recebido em 03/03/22  
Aceito em 22/11/22

## Introdução

Cimentos álcali-ativados (CAT) constituem uma classe de materiais originados da ativação alcalina de precursores ricos em aluminossilicatos. Entre as características típicas desses materiais, destacam-se a alta resistência, que pode alcançar até 130 MPa, a resistência a ácidos e sulfatos, e a baixa emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que pode ser até 80% inferior a emissões do cimento Portland (FAVIER *et al.*, 2018; PROVIS, 2018; SHI; QU; PROVIS, 2019; ZHOU *et al.*, 2020).

Devido aos aspectos técnicos e ambientais supracitados, os CAT também são considerados uma alternativa ao cimento Portland, cuja indústria é responsável pela emissão de 1,35 bilhão de toneladas de CO<sub>2</sub> anualmente (XIE *et al.*, 2020). Além disso, as principais matérias-primas dos CAT são resíduos industriais disponíveis em locais diversos, como as escórias de alto forno e as cinzas volantes (MOHAJERANI *et al.*, 2019). Isso favorece sua produção com uso de variados tipos de materiais, no entanto ainda é um material utilizado em poucos países, como China, Canadá e Austrália (PROVIS, 2018).

Nas últimas décadas, a tecnologia de preparação e o desempenho dos CAT à base de cinza volante têm-se desenvolvido amplamente, devido a sua composição química e às dimensões das partículas. Sua utilização como matriz cimentícia em argamassas e concretos tem sido investigada por diversos pesquisadores (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003; OGAWA *et al.*, 2021; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PAVITHRA *et al.*, 2016; ZHUANG *et al.*, 2016). Contudo, a mesma atenção não é dada às cinzas pesadas, que têm origem no mesmo processo que as cinzas volantes, principalmente devido às dimensões das partículas, que variam de agregado miúdo a graúdo (TOPÇU; TOPRAK; UYGUNOĞLU, 2014). Por essa razão, é necessário processamento prévio para adequação granulométrica, o que, a depender da aplicação, não apresenta uma relação de custo-benefício atraente.

As cinzas pesadas correspondem a entre 10% e 20% do total residual da combustão do carvão mineral nas usinas termelétricas (HAQ; PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014). Ao longo do tempo, caso não sejam utilizadas, promovem grande acúmulo de resíduos em aterros industriais. Ainda que tenham composição química semelhante à da cinza volante, não são consideradas reativas, o que dificulta sua reciclagem e, conseqüentemente, aumenta o impacto negativo sobre o ambiente (XIE; OZBAKKALOGLU, 2015).

Nesse contexto, a utilização de cinza pesada combinada com outros precursores configura uma alternativa para a aplicação desse resíduo em cimentos álcali-ativados, assim como sua valorização no mercado da construção civil. Desse modo, a substituição parcial de precursores tradicionais, como cinza volante, metacaulim e escória de alto forno, por cinza pesada se traduz em importantes benefícios ambientais, além de permitir o desenvolvimento de compósitos cimentícios de baixa emissão de carbono (VAICIUKYNIENÉ *et al.*, 2020).

As pesquisas nesse campo são recentes e se intensificam na investigação de misturas com metacaulim (KUMAR; REVATHI, 2016; SANTA; SOARES; RIELLA, 2016), lodo de papel calcinado (SANTA *et al.*, 2013), gesso (BOONSERM *et al.*, 2012), cimento Portland e carboneto de cálcio (HANJITSUWAN; PHOONGERNKHAM; DAMRONGWIRIYANUPAP, 2017), escória de aciaria oriunda do processo de forno elétrico a arco (GÓMEZ-CASERO *et al.*, 2021) e cinza da casca de arroz (KALAW *et al.*, 2016). Chindaprasirt *et al.* (2009) e Haq, Padmanabhan e Licciulli (2014) realizaram estudos comparativos entre pastas, argamassas e concretos produzidos apenas com cinza volante e apenas com cinza pesada. Verificaram que o uso de cinza pesada como precursor é viável, embora apresente resultados de resistência à compressão inferiores aos obtidos com cinza volante.

Salienta-se que vários fatores também influenciam nos resultados, como a finura da partícula, o conteúdo de material amorfo e os parâmetros de mistura. Todavia, a utilização da cinza pesada e da cinza volante combinadas é pouco explorada na literatura.

A pesquisa de Xie e Ozbakkaloglu (2015) avalia propriedades do concreto produzido da mistura de cinza pesada e cinza volante em temperatura ambiente. Nesse estudo, o foco são as propriedades macroestruturais do concreto, como resistência mecânica, módulo de elasticidade, retração e durabilidade. Os autores evidenciaram que a cinza pesada interfere negativamente na resistência à compressão. Contudo, ainda são poucas as informações a respeito da combinação de cinza volante e cinza pesada em cimentos álcali-ativados, principalmente sobre o efeito dela na microestrutura da matriz cimentícia, na trabalhabilidade e nas propriedades mecânicas de pastas.

Também se deve considerar que as diferenças relativas à composição química, à distribuição granulométrica e à presença de fases vítreas exigem mais informações e investigações a respeito da aplicação dessa composição de precursores. São necessárias mais investigações sobre os efeitos dessa mistura, em variadas

proporções, na trabalhabilidade, nas propriedades mecânicas e na formação de produtos de reação. Essa questão é reforçada quando se trata de subprodutos locais, com características obtidas em função da planta industrial na qual são produzidos, além da própria origem do carvão mineral utilizado. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho é caracterizar a trabalhabilidade e o tempo de pega no estado fresco, o comportamento mecânico e microestrutural de pastas cimentícias produzidas da mistura de cinza pesada e cinza volante ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, ativadas termicamente a 60 °C.

## Revisão bibliográfica

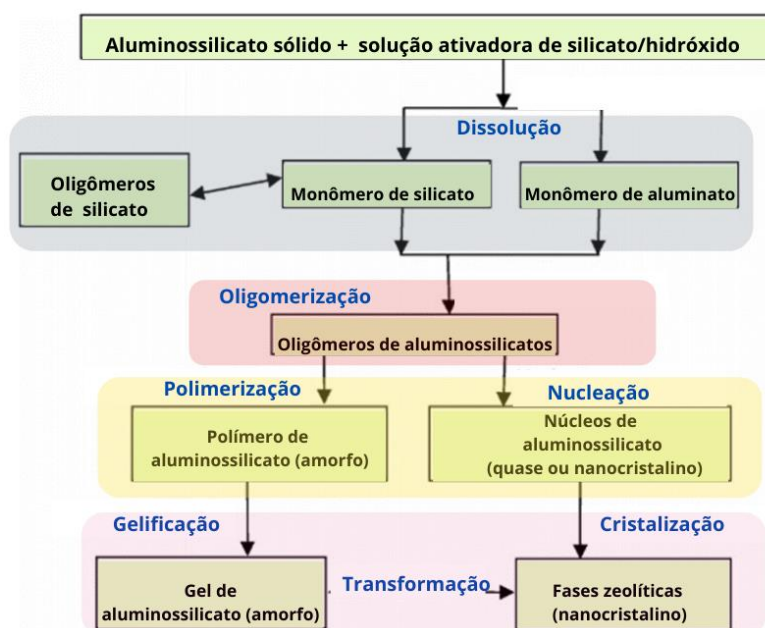
O termo “material álcali ativado” (MAA) é recomendado pelo Comitê Técnico nº 224 da International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (Rilem) para definir argamassas, concretos e grautes obtidos com uso da matriz cimentícia álcali-ativada, isto é, cimento álcali-ativado (CAT), que é o material derivado da reação de uma fonte de metal alcalino com pó de silicato sólido (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Os CAT abrangem sistemas que apresentam altos teores de silício e cálcio, como as escórias de alto forno, e sistemas que apresentam baixo teor de cálcio, em que predominam o silício e o alumínio, como o metacaulim e a cinza volante classe F. Esse último sistema é comumente chamado de geopolímero.

A álcali-ativação de sistemas com predominância de sílica e alumina, e com baixo teor de cálcio, pode ser sintetizada nas etapas de dissolução, oligomerização, polimerização/nucleação e gelificação/cristalização, conforme a Figura 1 (VAN DEVENTER *et al.*, 2007).

O principal produto de reação de álcali-ativação é um gel de aluminossilicato amorfo. Quando a fonte alcalina é o sódio, forma-se o gel aluminossilicato de sódio, cuja abreviatura é N-A-S-H. Além do gel, podem-se formar fases zeolíticas, como fases secundárias do processo. O modelo da Figura 1 foi originalmente aplicado na ativação alcalina do metacaulim, contudo pode ser estendido e aplicado a outros precursores de baixo teor de cálcio, como a cinza volante (VAN DEVENTER *et al.*, 2007).

Inicialmente, ocorre o processo de dissolução de Al e Si, que libera monômeros de aluminato e silicato por ataque alcalino nos aluminossilicatos da matéria-prima (WAN *et al.*, 2017). Essas espécies são incorporadas na fase aquosa, formando uma mistura complexa, e se mantêm em equilíbrio dentro da solução. Na sequência, forma-se uma solução supersaturada de aluminossilicato, que vai se tornando gel à medida que os oligômeros formam longas cadeias e redes, na fase de oligomerização (DUXSON *et al.*, 2007).

Figura 1 - Etapas do processo de álcali-ativação de sistemas de baixo teor de cálcio, com predominância de sílica e alumínio



Fonte: adaptada de Provis *et al.* (2005) e Van Deventer *et al.* (2007).

Nesse processo, a água geralmente não participa da reação, apenas atua como catalisador, no entanto reside nos poros do gel, sendo liberada posteriormente (DUXSON *et al.*, 2007; LINGYU *et al.*, 2021). Pesquisas recentes indicam que os radicais livres de hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) liberados nas soluções alcalinas catalisam a desintegração do precursor de aluminossilicato quebrando as ligações de Si-O-Si, Al-O-Si e Al-O-Al, além de catalisar a reconstrução de ânions de aluminato e silicato isolados, para refazer as ligações de Si-O-Si, Al-O-Si e Al-O-Al (FENG *et al.*, 2016; WANG; ALREFAEI; DAI, 2019).

O tempo para os aluminossilicatos supersaturados formarem um gel contínuo varia consideravelmente de acordo com as características da solução, as condições de processamento e a composição das matérias-primas. Após a gelificação, o sistema continua a se reorganizar, aumentando a conectividade da rede de gel, que resulta em uma rede tridimensional de aluminossilicato (DUXSON *et al.*, 2007). A nucleação, também conhecida como etapa de crescimento, é o estágio em que os núcleos atingem um tamanho crítico e os cristais começam a crescer (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). Na etapa de transformação, o gel de aluminossilicato de sódio pode se converter em fases zeolíticas, no entanto, esse processo é consideravelmente lento, e depende do tratamento pós-síntese e da composição das amostras (VAN DEVENTER *et al.*, 2007). Por fim, ressalta-se que essas etapas determinam a microestrutura e a distribuição dos poros do material, elementos críticos para determinar muitas propriedades físicas e mecânicas dos materiais finais obtidos.

## Procedimentos experimentais

A cinza volante utilizada foi obtida em uma usina termelétrica local. Antes do uso, foi seca em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 24 h e apenas peneirada na peneira com abertura de malha de 150  $\mu\text{m}$ . Já a cinza pesada, oriunda da mesma usina, foi cominuída em britador de mandíbulas e no moinho de bolas com capacidade de 15 L, e moída durante 4 h, utilizando 30 esferas de alumina para 1/3 da altura da jarra do moinho preenchido com material processado. Por fim, foi peneirada na peneira com abertura de malha de 150  $\mu\text{m}$ . A caracterização dos precursores foi realizada por granulometria a laser, para identificar o tamanho da partícula e a distribuição granulométrica, e fluorescência de raios X, para obter os percentuais de óxidos nos materiais. A massa específica (M.E) foi obtida conforme a NBR 16605 (ABNT, 2017). As características químicas e físicas são apresentadas na Tabela 1.

A cinza volante apresenta teor de óxido de ferro somado aos óxidos de silício e de alumínio ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) igual a 80,93% (Tabela 1). Dessarte, quando esse somatório é superior a 70% e o teor de cálcio está abaixo de 18%, a cinza volante é classificada como classe F, conforme a C618 (AMERICAN..., 2019). Para a cinza pesada não há classificação específica. Ademais, pode-se observar na Tabela 1 que essa cinza também possui grande percentual de  $\text{SiO}_2$  e menor quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que a cinza volante. Na Figura 2 estão as curvas de distribuição granulométricas da cinza volante e da cinza pesada.

A cinza pesada apresenta diâmetro médio de partícula 6 vezes superior em relação à dimensão média das partículas da cinza volante (Tabela 1), diferença que pode ser visualizada na distribuição acumulada na Figura 2. Devido às limitações nos equipamentos utilizados para a redução das partículas de cinza pesada, não foi possível alcançar dimensões semelhantes às da cinza volante.

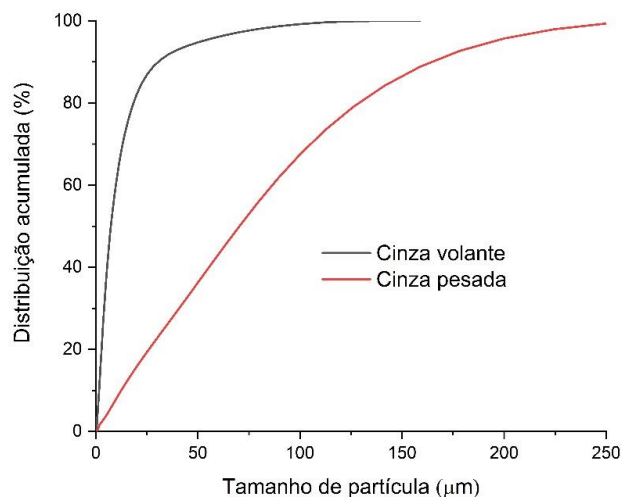
As pastas foram produzidas mantendo-se fixas:

- (a) a relação entre a solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e a de hidróxido de sódio (NaOH) igual a 1 (SS/HS=1:1). Esse valor é considerado adequado por não interferir negativamente na trabalhabilidade, além de proporcionar bons resultados mecânicos (XIE *et al.*, 2020);
- (b) a razão entre a solução ativadora e o precursor (s/p) igual a 0,6; e
- (c) a concentração molar da solução de NaOH (M) igual a 9,7 mol/L, visto que valores em torno de 10 mol/L são indicados para precursores com baixo teor de cálcio (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009; NATH *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2020). Utilizou-se silicato de sódio comercial com módulo de sílica ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ) de 2,17, e solução de hidróxido de sódio (NaOH) foi preparada com 24 h de antecedência, utilizando-se água destilada e micropérolas de NaOH com 97% de pureza.

Tabela 1 - Características químicas e físicas das cinzas do carvão mineral

| Cinza   | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | CaO<br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | MnO<br>(%) | SO <sub>3</sub><br>(%) | M.E<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | D <sub>10</sub><br>(μm) | D <sub>50</sub><br>(μm) | D <sub>90</sub><br>(μm) | D <sub>Médio</sub><br>(μm) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Volante | 41,5                    | 14,5                                  | 9,5        | 24,9                                  | 4,5                     | 0,2        | 0,3                    | 2,2                         | 1,6                     | 7,3                     | 30,5                    | 13,1                       |
| Pesada  | 50,6                    | 10,6                                  | 5,6        | 26,9                                  | 3,7                     | 0,1        | -                      | 1,5                         | 12,5                    | 70,3                    | 164,2                   | 82,3                       |

Figura 2 - Distribuição granulométrica das cinzas do carvão mineral



## Pastas cimentícias

Neste trabalho se utilizou o termo “cimento álcali-ativado” para definir o resultado da mistura dos precursores e ativadores (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). As pastas de cimento álcali-ativado foram produzidas variando-se o percentual, em massa, de cinza pesada em 0%, 25%, 50%, 75% e 100% sobre a cinza volante, sendo denominadas respectivamente de VP100.0, VP75.25, VP50.50, VP25.75 e VP0.100 (% cinza volante:% cinza pesada). O resumo de suas características está na Tabela 2.

Optou-se em manter as misturas sem o ajuste nos teores de óxidos, tendo em vista o emprego prioritário de subprodutos industriais.

Os materiais constituintes foram pré-homogeneizados manualmente (aproximadamente 1 min). Na sequência, utilizou-se argamassadeira planetária com capacidade de 5 L, em rotação de 140±5 rpm em torno do eixo e movimento planetário de 62±5 rpm durante 90 s. Fez-se uma pausa de 60 s para verificação das bordas e homogeneidade da amostra. Em seguida, foi misturada por mais 90 s. A cura foi realizada em temperatura ambiente por 4 h e, em seguida, foi realizada cura térmica, em estufa a 60 °C, durante 20 h, uma vez que os cimentos álcali-ativados à base de cinza volante classe F apresentam resultados otimizados quando curados a 60 °C durante as primeiras 24 h ou 48 h (BAKRIA *et al.*, 2011; NATH *et al.*, 2016). Após desmoldados, os materiais foram mantidos em temperatura ambiente até as datas de ensaio.

A caracterização no estado fresco foi realizada pelo método de determinação do índice de fluidez no Funil Marsh, segundo a NBR 7681-2 (ABNT, 2013) e pelo ensaio de miniabatimento (KANTRO, 1980). O tempo de início de pega foi conduzido pelo método da agulha de Vicat, conforme a NBR 16607 (ABNT, 2018). A Figura 3 apresenta a execução dos ensaios no estado fresco.

A resistência à compressão foi determinada nas idades de 1, 7 e 28 dias, conforme a NBR 16868-2 (ABNT, 2020), em corpos de prova cúbicos de 40 mm<sup>3</sup> (Figura 4a). A resistência à tração na flexão foi determinada aos 28 dias, conforme a NBR 13279 (ABNT, 2005), em corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm (Figura 4b). Ambos os ensaios foram executados com velocidade de aplicação de carga de 500 N/s, na Máquina Universal de Ensaio, modelo DL 30000, marca EMIC, com capacidade de 300 kN. A resistência de cada pasta, por idade, foi calculada pela média aritmética de 3 corpos de prova (Figura 4c).

Durante os ensaios de resistência à compressão também foram registrados os deslocamentos da máquina de ensaio, a cada segundo, para cada corpo de prova. Os deslocamentos, em milímetros, foram convertidos em deformação, dividindo-os pela altura inicial do corpo de prova, em milímetro. Dessa forma, a curva tensão-

deformação foi traçada utilizando-se as deformações e suas tensões durante o ensaio. Adicionalmente, utilizaram-se os dados da curva tensão-deformação para calcular o módulo de elasticidade, considerando os pontos da curva referentes a 0,5 MPa e a 30% da resistência de ruptura à compressão do corpo de prova, baseado na sugestão da NBR 8522-1 (ABNT, 2021), conforme a Equação 1.

$$E = \frac{\sigma - 0,5}{\varepsilon - \varepsilon_{0,5}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

E é o módulo de elasticidade em GPa;

$\sigma$  é a tensão correspondente a 30% da resistência de ruptura à compressão;

$\varepsilon$  é a deformação referente a  $\sigma$ ; e

$\varepsilon_{0,5}$  é a deformação correspondente a 0,5 MPa.

Tabela 2 - Características das pastas do sistema VP

| Pasta   | Cinza volante | Cinza pesada | Razão molar $Al_2O_3/SiO_2$ | Razão % óxidos $Al_2O_3/SiO_2$ |
|---------|---------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|
| VP0.100 | 100%          | 0%           | 6,0                         | 3,5                            |
| VP75.25 | 75%           | 25%          | 6,7                         | 3,9                            |
| VP50.50 | 50%           | 50%          | 7,5                         | 4,4                            |
| VP25.75 | 25%           | 75%          | 8,5                         | 5,0                            |
| VP100.0 | 0%            | 100%         | 9,6                         | 5,7                            |

Figura 3 - Ensaio no estado fresco: (a) miniabatimento Kantro; (b) medição do diâmetro de espalhamento; (c) tempo de fluidez no Funil Marsh; e (d) tempo de pega no aparelho de Vicat

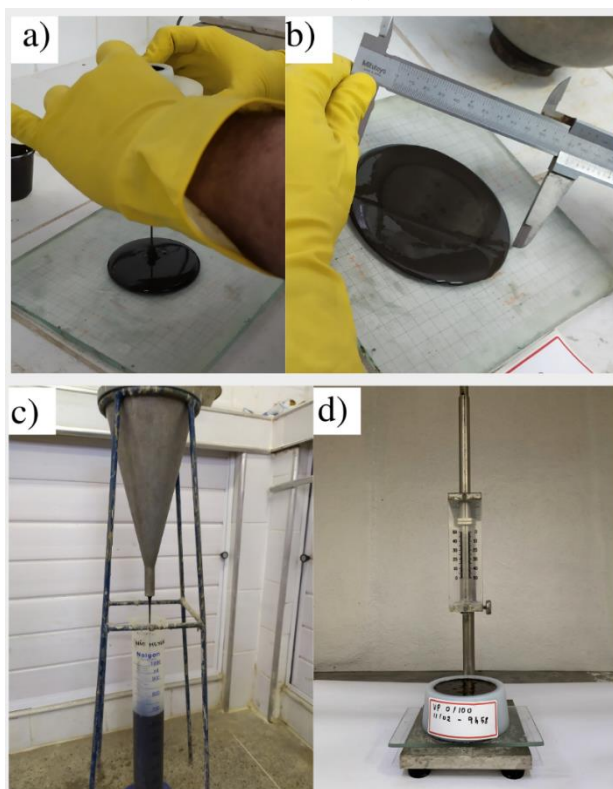
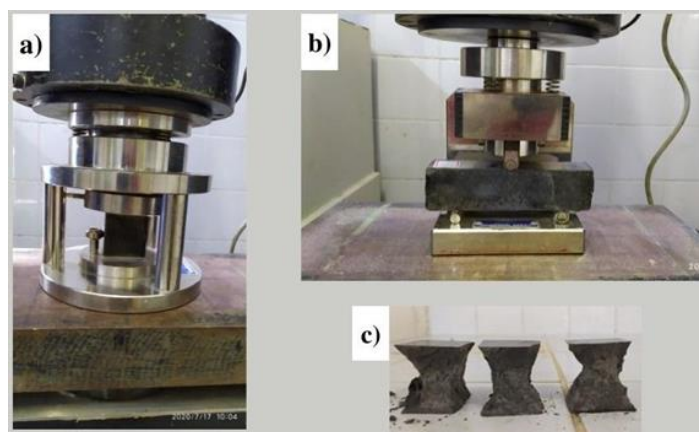




Figura 4 - Ensaio mecânico: (a) compressão; (b) tração na flexão; e (c) corpos de prova após ruptura à compressão



As análises químicas e microestruturais foram realizadas nas amostras em pó, obtidas pela cominuição dos corpos de prova. Inicialmente, os fragmentos resultantes do ensaio de compressão foram reduzidos e peneirados na peneira nº 200 (malha de 75  $\mu\text{m}$ ). Em seguida, foram submetidos ao procedimento de interrupção da reação química, por meio de imersão em acetona por 2 h e secagem em estufa a 50 °C por 24 h (NATH *et al.*, 2016).

Realizou-se análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com análise espectral realizada na faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300. Também foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV), associada à espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As imagens foram capturadas em superfície (SE) com magnificações de 1.000x, 2.500x, 5.000x e 10.000x, em microscópio modelo QUANTA FEG 450, fabricado pela companhia FEI.

A análise térmica foi realizada por meio de termogravimetria (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nessas análises foi utilizado o equipamento Netzsch STA 449F3, modelo STA449F3A-1067-M. A temperatura variou de 0 °C a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com atmosfera de ar sintético. Por fim, realizou-se a difração de raios X (DRX). A análise foi realizada em difratômetro da Rigaku DMAXB, com gerador de raios X de potência máxima de 2 kW, aplicando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (30 kV/40 mA), ângulo de varredura  $2\theta$  com intervalo angular entre 5° e 100°, passo angular ( $2\theta$ ) igual a 0,013°. A identificação das fases foi realizada com o auxílio do software HighScore Plus 4.9 da Panalytical, utilizando os bancos de dados CSD (Cambridge Structural Database) e COD (Crystallography Open Database).

## Resultados e discussões

### Caracterização no estado fresco

Características de trabalhabilidade, como fluidez e plasticidade, são importantes indicadores de desempenho para materiais cimentícios. Portanto, os ensaios de miniabatimento e de tempo de fluidez foram aplicados para avaliar o comportamento no estado fresco. Os valores obtidos nesses ensaios estão na Figura 5.

As melhores características de trabalhabilidade foram observadas nas amostras VP75.25 e VP50.50. Ambas apresentaram diâmetro de espalhamento médio, no miniabatimento, em torno de 124 mm. Além disso, também demonstraram os menores tempos de escoamento no funil Marsh, 142 s e 153 s respectivamente. Entretanto, na medida em que o teor de cinza pesada alcança 75%, a trabalhabilidade é reduzida. A amostra VP0.100 (100% cinza pesada) não apresentou características de fluidez adequadas, como visto na Figura 5, para a execução do ensaio no Funil Marsh.

Esse comportamento pode ser atribuído às partículas angulosas e porosas da cinza pesada (SANTA *et al.*, 2018), que aumentam a demanda de líquido necessário para preparar misturas trabalháveis. Esse comportamento também foi observado por Xie e Ozbakkaloglu (2015), isto é, com o aumento do teor de cinza pesada foi observada maior dificuldade de manuseio do material. Por outro lado, a menor trabalhabilidade observada na pasta com VP100.0 (100% cinza volante) pode ser atribuída ao pequeno tamanho das partículas

(Tabela 1), que, devido à alta área de superfície específica, também demanda maior quantidade de líquido (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

O tempo de início de pega também é uma propriedade importante no estado fresco, uma vez que altera consideravelmente a trabalhabilidade da mistura. Geralmente, o intervalo entre a mistura e o início da pega é determinante para os processos de transporte, lançamento e moldagem. De acordo com o ensaio realizado, a amostra VP100.0 registrou início de pega em aproximadamente 48 h. Entretanto, observa-se que, à medida que o teor de cinza pesada aumenta, o tempo de início de pega também aumenta (Figura 6). Por fim, a amostra VP0.100 (100% cinza pesada) não registrou início de pega durante 120 h, como observado na imagem da amostra desmoldada na Figura 6.

Entre os fatores influentes no tempo de pega, o tipo e o conteúdo das matérias-primas e dos ativadores, assim como as condições de cura (temperatura, tempo e exposição) têm impacto destacado (MOHAJERANI *et al.*, 2019). Nesse sentido, a cinza volante possui maior disponibilidade de fases amorfas, além de maior finura, o que favorece as reações químicas do processo. Por outro lado, a cinza pesada contém mais partículas cristalinas, o que resulta em uma dissolução mais lenta e um baixo número de partículas dissolvidas. Isso retarda a ativação alcalina (SANTA *et al.*, 2018).

Figura 5 - Diâmetro de espalhamento no miniabatimento e tempo de escoamento no funil Marsh do sistema VP

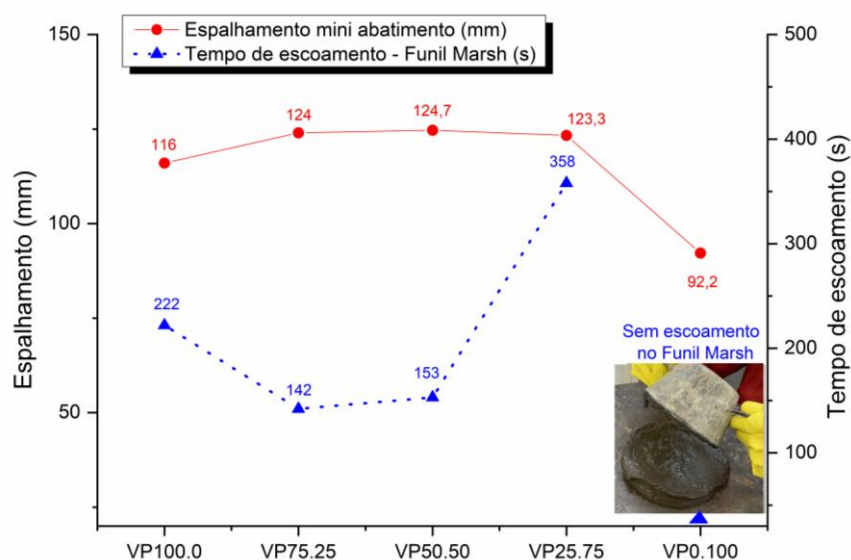
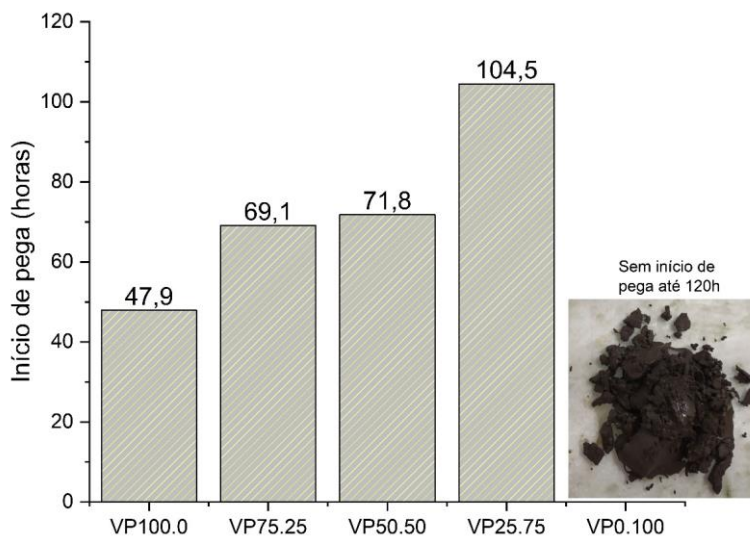


Figura 6 - Tempo de início de pega





Ambos os precursores possuem baixo conteúdo de óxido de cálcio (Tabela 1), que é considerado um importante fator para encurtar o tempo de pega nesses materiais (ZHANG *et al.*, 2018). Esse fato, juntamente com a realização do ensaio em temperatura ambiente, justifica o demorado início da pega, inclusive na pasta com 100% de cinza volante. Geralmente, a reação das cinzas volantes ocorre lentamente, em temperatura ambiente (KHALE; CHAUDHARY, 2007; PUERTAS *et al.*, 2000), o que interfere em outras propriedades, como a resistência mecânica.

Por essa razão, os sistemas com baixo teor de cálcio, em sua grande maioria, recebem cura térmica para acelerar as reações químicas (ZHANG *et al.*, 2018) e, conseqüentemente, ganho de resistência. Essa estratégia também foi adotada para este trabalho para a avaliação das propriedades no estado endurecido. No entanto, a análise no estado fresco foi realizada em temperatura ambiente, haja vista a importância da trabalhabilidade durante o processo de execução.

## Caracterização mecânica

Os resultados da resistência à compressão e da resistência à tração na flexão das pastas do sistema VP são apresentados nas Figuras 7a e 7b respectivamente.

As resistências à compressão, aos 28 dias, das misturas VP100.0 e VP75.25 estão na ordem 50,9 MPa e 47,4 MPa respectivamente (Figura 7a). Portanto, a adição de 25% de cinza pesada provocou leve redução (cerca de 6,6%) nessa propriedade. Ainda assim, essas amostras podem ser consideradas estatisticamente iguais, levando em conta os desvios padrão observados. Contudo, esses resultados evidenciam o potencial dessas duas pastas como matriz em compósitos estruturais. Também, aos 28 dias, as misturas VP50.50 e VP25.75 registraram resistências de 28,8 MPa e de 22,7 MPa respectivamente. Entretanto, a amostra VP0.100 registrou 14,4 MPa aos 28 dias, o que indica que pastas com 100% de cinza pesada podem ser viáveis. Vale salientar que, com o processo de moagem otimizado, seria possível aumentar a finura dos grãos, aumentando sua reatividade e, conseqüentemente, melhorando os resultados mecânicos.

De modo geral, a resistência à compressão diminui à medida que são incrementadas maiores quantidades de cinza pesada. Esse comportamento também foi observado por Xie e Ozbakkaloglu (2015). Isso ocorre devido à menor capacidade de formação de gel de aluminossilicato e das partículas mais porosas da cinza pesada (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009). Todavia, a maior finura da cinza volante também favorece o ganho de resistência mecânica (KHALE; CHAUDHARY, 2007), assim como a maior quantidade de  $Al_2O_3$  presente nesse precursor, como visto na Tabela 1, que favorece a redução da porosidade capilar (BUMANISA *et al.*, 2017).

A Figura 7b apresenta os dados da resistência à tração na flexão. Os resultados acompanham o comportamento de resistência à compressão, diminuindo com o aumento de cinza pesada. Contudo, em termos percentuais, a resistência à tração nas amostras VP100.0, VP75.25 e VP50.50 representam em torno de 7% da resistência à compressão, enquanto as amostras VP25.75 e VP0.100 representam 9,6% e 13,1% respectivamente. Portanto, pode-se considerar um ganho na resistência à tração com teores acima de 75% de cinza pesada.

Na Figura 8 são mostradas as curvas de tensão-deformação dos 3 corpos de prova testados à compressão para cada pasta cimentícia.

Nas Figuras 8a e 8b, maior rigidez inicial é observada, o que corrobora com o maior módulo de elasticidade obtido para as pastas VP100.0 e VP75.25, como pode ser visualizado na Figura 8f. Contudo, os ramos descendentes das curvas demonstram mais fragilidade nessas amostras com maior resistência à compressão, referentes a 100% e 75% de cinza volante, também relatado na literatura. Conforme Zhuang *et al.* (2016), matrizes à base de cimento álcali-ativado de cinza volante são frágeis e sensíveis à fissuração.

Por outro lado, a amostra VP0.100, com 100% de cinza pesada (Figura 8e), apresenta uma curva com grande deformação, principalmente no ramo descendente, no pós-pico. Na Figura 8a está destacada a imagem de um corpo de prova rompido da amostra VP100.0, e na Figura 8e é apresentado um corpo de prova rompido da amostra VP0.100. Notam-se as diferentes formas de ruptura. Na amostra VP0.100, o corpo de prova sofre um esmagamento visível, corroborando com as curvas tensão-deformação dessa mistura. O corpo de prova da amostra VP100.0 apresenta desprendimento das camadas laterais, seguindo o plano de cisalhamento.

De modo geral, a adição de cinza pesada nas matrizes à base de cinza volante promove alterações no comportamento mecânico, diminuindo a resistência e tornando o material mais deformável.

Figura 7 - Resultados de resistência mecânica: (a) compressão; e (b) tração na flexão

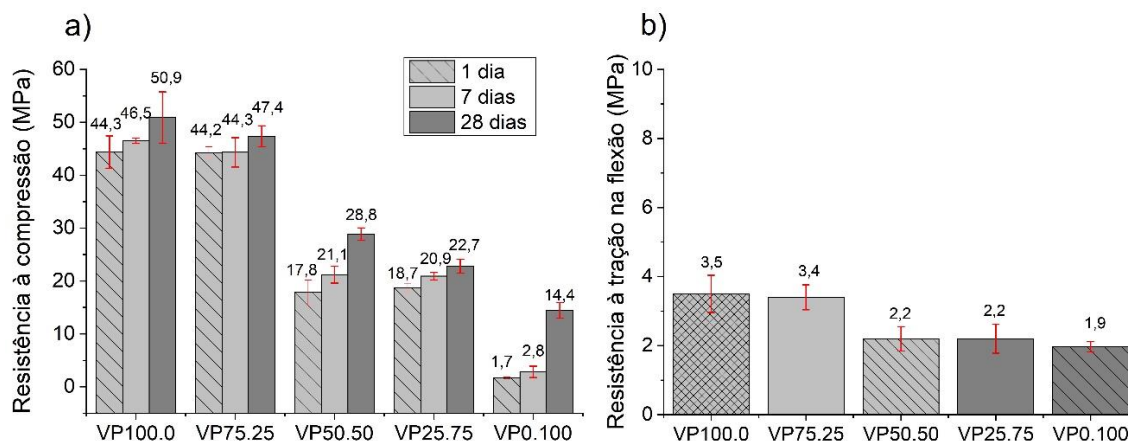
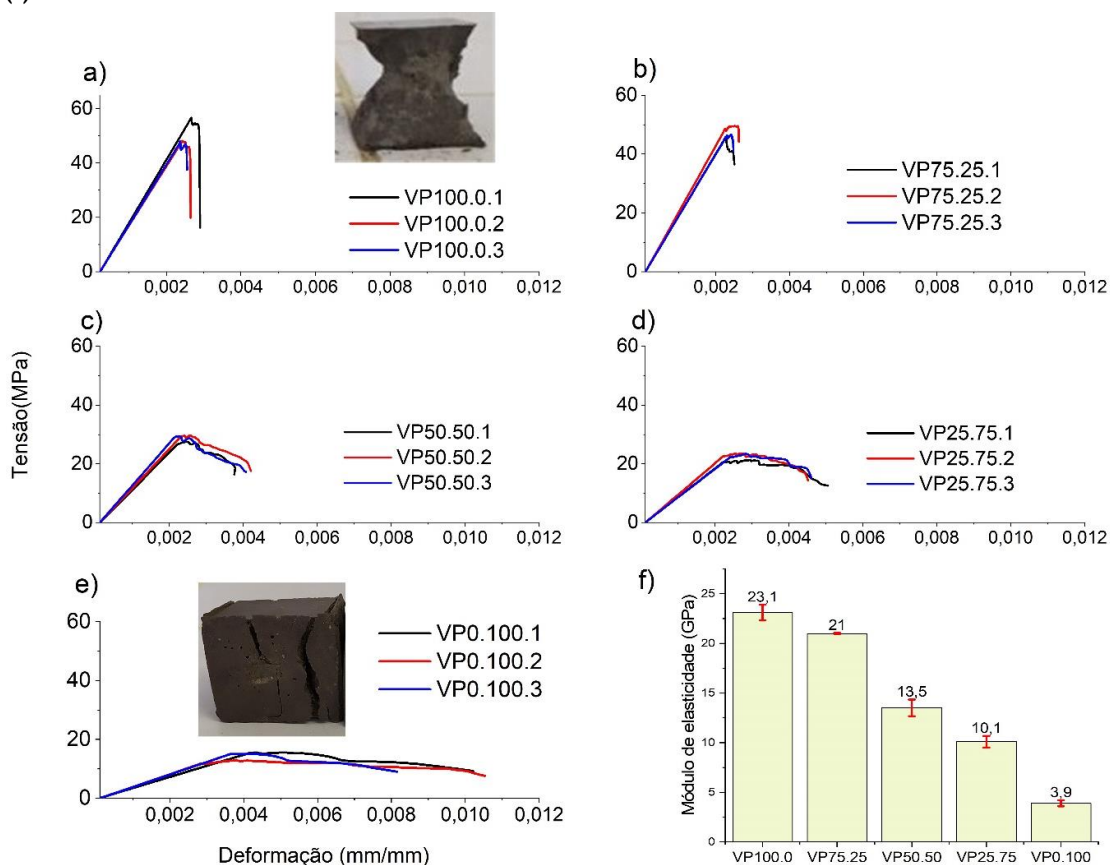


Figura 8 - Curvas tensão-deformação: (a) VP100.0; (b) VP75.25; (c) VP50.50; (d) VP25.75; (e) VP0.100; e (f) módulo de elasticidade



## Caracterização química e microestrutural

### Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os produtos gerados pela ativação alcalina são responsáveis pela consolidação das características cimentícias do material. Além disso, têm influência direta nas propriedades macroestruturais. Os espectros de absorção de radiação infravermelho-FTIR são importantes indicativos da formação de gel de aluminossilicato, principal produto da reação. Portanto, a análise foi realizada nas matérias-primas (Figura 9) e nas pastas álcali-ativadas (Figura 10).

Conforme as Figuras 9a e 9b, as bandas principais da cinza volante e da cinza pesada estão posicionadas em 1.039,6  $\text{cm}^{-1}$  e 1.083,9  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Essas bandas estão associadas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-T (T= Si ou Al), que geralmente ocorrem entre 900  $\text{cm}^{-1}$  e 1.100  $\text{cm}^{-1}$  nessas matérias-primas, que contêm silício e alumínio (ABDALQADER; JIN; AL-TABBAA, 2016). Na Figura 10 é possível visualizar os espectros FTIR das amostras álcali-ativadas.

Figura 9 - Espectros de absorção de radiação infravermelho (FTIR): (a) cinza volante; e (b) cinza pesada

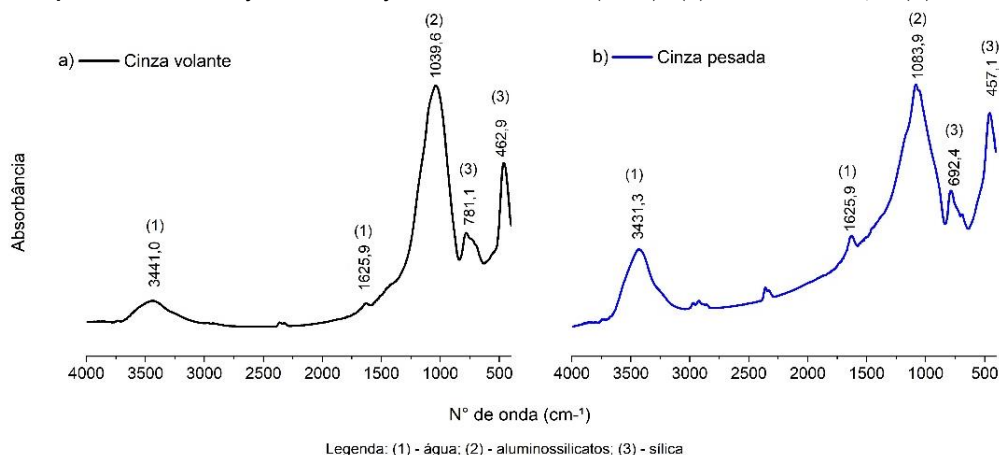
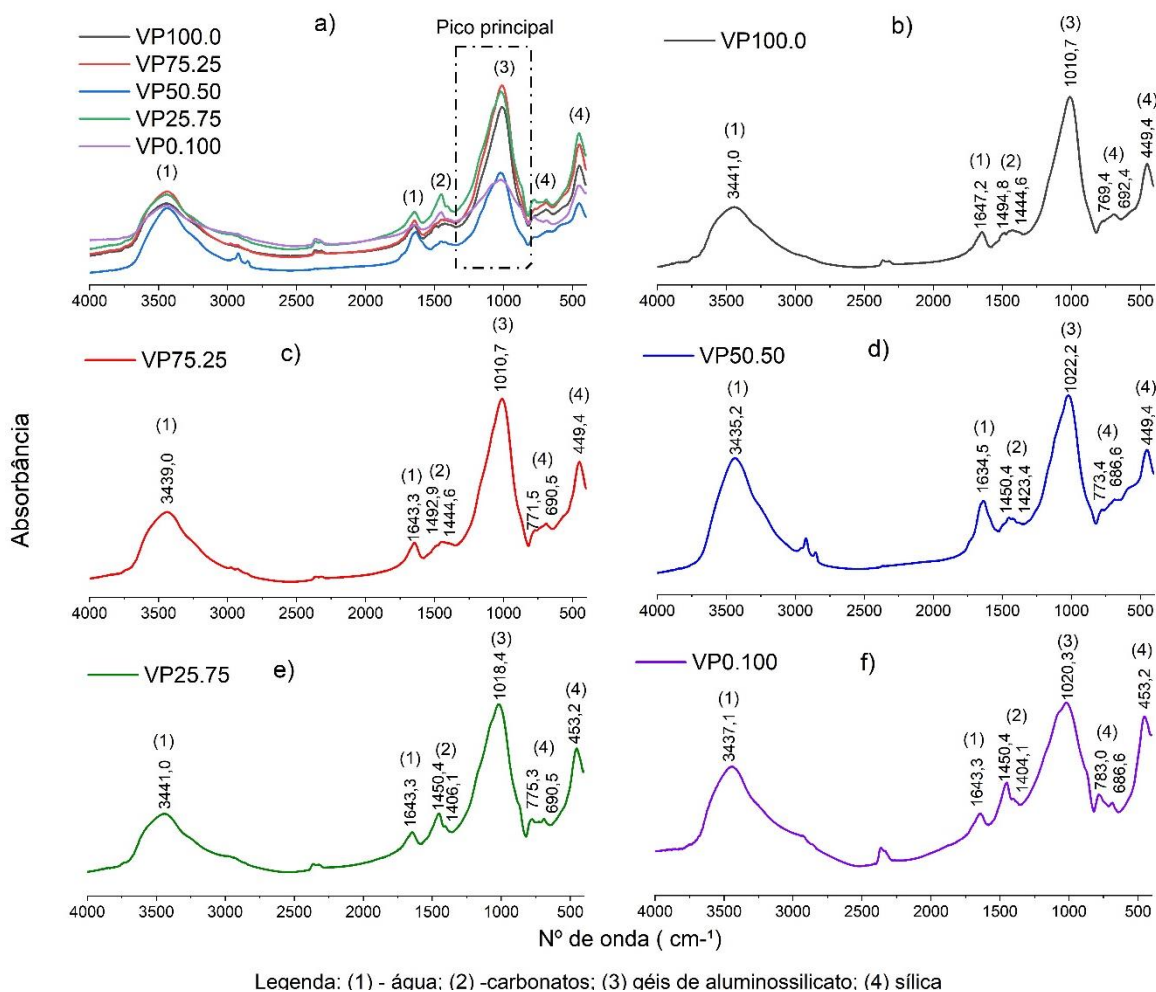


Figura 10 - Espectros de absorção de radiação infravermelho (FTIR): (a) todas as amostras; (b) VP100.0; (c) VP75.25; (d) VP50.50; (e) VP25.75; e (f) VP0.100



A Figura 10a sinaliza a banda principal dos espectros. Esse pico varia entre  $1.010\text{ cm}^{-1}$  e  $1.022\text{ cm}^{-1}$  e está associado às ligações Si-O-T (T=Si ou Al) presentes no gel N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado).

O deslocamento do número de onda do Si-O-Si que se estende para a direita (para um número de onda inferior) é indicativo da quebra das ligações Si-O e da formação de novas ligações Si no processo de formação de produtos da álcali-ativação (KALAW *et al.*, 2016). Isso pode ser comparado com os números de onda da banda principal das matérias-primas visualizados nas Figuras 9a e 9b. Destarte, as pastas com maiores teores de cinza volante apresentam número de onda menor, indicando maior formação de gel de aluminossilicato. Esse comportamento também foi observado por Santa *et al.* (2018) em misturas de cinza pesada e metacaulim.

Os picos em torno de  $769,4\text{ cm}^{-1}$  a  $783,0\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à ligação Si-O-Si da sílica (MUCSI *et al.*, 2015; FANG; ZANG, 2020; NG *et al.*, 2018), enquanto os picos em torno de  $449,4\text{ cm}^{-1}$  e  $453,2\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações nas ligações de Si-O em tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (LECOMTE *et al.*, 2006), portanto relacionados à presença de sílica cristalina. A presença de carbonatação nas amostras é indicada pela banda em torno de  $1.423,4\text{ cm}^{-1}$  a  $1494,8\text{ cm}^{-1}$ , que é relacionada à vibração da ligação C-O dos carbonatos (LEE; LEE, 2015). É comum em materiais álcali-ativados a formação de sais alcalinos, tipicamente carbonatos de sódio, ocorrendo principalmente na superfície em contato com ácido carbônico atmosférico (LONGHI *et al.*, 2019; ROBAYO-SALAZAR; RIVERA; GUTIÉRREZ, 2017). As bandas entre  $3.435,2$  e  $3.441,0\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1.634,5$  e  $1.647,2\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações no grupo O-H da água molecular e estrutural das amostras (LEE, LEE, 2015).

### Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial estão na Figura 11. Os picos endotérmicos das curvas DSC que aparecem próximos a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  correspondem à evaporação da água livre. Além disso, os picos endotérmicos em  $138,1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $178\text{ }^\circ\text{C}$  e  $182\text{ }^\circ\text{C}$  são relativos à perda de água ligada ao produto de reação resultante da álcali-ativação (KHAN *et al.*, 2016). Indiretamente, a perda de água ligada aos géis dá uma estimativa da presença de produto da reação (NATH *et al.*, 2016). Tais moléculas podem ser intercrystalinas ou interagir com a rede de cristais que formam os géis de aluminossilicato (NERGIS *et al.*, 2020).

Os picos registrados em  $771,7\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $778\text{ }^\circ\text{C}$  e  $798,9\text{ }^\circ\text{C}$  são encontrados nas amostras VP75.25, VP50.50 e VP25.75 respectivamente. Esses podem ser atribuídos à decomposição de carbonatos, resultado da carbonatação atmosférica durante a cura dos corpos de prova (NG *et al.*, 2018). Esse fato corrobora com os resultados de FTIR dessas amostras (Figura 10). Por fim, os picos em  $330,4\text{ }^\circ\text{C}$  e  $385,7\text{ }^\circ\text{C}$  nas misturas VP100.0 e VP25.75 podem estar relacionados à transição dos óxidos de ferro da fase amorfa FeO (goethita) na fase cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). A reação de transformação dos compostos de Fe geralmente ocorre em torno de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , no entanto ela pode ser movida para temperaturas mais altas devido à presença de sílica e alumínio (NERGIS *et al.*, 2020).

As pastas VP100.0 (Figura 11a) e VP75.25 (Figura 11b) tiveram perda de massa em torno de 10%, enquanto as pastas VP50.50 e VP25.75 registraram perda de 11,48% e 9,11% respectivamente. Portanto, a diferença de perda de massa entre as amostras, até aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , está em torno de 1,5%, valor pouco significativo. Ressalta-se que não foi possível gerar os gráficos da amostra VP0.100. A análise foi interrompida em torno de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , devido à interação da amostra com o material do porta-amostras (alumina).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) revelam a morfologia e a composição química superficial dos produtos resultantes da álcali-ativação respectivamente. Na Figura 12 são vistas as micrografias das pastas VP100.0, VP75.25 e VP50.50, enquanto na Figura 13 são apresentadas as micrografias das pastas VP25.75 e VP0.100.

As áreas circuladas nas Figuras 12a, 12c e 12d são ampliadas nas Figuras 12b, 12d e 12f respectivamente. É possível visualizar que a maioria das partículas de cinza volante são totalmente reagidas ou parcialmente reagidas. Na Figura 12b uma partícula esférica, que é o formato original das partículas de cinza volante, apresenta-se parcialmente reagida. Nota-se a presença em sua superfície de plaquetas hexagonais, típicas do gel de aluminossilicato. Ao lado, também é possível visualizar os produtos de reação interconectados e com a presença de vazios entre eles. Esse aspecto observado faz parte do desenvolvimento da microestrutura, que ocorre em função do tempo. Nesse processo, ocorre a modificação da morfologia das partículas de cinza e a densificação da matriz, isto é, forma-se uma rede conectada de géis gerados nas superfícies das partículas (PULIGILLA; MONDAL, 2013).

Figura 11 - Análises térmicas: (a) VP100.0; (b) VP75.25; (c) VP50.50; e (d) VP25.75

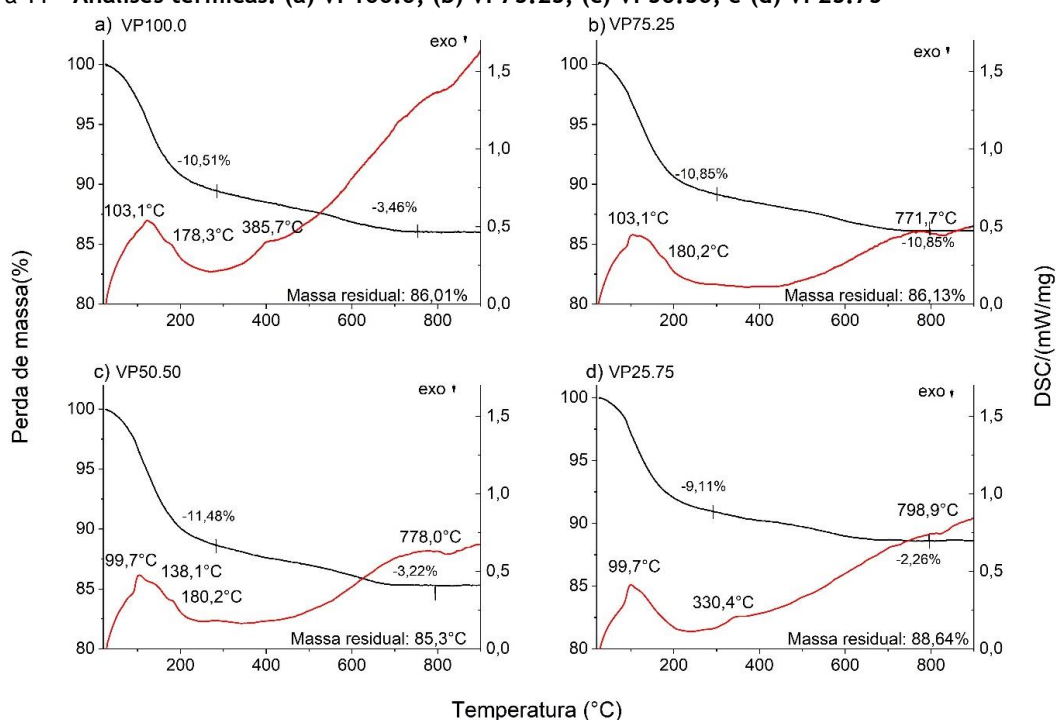
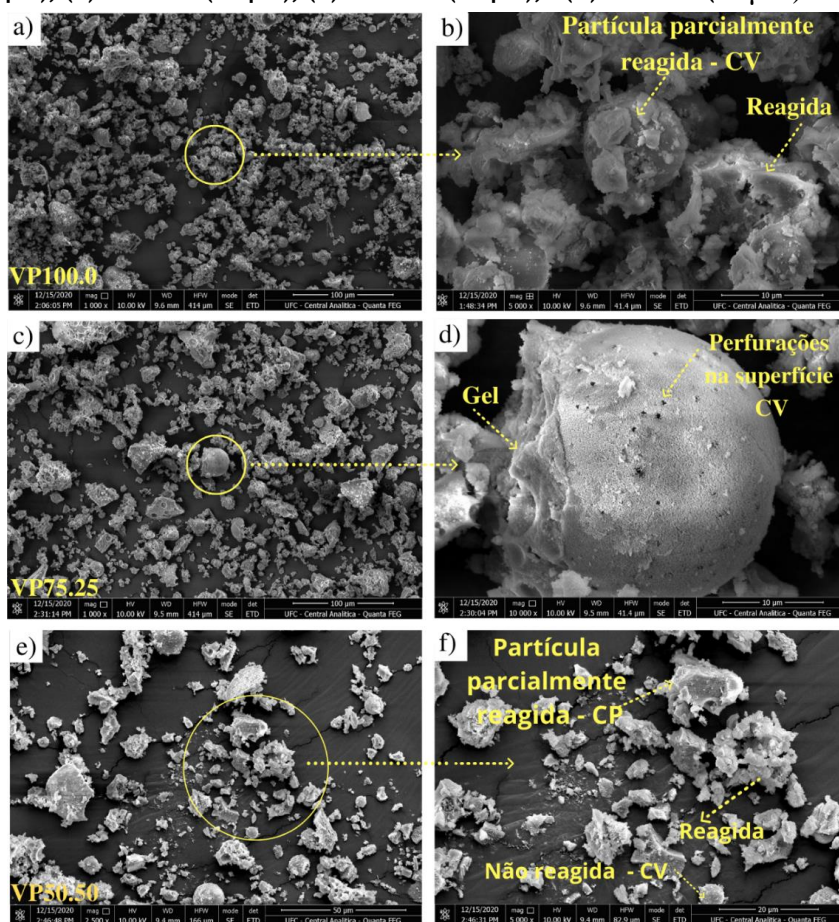


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) VP100.0 (100  $\mu$ m); (b) VP100.0 (10  $\mu$ m); (c) VP75.25 (100  $\mu$ m); (d) VP75.25 (10  $\mu$ m); (e) VP50.50 (50  $\mu$ m); e (f) VP50.50 (20  $\mu$ m)





Na Figura 12c é exibida a microscopia da amostra VP75.25, onde está circulada uma partícula esférica de cinza volante parcialmente reagida, que é ampliada na Figura 12d. Assim, é possível visualizar pequenas perfurações devido ao ataque da solução alcalina na superfície. Isso ocorre devido à dissolução de átomos de Si e Al, que posteriormente formam o gel amorfo ou semicristalino (SOMNA *et al.*, 2011). Ainda na Figura 12d, esse gel é visualizado como placas irregulares em parte da superfície da partícula. Isso está de acordo com Fang e Kayalli (2013), que afirmam que os produtos da reação química precipitam nas superfícies das partículas individuais de cinzas volantes e que, em seguida, ocorre uma formação reticular, conectada por plaquetas, com a existência de cavidades entre elas. Assim se forma a microestrutura do material.

Por fim, a amostra VP50.50, vista nas Figuras 12e e 12f, apresenta partículas não reagidas e parcialmente reagidas de cinza pesada e de volante, assim como aglomerados de produtos de reação. Em seguida, na Figura 13, são exibidas as microscopias das amostras VP25.75 e VP0.100.

Em ambas as amostras, são vistos grãos de formatos irregulares e angulosos pertencentes à cinza pesada. Na Figura 13d é destacada uma partícula de cinza pesada da amostra VP0.100, sendo possível notar em sua superfície pequenas formações de produtos de reação, contudo a partícula mantém o formato original, indicando baixa reatividade desse precursor. Esse comportamento também foi verificado no trabalho de Chindaprasirt *et al.* (2009), que observaram menor reatividade das partículas de cinza pesada, comparada à de cinza volante. Além disso, também observaram irregularidades e porosidade nelas, que impactam na resistência mecânica do material álcali-ativado.

A maior reatividade da cinza volante era esperada. Como visto na Tabela 1, as partículas de cinza volante possuem dimensões muito inferiores às da cinza pesada. Desse modo, evidencia-se a influência da finura das partículas do precursor na álcali-ativação, como é defendido por diversos autores (KHAN *et al.*, 2016; SOMNA *et al.*, 2011). Além disso, a maior quantidade de fase amorfa na composição química da cinza volante é apontada como fator primordial para a ocorrência da reação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): a) VP25.75 (100  $\mu\text{m}$ ); b) VP25.75 (10  $\mu\text{m}$ ); c) VP0.100 (100  $\mu\text{m}$ ); d) VP0.100 (20  $\mu\text{m}$ )

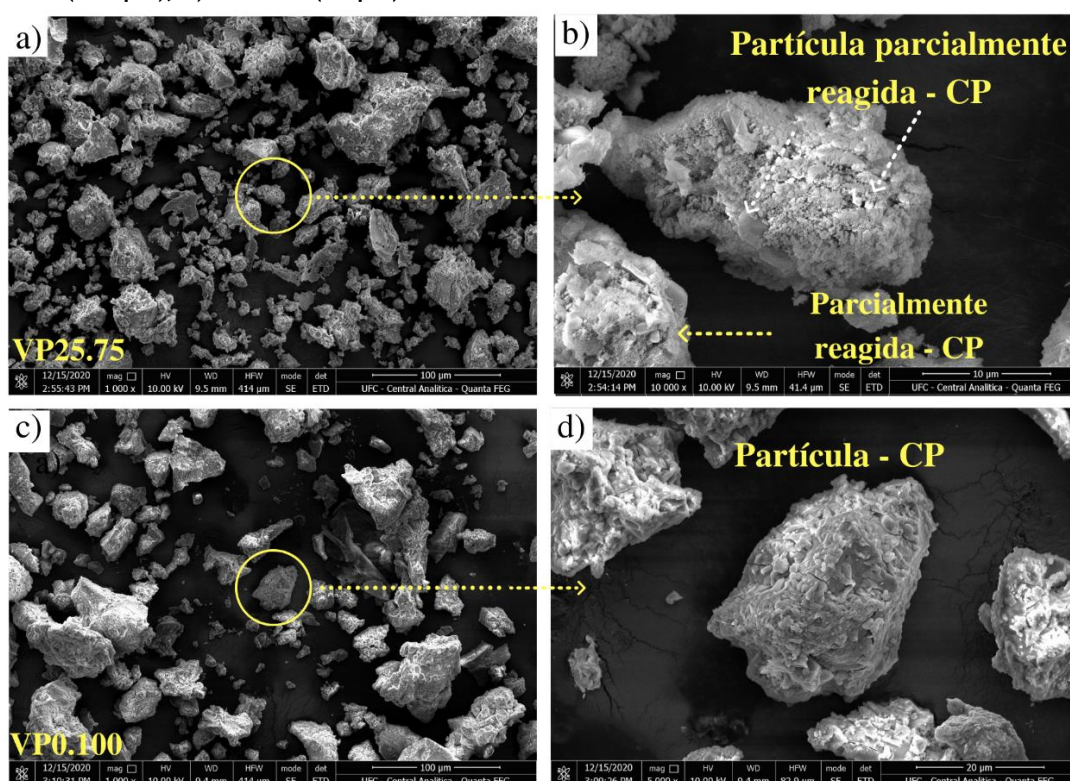
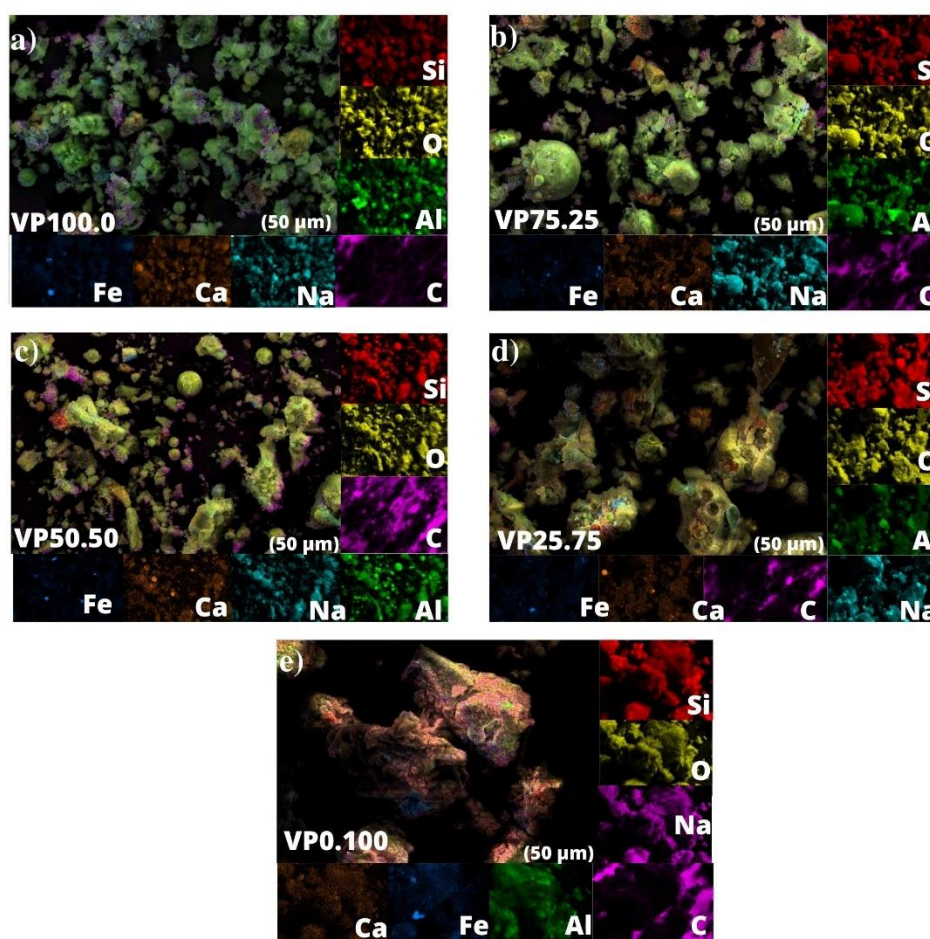




Figura 14 - Mapa de distribuição de elementos químicos: (a) VP100.0; (b) VP75.25; (c) VP50.50; (d) VP25.75; e (e) VP0.100



De modo geral, as microestruturas das pastas álcali-ativadas são heterogêneas, consistindo de gel e partículas de cinza volante, assim como de cinza pesada, não reagidas ou parcialmente reagidas. As partículas não reagidas aumentam com o acréscimo de cinza pesada devido a sua menor reatividade. Na Figura 14 são visualizados os mapas de distribuição dos elementos químicos, em pontos específicos de cada amostra, obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Por meio do mapa de distribuição elemental é possível verificar nas pastas VP100.0 e VP75.25 a predominância dos elementos Si, O, Al, C e Na. Isso é perceptível pela maior intensidade da cor, destacada nas imagens laterais (Figuras 14a e 14b), diferentemente dos elementos Ca e Fe, que têm coloração menos intensa, portanto se apresentam em menor quantidade no local analisado.

Nas amostras VP50.50, VP25.75 e VP0.100 são destacados os elementos Si, O, Na e C, enquanto os elementos Al, Fe e Ca são menos destacados (Figuras 14c, 14d e 14e). Vale salientar que a análise foi realizada em uma imagem, portanto se trata de uma avaliação qualitativa com limitação. O baixo conteúdo de alumínio nas amostras com maiores percentuais de cinza pesada é confirmado na Tabela 3.

A razão atômica (%)  $(M_{Na} + M_K + 2M_{Ca})/M_{Al}$  calculada em pontos específicos é usada para indicar o tipo de gel formado no processo de álcali-ativação (HUANG *et al.*, 2017; ABDOLLAHNEJAD *et al.*, 2015). Como os resultados dessa relação são valores abaixo de 10, isso confirma a formação de gel do tipo N-A-S-H.

No entanto, a relação Si/Al é mais representativa para os cimentos alcalinos com baixo teor de cálcio. Essa relação entre 1 e 3 é indicada na literatura como responsável por melhores desempenhos mecânicos (SOMNA *et al.*, 2011; WILLIAMS; HART; RIESSEN, 2011; ZHANG; AHMARI; ZHANG, 2011). Desse modo, as pastas VP100.0 e VP75.25 apresentam valores de 2,43 e 2,44 respectivamente. Esses valores estão dentro dos limites da literatura, e os resultados de resistência à compressão entre 40 MPa e 50 MPa (Figura 7a) dessas pastas também estão conforme o estimado para esses valores de Si/Al. Por outro lado, a amostra VP50.50

apresenta relação Si/Al abaixo de 3,0, no entanto a resistência à compressão obtida está na ordem de 28,8 MPa (Figura 7a). Isso reflete o maior percentual de partículas menos reativas da cinza pesada nessa amostra (50%), além do menor teor de alumínio e do maior teor de sílica, quando comparada à cinza volante. Finalmente, as pastas VP25.75 e VP0.100 apresentam relação Si/Al acima de 3,0, além de maiores teores de cinza pesada, consequentemente resistências mecânicas menores.

### Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das matérias-primas são apresentados na Figura 15, e os difratogramas das misturas álcali-ativadas estão na Figura 16.

A presença de quartzo e ferro é observada em ambas as amostras. Quartzo, mulita, magnetita são fases minerais comumente encontradas nas cinzas do carvão mineral (CRIADO *et al.*, 2007; HAQ; PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014). Na amostra de cinza volante é observado um halo amorfo entre 10° e 15° em 2 $\theta$ , no entanto essa fase não foi identificada. Em ambas as cinzas, observa-se a presença de halo amorfo entre 15° e 35°, indicando a presença de fases vítreas de aluminossilicato. Na Figura 16 é possível observar que os padrões de difração sofreram algumas alterações quando comparado aos padrões das matérias-primas (Figuras 15a e 15b). Primeiro, destaca-se uma sutil mudança na posição do halo amorfo, que inicialmente estava entre 15° e 35° em 2 $\theta$  na matéria-prima. E agora, nas pastas álcali-ativadas, o halo ocorre entre 20° e 40° em 2 $\theta$ . Essa elevação dos valores angulares do halo amorfo indica a formação de gel de aluminossilicato alcalino (CRIADO *et al.*, 2007; SUN; VOLLPRACHT, 2018).

As fases cristalinas identificadas nas amostras após álcali-ativação foram o quartzo (SiO<sub>2</sub>) e a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os componentes amorfos de determinado material produzem os padrões amplos (halo), diminuindo as intensidades de pico derivados dos componentes cristalinos, pela diminuição da quantidade dos componentes cristalinos (FONT *et al.*, 2010). Esse efeito pode ser observado, tanto nos padrões de difração da cinza volante (Figura 15a), como nos espectros das pastas álcali-ativadas, devido à matriz vítrea Al-Si e aos géis de aluminossilicatos respectivamente. Por outro lado, é observada maior intensidade dos picos de quartzo da cinza pesada (Figura 15b); portanto, nas pastas com mais cinza pesada VP25.75 (Figura 16d) e VP0.100 (Figura 16e) esses picos se apresentaram mais intensos. Desse modo, esse fenômeno possibilita somente a identificação qualitativa das fases predominantes.

Tabela 3 - Composição química superficial obtida por espectroscopia de energia dispersiva -EDS e as principais relações atômicas

| Pastas  | Si (%) | Al (%) | C (%) | O (%) | Na <sup>(</sup> %) | Ca (%) | Fe (%) | K (%) | Si/Al | $MNa + Mk + 2Ml$ |
|---------|--------|--------|-------|-------|--------------------|--------|--------|-------|-------|------------------|
|         |        |        |       |       |                    |        |        |       |       | MAI              |
| VP100.0 | 15,3   | 6,3    | 24,8  | 42,0  | 5,6                | 1,3    | 2,3    | 0,9   | 2,43  | 1,4              |
| VP75.25 | 13,7   | 5,6    | 28,3  | 42,1  | 5,5                | 1,1    | 2,0    | 0,7   | 2,44  | 1,5              |
| VP50.50 | 11,5   | 4,9    | 33,4  | 41,2  | 5,3                | 0,9    | 1,9    | 0,6   | 2,34  | 1,6              |
| VP75.25 | 18,2   | 5,7    | 17,9  | 44,1  | 9,3                | 1,1    | 2,5    | 0,8   | 3,20  | 2,1              |
| VP0.100 | 13,0   | 3,2    | 28,4  | 42,0  | 9,6                | 0,6    | 2,4    | 0,5   | 4,06  | 3,5              |

Figura 15 - Difratogramas das matérias-primas: (a) cinza volante; e (b) cinza pesada

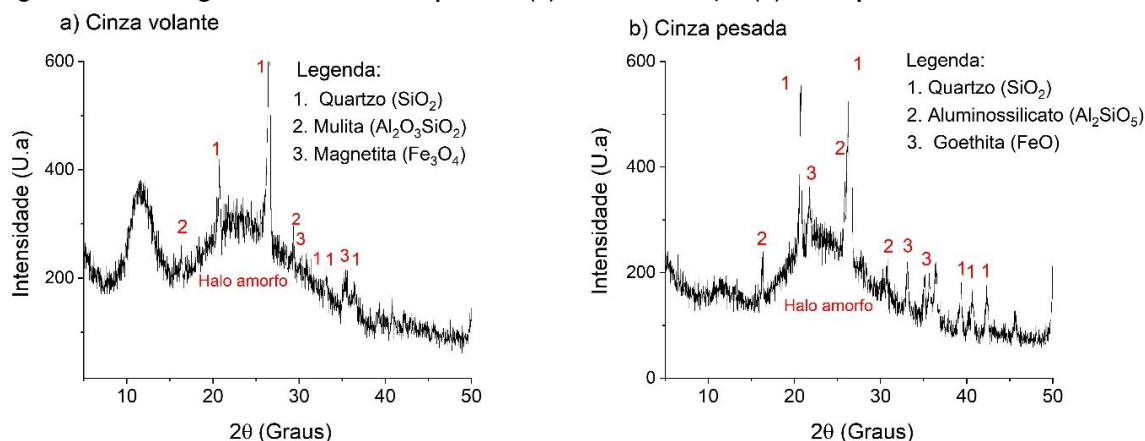
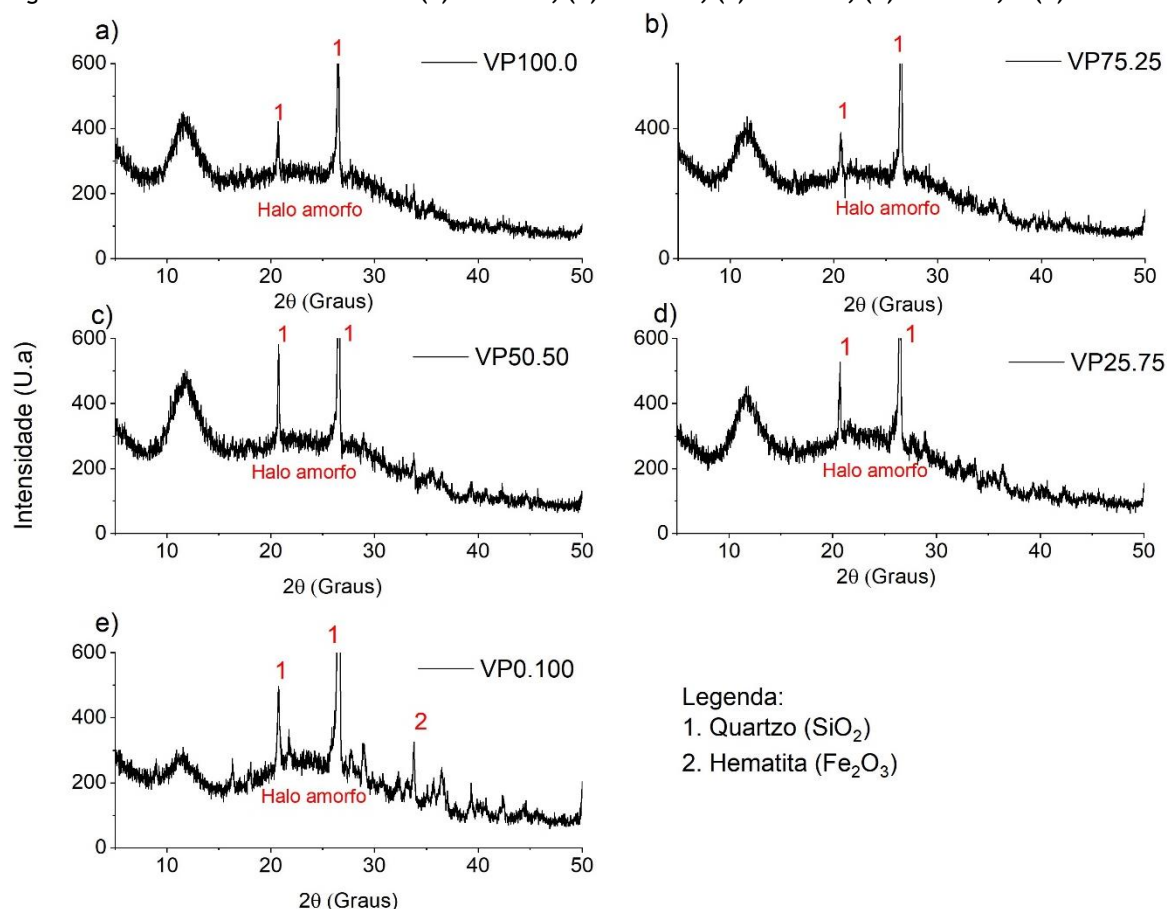


Figura 16 - Difratomogramas de raios X: (a) VP100.0; (b) VP75.25; (c) VP50.50; (d) VP25.75; e (e) VP0.100



## Conclusão

Pastas cimentícias álcali-ativadas produzidas da mistura de cinza volante e de cinza pesada foram avaliadas quanto ao comportamento no estado fresco e ao comportamento mecânico, incluindo as curvas tensão-deformação. Além disso, a caracterização química e microestrutural também foi realizada. As principais contribuições do presente estudo ao conhecimento atual são as seguintes:

- (d) no estado fresco, a incorporação de cinza pesada nas misturas afeta a trabalhabilidade, melhorando as características nas proporções de 75%:25% e 50%:50% (cinza volante: cinza pesada). Além disso, a cinza pesada atua como retardador do tempo de pega, visto que, à medida que se eleva o teor dessa cinza na mistura, é mais demorado o início do enrijecimento da pasta. Isso também pode estar relacionado ao menor tamanho de partícula da cinza volante, que favorece o início das reações químicas;
- (e) a resistência à compressão diminui à medida que se incrementa cinza pesada nas misturas. Entretanto, a resistência mecânica é pouco afetada com a incorporação de 25% de cinza pesada, alcançando 47,4 MPa aos 28 dias. A diminuição da resistência com teores acima de 50% de cinza pesada está relacionada com a menor formação de gel de aluminossilicato, devido à maior dimensão das partículas de cinza pesada e à maior quantidade de fases cristalinas, como indicam as análises químicas e microestruturais. Conforme visualizado nas microscopias (MEV), as partículas de cinza pesada apresentam produtos de reação apenas nas superfícies das partículas, corroborando com os resultados das análises térmicas (TGA/DSC), em que foi observada menor perda de massa, indicando menor quantidade de produtos de reação. Na espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram também observados maiores números de onda para as bandas principais, indicando menor presença de gel de aluminossilicato nas amostras com teores maiores de 50% de cinza pesada. Por fim, foi possível produzir uma pasta de cimento álcali-ativado contendo 100% de cinza pesada, cuja resistência à compressão alcançada foi 14,4 MPa, que pode ser considerado para aplicações não estruturais;

- (f) os maiores teores de cinza volante (100% e 75%) promoveram rupturas abruptas quando a mistura foi submetida à compressão axial, indicando maior fragilidade, visto nas curvas tensão-deformação. A incorporação de cinza pesada acima de 50% promove maior deformabilidade das pastas, conforme visualizado nas curvas tensão-deformação, tanto antes quanto no pós-pico;
- (g) o gel do N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado) é o principal produto de reação da álcali-ativação em todas as composições. Conforme as análises químicas e microestruturais, as pastas com maiores teores de cinza volante (100% e 75%) apresentaram maiores indicativos de partículas reagidas, consequentemente mais produtos formados, corroborando com as melhores resistências mecânicas dessas pastas; e
- (h) de modo geral, conclui-se que a utilização de cinza pesada misturada à cinza volante deve ser considerada para a produção de cimentos álcali-ativados, visto a possibilidade de valorização desse subproduto industrial, além de afetar positivamente o meio ambiente com a reinserção desse material em nova cadeia produtiva.

## Referências

ABDALQADER, A. F.; JIN, F.; AL-TABBAA, A. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 66-75, 2016.

ABDOLLAHNEJAD, Z. *et al.* Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 18-30, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C618**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. Philadelphia, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: cimento Portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16868-2**: alvenaria estrutural: execução e controle de obras. Rio de Janeiro, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7681-2**: calda de cimento para injeção: determinação do índice de fluidez e da vida útil: método de ensaio. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8522-1**: concreto endurecido: determinação dos módulos de elasticidade e de deformação: módulos estáticos à compressão. Rio de Janeiro, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

BAKRIA, A. M. M. A. *et al.* The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. **Physics Procedia**, v. 22, p. 286-291, 2011.

BOONSERM, K. *et al.* Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 7, p. 819-824, 2012.

BUMANISA, G. *et al.* Impact of reactive SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials. **Ceramics International**, n. 43, p. 5471-5477, 2017.

CHINDAPRASIRT, P. *et al.* Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 539-543, 2009.

CRIADO, M. *et al.* An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 671-679, 2007.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

FANG, G.; ZHANG, M. Multiscale micromechanical analysis of alkali-activated fly ash-slag paste. **Cement and Concrete Research**, v. 135, p. 106141, 2020.

- FANG, Y.; KAYALI, O. The fate of water in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 89-94, 2013.
- FAVIER, A. *et al.* **A sustainable future for the European cement and concrete industry technology assessment for full decarbonisation of the industry by 2050**. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2018.
- FENG, G. *et al.* Accelerated crystallization of zeolites via hydroxyl free radicals. **Science**, v. 351, n. 6278, p. 1188-1191, 2016.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes: potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, n. 18, p. 2259-2265, 2003.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, 2005.
- FONT, O. *et al.* X-ray powder diffraction-based method for the determination of the glass content and mineralogy of coal (co)-combustion fly ashes. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2971-2976, 2010.
- GÓMEZ-CASERO, M. A. *et al.* Effect of steel slag and curing temperature on the improvement in technological properties of biomass bottom ash based alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 302, 2021.
- HANJITSUWAN, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; DAMRONGWIRIYANUPAP, N. Comparative study using Portland cement and calcium carbide residue as a promoter in bottom ash geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 128-134, 2017.
- HAQ, E. U.; PADMANABHAN, S. K.; LICCIULLI, A. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2965-2971, 2014.
- HUANG, X. *et al.* Chemosphere solidification/stabilization of chromite ore processing residue using alkali-activated composite cementitious materials. **Chemosphere**, v. 168, p. 300-308, 2017.
- KALAW, M. E. *et al.* Optimizing and characterizing geopolymers from ternary blend of philippine coal fly ash, coal bottom ash and rice hull ash. **Materials**, v. 9, n. 7, 2016.
- KANTRO, D. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.
- KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729-746, 2007.
- KHAN, M. Z. N. *et al.* Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 809-820, 2016.
- KUMAR, M. L.; REVATHI, V. Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar: a feasibility study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 1-5, 2016.
- LECOMTE, I. *et al.* (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3789-3797, 2006.
- LEE, N. K.; LEE, H. K. Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 303-312, 2015.
- LINGYU, T. *et al.* Durability of geopolymers and geopolymer concretes: a review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 1-14, 2021.
- LONGHI, M. A. *et al.* Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures: a critical analysis. **Frontiers in Materials**, v. 6, n. 89, 2019.
- MOHAJERANI, A. *et al.* Recycling waste materials in geopolymer concrete. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, p. 493-515, 2019.
- MUCSI, G. *et al.* Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, p. 50-58, 2015.
- NATH, S. K. *et al.* Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 758-765, 2016.

- NERGIS, D. D. B. *et al.* XRD and TG-DTA study of new alkali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. **Materials**, v. 13, n. 2, 2020.
- NG, C. *et al.* A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. **Construction and Building Material**, v. 186, p. 550-576, 2018.
- OGAWA, Y. *et al.* Contribution of fly ash to the strength development of mortars cured at different temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122191, 2021.
- PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
- PAVITHRA, P. *et al.* A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 117-125, 2016.
- PROVIS, J. L.; VAN DAVENTER, J. S. J. **Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report**. RILEM TC 224-AAM. Springer, 2014.
- PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.
- PROVIS, J. L. *et al.* The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 7, p. 853-860, 2005.
- PUERTAS, F. *et al.* Alkali-activated fly ash/slag cements strength behaviour and hydration products. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1625-1632, 2000.
- PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 1, p. 70-80, 2013.
- ROBAYO-SALAZAR, R. A.; RIVERA, J. F.; GUTIÉRREZ, R. M. Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 130-138, 2017.
- SANTA, R. A. A.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 145-153, 2016.
- SANTA, R. A. B. *et al.* Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302-307, 2013.
- SANTA, R. A. A. B. *et al.* Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, v. 41, p. 101-111, 2018.
- SHI, C.; QU, B.; PROVIS, J. L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 227-250, 2019.
- SOMNA, K. *et al.* NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2118-2124, 2011.
- SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 110-122, 2018.
- TOPÇU, I. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 211-217, 2014.
- VAICIUKYNIENÉ, D. *et al.* Alkali activated paste and concrete based on of biomass bottom ash with phosphogypsum. **Applied Sciences**, v. 10, n. 5190, p. 2-13, 2020.
- VAN DAVENTER, J. S. J. *et al.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 3, p. 506-513, 2007.
- WAN, Q. *et al.* Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45-52, 2017.
- WANG, Y. S.; ALREFAEI, Y.; DAI, J. G. Silico-aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers: a comparative review. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 1-17, 2019.
- WILLIAMS, R. P.; HART, R. D.; RIESSEN, A. V. Quantification of the extent of reaction of metakaolin-based geopolymers using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2663-2670, 2011.



- XIE, T. *et al.* Mix design and mechanical properties of geopolymer and alkali activated concrete: review of the state-of-the-art and the development of a new unified approach. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119380, 2020.
- XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5945-5958, 2015.
- ZHANG, L.; AHMARI, S.; ZHANG, J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 9, p. 3773-3781, 2011.
- ZHANG, Z. *et al.* Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 165–177, 2018.
- ZHOU, S. *et al.* A novel non-Portland cementitious material: mechanical properties, durability and characterization. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117671, 2020.
- ZHUANG, X. Y. *et al.* Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 253-267, 2016.

**Heloína Nogueira Costa**

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

Universidade Federal do Ceará | Av. Machadinho Lima, s/n | Crateús - CE - Brasil | CEP 63700-000 | Tel.: (88)3691-9700 | E-mail: heloína@ufc.br

**Raquel Argonz**

Supervisão, Revisão e Edição do manuscrito.

Laboratório de Materiais Cerâmicos | Universidade Federal do Ceará | Av. Mister Hull, s/n | Fortaleza - CE - Brasil | CEP 60455-760 | Tel.: (85) 3366-9363 | E-mail: argonz@ufc.br

**Antônio Edurado Bezerra Cabral:**

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

Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil | Universidade Federal do Ceará | Tel.: (85) 3366-9607 | E-mail: eduardo.cabral@ufc.br

**Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira**

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

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais | Universidade Federal do Ceará | Tel.: (85) 3366-9359 | E-mail: emilio@ufc.br

**Ambiente Construído**

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

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

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

[www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido](http://www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido)

[www.scielo.br/ac](http://www.scielo.br/ac)

E-mail: [ambienteconstruido@ufrgs.br](mailto:ambienteconstruido@ufrgs.br)



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