

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

Maria Fernanda Dornelles Howes

**EXTRAÇÃO DA ÁGUA LIVRE EM CIMENTOS ÁLCALI ATIVADOS E
SEU EFEITO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO**

Santa Maria, RS
2023

Maria Fernanda Dornelles Howes

**EXTRAÇÃO DA ÁGUA LIVRE EM CIMENTOS ÁLCALI ATIVADOS E
SEU EFEITO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia Civil,
da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM, RS), como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Erich David Rodríguez Martínez

Santa Maria, RS
2023

MARIA FERNANDA DORNELLES HOWES

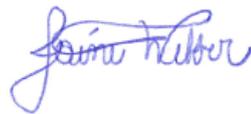
**EXTRAÇÃO DA ÁGUA LIVRE EM CIMENTOS ÁLCALI ATIVADOS E
SEU EFEITO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia Civil,
da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM, RS), como requisito parcial para
obtenção do grau de **Engenheira Civil**.

Aprovada em 08 de fevereiro de 2023.



Erich David Rodríguez Martínez
(Presidente/Orientador)



Jaine Webber, Dra (Instituto Hercílio Randon)



Paulo Ricardo de Matos, Dr (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

O primeiro e mais importante agradecimento é aos meus pais, Flávia e Guilherme. Agradeço muito por todo apoio que tive e tenho nesses 23 anos, em todos os âmbitos da minha vida. O suporte que tive e tenho de vocês, incentivos, puxões de orelha, me mantiveram sempre com a certeza de que independente das escolhas ou caminhos que tomasse na minha vida, minha força e suporte viriam de vocês. Minha motivação e persistência para tudo que faço vem do incentivo de vocês, que me fazem acreditar no meu potencial de conquistar tudo que sonho.

Agradeço ao meu irmão, João Gabriel, meu IC em treinamento que me ajudou em tantos momentos. Mas principalmente sou grata por ter o melhor parceiro de vida que poderia ter. Você já me ensinou tanto sobre a vida, sobre parceria e principalmente sobre compartilhar momentos, dividir medos e angústias. Obrigada por me permitir ser teu ponto de apoio em tantos momentos, é uma honra poder participar de todas as etapas da tua vida. Tu me ensinas a ser uma pessoa melhor todos os dias.

Os amigos são a família que escolhemos para ter na nossa vida, e tenho a certeza que escolhi os melhores amigos possíveis para esta caminhada. Aos Amigos Siameses (Canes, Duda, Leo, Laura, Felipe, Lucas e Gabriela) obrigada pela parceria, nos mates, aulas, provas e trabalhos, fofocas e rolês. O apoio de vocês fez dessa etapa uma das mais marcantes da minha vida, e mais leve do que seria sozinha.

Um especial agradecimento ao meu trio (Duda e Canes), desde o início da graduação até o momento em que decidimos nos formar juntos. Obrigada pelo apoio de vocês, não apenas na graduação, mas por nos momentos em que mais me senti ansiosa e desanimada nessa trajetória, vocês estiveram ali me mostrando que juntos passaríamos por cada etapa, e passamos.

Ao Daniel, obrigada pela parceria, apoio, suporte, incentivo e muito amor pelos últimos 4 anos. Sem você e sem teu apoio minha graduação e minha vida não seriam metade do que foram nesses 4 anos. Se concluo esta etapa hoje saiba que você é uma parte essencial disso. Obrigada por tudo que fez e faz por mim, sempre.

Duda, sou muito grata por te ter na minha vida. Minha parceira de 6 anos, dos surtos até os momentos de maiores conquistas na graduação, como este. Teu apoio e teu exemplo de dedicação me inspiram.

À Base Jr., o lugar que mais amadureci como pessoa, agradeço demais por todas as experiências que tive, pelas pessoas que ali conheci e pelas amizades que se seguiram. Em especial à minha diretoria. Marcela, você é uma amiga e mulher incrível, você me inspira, obrigada por todo colo e suporte sempre. Luciano, obrigada pelos momentos de suporte e pelo exemplo de dedicação. Daniel, tu és um exemplo de pessoa e liderança, minha admiração por ti é enorme.

Ao grupo GEMASC, o qual tive o prazer de compartilhar os últimos 4 anos da minha graduação. Obrigada ao professor Erich, pela paciência, ensinamentos técnicos e principalmente de vida. Mais que um orientador, obrigada pela tua amizade, apoio em todas as escolhas que fiz nesse período, e principalmente por acreditar em mim e no meu trabalho. Você é uma das pessoas que me manteve firme quando achei que não tinha capacidade. Muito obrigada por tudo. Ao professor Paulo, obrigada por aceitar ser parte desta banca, por todo auxílio e disposição em ajudar, todos os momentos. Você é para mim um exemplo de pesquisador.

Aos colegas e amigos do GEMASC, sem vocês todo trabalho desenvolvido, não apenas nesse TCC, mas nos últimos quatro anos, não seria possível. É a união desse grupo, identidade e a vontade de vocês que faz a pesquisa andar. Tenho muito orgulho de dizer que faço parte deste grupo.

Agradeço ao CNPq, pelo fomento à ciência e pelos anos os quais fui bolsista, à FATEC pelo financiamento de diversos materiais e equipamentos necessário ao desenvolvimento das pesquisas e a todos os outros professores da graduação, sem distinção, pelos ensinamentos. Enorme gratidão à Universidade Federal de Santa Maria, pela possibilidade de realizar uma graduação gratuita, com tantas oportunidades que me formaram para exercer a profissão que sonhei.

Nesta última etapa, obrigada ao grupo do IHR pela oportunidade sem igual de trabalhar com vocês. Ter a oportunidade de desenvolver pesquisa em um ambiente como este é inexplicável. Obrigada Jaíne, pelo exemplo de liderança, por todos os ensinamentos, pelo apoio, por acreditar no nosso trabalho e aceitar ser parte da banca deste trabalho. Agradeço a cada integrante do grupo IHR, CTR e Fras-le com quem tive o prazer de trabalhar, aprender e dividir momentos de integração. Por fim, obrigada aos amigos que fiz em Caxias do Sul. Vocês tornaram essa caminhada mais leve e cheia de momentos incríveis.

Concentrate all your thoughts upon the work in hand.

The Sun's rays do not burn until brought to a focus.

Alexander Graham Bell

RESUMO

EXTRAÇÃO DA ÁGUA LIVRE EM CIMENTOS ÁLCALI ATIVADOS E SEU EFEITO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

AUTORA: Maria Fernanda Dornelles Howes

ORIENTADOR: Erich David Rodríguez Martínez

Os ligantes álcali ativados (LAAs) são uma alternativa sustentável ao cimento Portland tradicional (CP). São materiais de menor impacto ambiental, sem a presença de clínquer, produzidos a partir da ativação alcalina de uma fonte precursora sólida de aluminossilicatos amorfos. O material, se produzido com as condições de síntese otimizadas, pode apresentar desempenho similar ou inclusive superior aos materiais convencionais de CP. Entretanto, existem barreiras para a aplicação efetiva em larga escala. O tratamento térmico de secagem, com objetivo de retirada da água livre na microestrutura dos LAAs, apresenta-se como uma alternativa promissora na melhoria no desempenho frente a aplicações que requerem estabilidade térmica e/ou refratariedade. Nos anos recentes, diversos trabalhos avaliaram a aplicação de um pré-tratamento de secagem com o objetivo de reduzir e/ou evitar o crescimento de fissuras, bem como obter maior controle dimensional. Após a etapa de secagem, os corpos de prova são expostos a temperaturas elevadas (>500 °C). A presença de água livre na microestrutura dos LAAs gera efeitos negativos no seu desempenho frente a temperaturas elevadas, como consequência da formação de fissuras pelas tensões derivadas da evaporação e saída da água. Entretanto, se faz necessária uma análise para identificar as melhores condições para a extração da água dos geopolímeros e LAAs. Desta forma, este trabalho teve por objetivo o estudo do efeito da retirada de água livre para LAAs com diferentes precursores: cinza volante, escória e metacaulim. Os LAAs foram moldados e submetidos a três tratamentos térmicos, pelo período de 48 h: 25, 60 e 150 °C. Foi avaliado o efeito do tratamento empregado na resistência à compressão, com foco na estabilidade e confiabilidade dos resultados pela distribuição de Weibull, bem como a validação da extração da água quantificada a partir de análises termogravimétricas (TG). Os resultados obtidos demonstraram que para o tratamento de 60 °C, nos três materiais, a retirada da água não foi efetiva, existindo ainda a água livre e interferindo na variabilidade dos resultados de resistência à compressão. Como consequência, nesta temperatura (60 °C), a confiabilidade dos resultados obtidos a partir da análise de Weibull se mostrou baixa. Valores elevados para o módulo de Weibull comprovaram que após o tratamento a 150 °C os resultados de resistência à compressão foram menos dispersos. Para este último, as análises de TG demonstraram que a retirada de água foi mais efetiva, tornando o material mecanicamente mais estável para posteriores tratamentos a elevadas temperaturas.

Palavras-chave: Álcali ativado, geopolímero, secagem, resistência à compressão.

ABSTRACT

EXTRACTION OF FREE WATER IN ALKALI ACTIVATED CEMENTS AND ITS EFFECT ON COMPRESSION STRENGTH

AUTHOR: Maria Fernanda Dornelles Howes

ADVISOR: Erich David Rodríguez Martínez

Alkali Activated Binders (AAB) are sustainable alternative binders to ordinary Portland cement (OPC). They are binders with less environmental impact, clinker free, produced from the alkaline activation of an amorphous aluminosilicate source. Under adjusted synthesis conditions, these materials present similar, or even superior, performance than OPC materials. However, there are barriers to the effective application of these materials on large scale. The drying thermal treatment, with the objective of removing free water from AAB, presents itself as a promising alternative on performance improvement, compared to special applications that require thermal stability and refractoriness. Several works in recent years have evaluated the application of a drying pretreatment, aiming to reduce the growth of cracks and shrinkage. After that, the geopolymers are exposed to high temperatures ($>500^{\circ}\text{C}$). The presence of free water in the microstructure of the AABs generates negative effects on its performance under high temperatures, as consequence of cracks caused by stress derivated from water evaporation. However, there is needed analysis to identify the best condition to the water extraction from the matrices. Thus, this work aimed to investigate the effect of free water removal, for AABs with different precursors: fly ash, slag and metakaolin. The matrices were molded and submitted to three different thermal treatments, for a period of 48 hours: 25, 60, and 150 $^{\circ}\text{C}$. The effect of the applied treatment on the compressive strength was evaluated, focusing on stability and reliability of the results by Weibull distribution, as well as the validation of the quantified water removal, based on thermogravimetric analysis (TG). The results demonstrated that on the 60 $^{\circ}\text{C}$ treatment, for all three materials, the removal of free water was not effective to free water removal. At this temperature, the stability on Weibull analysis results was low, with water still existing in the material and interfering on the results variability. High values for Weibull modulus proved that after 150 $^{\circ}\text{C}$ treatment the results were less dispersed. For that last test, the TG analyzes demonstrated that the removal of water was more effective, making the material more mechanically stable.

Keywords: Alkali activated, geopolymer, drying, compressive strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação dos ligantes álcali ativados, cimentícios e geopolímeros de acordo com os elementos químicos consituíntes	20
Figura 2.2 - Processo de álcali ativação descrita pelo modelo de Glukhovky	26
Figura 2.3 - Processo de álcali ativação.....	28
Figura 2.4 - Curva de dilatométrica experimental enfatizando a correlação da saída de água com eventos de retração para um LAA.	30
Figura 3.1 - Difratoograma da cinza volante.....	36
Figura 3.2 – Difratoograma da escória granulada de alto forno	38
Figura 3.3 – Difratoograma do metacaulim	40
Figura 3.4 – Configurações de tratamentos térmicos adotados	43
Figura 4.1 - Variação dimensional para os diferentes precursores e tratamentos térmicos.....	48
Figura 4.2 - Variação mássica para os diferentes precursores e tratamentos térmicos	48
Figura 4.3 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em cinza volante (CV).....	51
Figura 4.4 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em escória (EGAF)	51
Figura 4.5 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em metacaulim (MK).....	52
Figura 4.6 – Análises termogravimétricas para os LAA de A. Cinza volante, B. Escória e C. Metacaulim	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Diâmetros característicos da cinza volante	35
Tabela 3.2 - Composição química da cinza volante	35
Tabela 3.3 – Diâmetros característicos da escória granulada de alto forno	36
Tabela 3.4 – Composição química da escória granulada de alto forno	37
Tabela 3.5 – Diâmetros característicos do metacaulim	38
Tabela 3.6 – Composição química do metacaulim	39
Tabela 3.7 – Composição em massa do silicato de sódio	40
Tabela 3.8 – Definições da composição das matrizes álcali ativadas avaliadas	41
Tabela 4.1 – Resultados de variação dimensional e mássica obtidos para os diferentes precursores e tratamentos térmicos	47
Tabela 4.2 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à compressão e análise de Weibull para as amostras produzidas com diferentes precursores e submetidas a diferentes tratamentos térmicos	49
Tabela 4.3 – Perda de massa dos ligantes relacionados a evaporação de água livre	56

LISTA DE SIGLAS

% M₂O	Concentração de ativação (M=Na, para ativação com sódio; M=K, para ativação com potássio)
a/l	Relação água/ligante, onde água corresponde a água livre mais a água contida nas soluções do silicato. Ligante corresponde ao precursor de aluminossilicato e a fração anidra do ativador alcalino.
CV	Cinza volante
EGAF	Escória granulada de alto forno
MK	Metacaulim
Ms	Módulo de solução, representado pela relação molar SiO ₂ /M ₂ O onde M: Na ou K.
m	Módulo de Weibull
σ_m	Resistência média
σ₀	Resistência característica
S	SiO ₂
H	H ₂ O
N	Na ₂ O
K	K ₂ O
A	Al ₂ O ₃
C	CaO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	LIGANTES ÁLCALI ATIVADOS (LAAS).....	19
2.1.1	Precursores	21
2.1.1.1	Cinza volante (CV)	21
2.1.1.2	Escória granulada de alto forno (EGAF).....	22
2.1.1.3	Metacaulim (MK)	23
2.1.2	Ativadores.....	24
2.1.3	Processo da ativação alcalina.....	25
2.1.3.1	Modelo de Glukhovsky	25
2.1.3.2	Modelo atualizado	27
2.1.3.3	Presença do cálcio (Ca)	28
2.1.4	Condições de síntese dos ligantes álcali ativados	29
2.2	PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO	30
2.2.1	Água presente na estrutura dos LAAs	30
2.2.2	O fenômeno da retração	31
2.2.2.1	Retração dos materiais álcali ativados	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS.....	34
3.1.1	Precursores	34
3.1.1.1	Cinza volante (CV)	34

3.1.1.2	Escória granulada de alto forno (EGAF).....	36
3.1.1.3	Metacaulim (MK)	38
3.1.2	Ativador	40
3.2	SISTEMAS AVALIADOS	41
3.3	PROCEDIMENTO DE EXECUÇÃO.....	42
3.4	TRATAMENTO TÉRMICO	42
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	44
3.5.1	Estabilidade dimensional das peças	44
3.5.2	Perda de massa	44
3.5.3	Resistência à compressão axial.....	44
3.5.3.1	Distribuição de Weibull	44
3.5.3.1.1	Metodologia de cálculo da Distribuição de Weibull.....	45
3.5.4	Análise de termogravimetria (ATG)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	VARIAÇÃO DIMENSIONAL E MÁSSICA.....	47
4.2	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	49
4.2.1	Distribuição de Weibull	50
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	54
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

A produção do cimento Portland (CP) envolve a extração e o processamento de matérias-primas como o calcário e a argila. Dois aspectos da sua produção resultam na emissão de dióxido de carbono (CO_2): o primeiro é a reação química envolvida na produção do clínquer, onde há a decomposição do calcário e a respectiva liberação de CO_2 ; o segundo é a elevada demanda de energia para atingir temperaturas próximas de $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ num forno rotativo. Assim, as emissões da indústria de cimento podem ser responsáveis por até 8 % das emissões totais de CO_2 (ANDREW, 2018; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Nas últimas décadas, têm sido estudados os ligantes álcali ativados (LAAs) como uma alternativa promissora ao uso do cimento Portland, tendo um menor impacto ambiental devido à ausência de clínquer na sua composição (RANJBAR; ZHANG, 2020; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Os LAAs são produzidos a partir de uma fonte mineral de aluminossilicatos (precursor sólido) e um ativador constituído por uma solução alcalina (hidróxidos e silicatos, sendo os de sódio e potássio os mais usuais). A solução alcalina dissolve o precursor e são liberados monômeros de aluminato e silicato, que posteriormente sofrem reações de policondensação e precipitam para a formação de um produto de natureza cerâmica (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). Os ligantes álcali ativados, quando são corretamente formulados e consolidados, possuem potencial para atingir alta resistência mecânica inicial, resistência a elevadas temperaturas, resistência ao ataque de químicos, baixa permeabilidade e a possibilidade de imobilização de resíduos nucleares (DAVIDOVITS, 1994, 2002; DUXSON et al., 2007b; LAHOTI; TAN; YANG, 2019; PROVIS; VAN DEVENTER, 2008; SIYAL et al., 2018).

Embora apresentem benefícios quanto às propriedades do material após o enrijecimento, existem desafios a serem superados para uma aplicação efetiva e difundida dos LAAs. A principal barreira na aplicação em escala comercial e industrial é a ausência de normas. Isso faz com que não exista um padrão para produção e controle de qualidade, tanto de formulação quanto dos processos, o que seria um fator essencial para a segurança na comercialização e eficiência na aplicação do produto (VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2012).

Outros fatores que impactam na dificuldade da substituição de matrizes cimentícias pelos LAAs são o custo alto desse material e seu método de produção

complexo. O processo de síntese exige alto controle de qualidade na mistura das matérias-primas, mão de obra qualificada e condições de ambiente e processamento controladas (KUENZEL et al., 2012).

Um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas, tanto no estado fresco, quanto endurecido dos materiais álcali ativados, permite sua aplicação em diversos campos. Nas últimas décadas, diversas pesquisas tiveram como objetivo a caracterização das propriedades mecânicas dos LAAs, tanto para verificar o efeito das condições de síntese, como para identificar as características e influência dos precursores (HE; DAI; WANG, 2020).

No cimento Portland, os principais produtos de hidratação são os C-S-H (silicato de cálcio hidratado), Ca(OH)_2 (portlandita) e etringita, nesta ordem de importância na estrutura. Dos produtos, o C-S-H é o principal responsável pelo ganho de resistência mecânica, entretanto, se decompõe em temperaturas entre 100 e 200 °C. A etringita sofre degradação quando submetida a temperaturas próximas dos 140 °C e a Ca(OH)_2 aos 400-550 °C (HE; DAI; WANG, 2020). Porém os LAAs possuem maior estabilidade no intervalo de 300 °C a 400°C quando comparados ao CP. Isso se deve aos produtos N-A-S-H, K-A-S-H ou C-A-S-H¹ formados nas reações de policondensação (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

J. Xiao e G. König (2004) demonstraram que a resistência à compressão da matriz de CP, quando submetida à 800 °C, apresentou resistência residual de apenas 20 % em comparação à matriz em temperatura ambiente. Já H. Tanyildizi e A. Coskun (2008) obtiveram resultados de resistência à compressão residual de 36 % em relação ao material em temperatura ambiente, para os LAAs à base de cinza volante (TANYILDIZI; COSKUN, 2008; XIAO; KÖNIG, 2004).

O mesmo comportamento acontece para a perda de massa. Pesquisas demonstraram que a perda de massa para LAAs de metacaulim foi em torno de 13 % quando o material foi submetido a uma temperatura de 600 °C, e para o LAA a base de cinza volante as perdas de massa foram de 6 %. Já para o material à base de CP, os corpos de prova apresentaram perdas de massa de 25 % para a mesma temperatura. Os autores puderam observar que os diferentes materiais ativados alcalinamente, mesmo que com diferentes precursores, apresentam melhor

¹ S=SiO₂, H=H₂O, N=Na₂O, K=K₂O, A=Al₂O₃, C=CaO

integridade em elevadas temperaturas, quando comparados aos materiais à base de CP (ALARCON-RUIZ et al., 2005; RANJBAR et al., 2014; RANJBAR; ZHANG, 2020).

A perda de água é um fator importante a ser observado. Ao serem expostas a elevadas temperaturas, tanto as matrizes cimentícias como as ativadas alcalinamente sofrem mudanças físicas com a saída de água da estrutura, fazendo com que o material já consolidado passe a ter vazios. A perda de água por evaporação pode gerar tensões internas, como consequência da pressão de vapor durante sua saída e extração das moléculas de água. Portanto há geração de fissuras e queda no desempenho mecânico (THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017a).

Existem trabalhos que avaliam a retirada de fração de água como uma alternativa na melhoria das propriedades. O teor de água livre pode ser influenciado pela temperatura, pressão, umidade, dentre vários outros fatores físicos. Esta característica faz com que o comportamento do material se torne mais imprevisível (ZHANG et al., 2022a, 2022b, 2022c).

Desse modo, discute-se o processo do tratamento térmico para a extração controlada da água livre em temperaturas próximas a 100 °C ou 125 °C. Em seguida, com a elevação de temperatura, há a saída da água intersticial, presente nos poros capilares. Por fim, há processos de secagem que visam a saída de maior teor, com o objetivo de retirada da água ligada física e quimicamente, com temperaturas acima dos 600 °C (ZHANG et al., 2022b).

Para todos esses casos citados, a saída da água prejudica o desempenho mecânico da matriz. Por outro lado, ocorrem as densificações de massa da estrutura e a possibilidade do aumento na estabilidade do material. Uma vez que a presença de água será menor, menor será o impacto do meio no comportamento mecânico dos corpos de prova (KUENZEL et al., 2012).

Diversos trabalhos abordam o tratamento térmico como um processo único (em uma etapa). Neste, o material é submetido à secagem, sob taxa de aquecimento contínua e gradual, fazendo com que a matriz passe pela retirada de água até o patamar de temperatura desejado. Entretanto, são escassos estudos em etapas, para retirada de cada tipo de água, visto que cada uma pode gerar interferências (efeitos) distintos, podendo assim ser observado o efeito de cada faixa de tratamento térmico.

Neste contexto, faz-se necessária a avaliação do comportamento mecânico das matrizes ativadas alcalinamente frente à aplicação de diferentes temperaturas. Este

trabalho tem como foco a compreensão da influência do precursor utilizado frente ao tratamento térmico, com ênfase na retirada da água livre.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito de tratamentos térmicos até 150 °C de ligantes ativados alcalinamente produzidos a partir de diferentes precursores.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficácia da temperatura de tratamento térmico na retirada da água livre dos ligantes álcali ativados produzidos a partir de diferentes precursores;
- Avaliar a influência dos tratamentos térmicos na resistência à compressão dos ligantes álcali ativados produzidos a partir de diferentes precursores;
- Avaliar a influência dos tratamentos térmicos na confiabilidade do desempenho mecânicos dos ligantes álcali ativados produzidos a partir de diferentes precursores.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos:

O Capítulo 1 introduz o tema, apresentando o contexto e justificativa que embasam a caracterização do material a ser analisado, indicando os objetivos a serem alcançados.

Na sequência, no Capítulo 2, está apresentada a revisão bibliográfica, que traz os conceitos fundamentais acerca dos ligantes alcalinamente ativados (LAAs), bem como os aspectos relativos ao tratamento térmico, com enfoque na retirada da água livre.

No Capítulo 3 consta a descrição e caracterização dos materiais utilizados na formulação dos LAAs, bem como a apresentação das metodologias de ensaios aplicados para caracterização de seu comportamento mecânico.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nas diferentes caracterizações realizadas, fazendo abordagem voltada aos efeitos das variações de temperatura de cada tratamento térmico e a influência para cada precursor em particular.

Por fim, no Capítulo 5 estão sintetizadas as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGANTES ÁLCALI ATIVADOS (LAAs)

Os Ligantes Álcali Ativados (LAAs) são um tipo de material cimentício alternativo. São derivados da reação entre uma fonte de metal alcalino (sólido ou dissolvido), o ativador, com uma fonte de aluminossilicatos sólidos em pó, também conhecido como precursor. O precursor pode apresentar um elevado teor de cálcio (inclusive > 40 % em massa), como ocorre na ativação alcalina de escórias siderúrgicas de alto forno. Igualmente, existem precursores constituídos predominantemente de aluminossilicatos, como pozolanas naturais, cinza volante, argilas calcinadas (como o metacaulim) e outros subprodutos industriais. O ativador para a produção dos materiais ativados alcalinamente é um hidróxido ou silicato de metal alcalino (DAVIDOVITS, 1991; PROVIS; VAN DEVENTER, 2008).

A produção da solução alcalina pode acontecer por meio de qualquer substância solúvel que forneça cátions de metais alcalinos, que aumentem o pH da solução e aceleram a dissolução do precursor em estado sólido. Exemplo dessas substâncias são hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

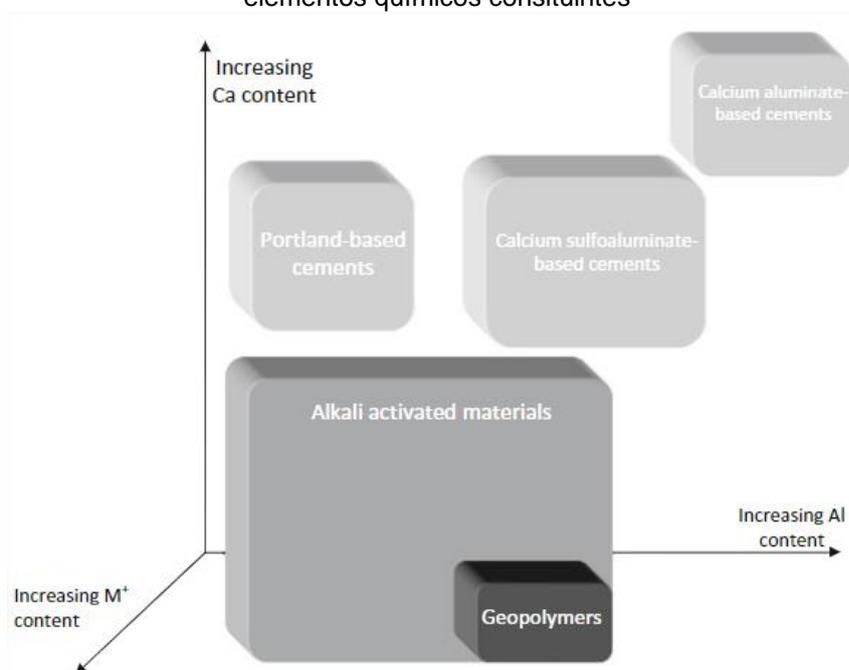
A ausência de cálcio altera a cinética das reações, assim como o tipo de produtos formados. Esses sistemas são classificados e conhecidos amplamente como *geopolímeros*. Neste sentido, as reações promovem a formação de uma estrutura pseudo-zeolítica e altamente amorfa de um aluminossilicato alcalino hidratado (também conhecido como gel N-A-S-H, ou K-A-S-H). No caso de precursores com cálcio, o principal produto formado corresponde a um silicato de cálcio hidratado (C-(A)-S-H), com características similares ao silicato cálcico hidratado (C-S-H), formado durante a hidratação do cimento Portland. O C-(A)-S-H apresenta um maior grau de amorficidade, assim como a maior substituição de Al por Si na sua estrutura, quando comparado com o C-S-H do cimento Portland (DAVIDOVITS, 1991; PROVIS; VAN DEVENTER, 2008).

A Figura 2.1 apresenta a categorização desses ligantes de forma simplificada, de acordo com a presença dos elementos químicos componentes. No eixo x está representado o teor de alumínio (Al) na composição. No eixo y, o teor do metal alcalino

(M), usualmente sódio (Na) e potássio (K). Por fim, o eixo z representa o teor de cálcio (Ca) (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Todos os materiais à base de CP, apresentam em sua composição elevados teores de Ca. Quanto à distinção dentro dos LAAs, nota-se que o material *geopolímero* cabe como um subgrupo, em que a presença de Ca é reduzida, tendo maiores teores do metal alcalino M (Na ou K). Dentre as designações identificadas na literatura, como polímeros inorgânicos (DUXSON et al., 2007b) e cimentos álcali ativados (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014), o termo “geopolímero”, usualmente aceito para esta classe de ligantes, foi inicialmente proposto por Davidovits (DAVIDOVITS, 1991).

Figura 2.1 - Classificação dos ligantes álcali ativados, cimentícios e geopolímeros de acordo com os elementos químicos constituintes



Fonte: (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014)

Em relação ao método de produção dos LAAs, dois recebem destaque na literatura. Os avanços mais recentes têm como foco o método de monocomponente, semelhante ao utilizado na produção do cimento Portland, em que há apenas a mistura de um pó (com todos os componentes) e água. Contudo, o que ainda predomina é a metodologia do bicomponente, a qual é baseada na formulação de uma solução ativadora, de alta alcalinidade, que será misturada à parcela sólida inorgânica de natureza amorfa, o precursor (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

2.1.1 Precursores

Existe uma variedade de matérias-primas naturais, sintéticas, resíduos e subprodutos industriais, que podem ser empregados como precursores nos LAAs. Os principais fatores que determinam a possibilidade do emprego do material como precursor são: *i*) teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) suficientes, para que as ligações aconteçam; *ii*) grau de amorficidade do material, ou seja, a desordem estrutural que permitirá que o material seja mais reativo quando submetido ao ambiente alcalino; e *iii*) teor de CaO (BERNAL et al., 2016).

Os precursores mais comumente empregados para os LAAs são as escórias granuladas de alto forno, subprodutos gerados na indústria de ferro gusa. No caso de materiais geopoliméricos, os precursores mais utilizados são as cinzas volantes e argilas calcinadas. A cinza volante é um subproduto gerado em centrais termoelétricas, como consequência da queima do carvão mineral (DUXSON; PROVIS, 2008; PROVIS; BERNAL, 2014). As argilas calcinadas, principalmente as caulíníticas, também são matérias-primas de elevado potencial para aplicação nesses ligantes, pois são fontes de aluminossilicatos e possuem muita disponibilidade (PROVIS; BERNAL, 2014).

2.1.1.1 Cinza volante (CV)

A cinza volante corresponde à fração mineral do carvão remanescente durante sua queima, que geralmente é captada por meio de precipitadores eletrostáticos. Assim, sua composição está diretamente relacionada ao tipo e qualidade do carvão, assim como seu histórico térmico (PROVIS; BERNAL, 2014).

Devido a sua origem, a cinza volante possui composição variada, estando presentes o silício (Si) e os metais alumínio (Al), ferro (Fe) e, em alguns casos, o cálcio (Ca). A distribuição do tamanho de partículas também é bastante variável, assim como a presença do teor cristalino, presença de carbono não queimado no processo, dentre vários aspectos. Esses são fatores que fazem com que os materiais à base de cinza volante apresentem um comportamento mais disperso, com maior variação nos valores de resistência mecânica (PROVIS; BERNAL, 2014). Embora exista a possibilidade de obter cinzas com um elevado teor de Ca (cinzas volantes tipo C, segundo ASTM C618), a maior parte das cinzas volantes produzidas mundialmente

são constituídas majoritariamente por SiO_2 e Al_2O_3 (e classificadas como cinzas volantes tipo F, segundo ASTM C618).

A ativação alcalina da cinza volante inicia com a sua dissolução (reação exotérmica), durante a qual ocorrem as quebras das ligações de Si-O-Si e Al-O-Al. Ao longo desta dissolução, são formadas espécies ativas (aluminol e silanol) que aumentam em concentração para sua posterior policondensação e precipitação. O resultado são estruturas pouco ordenadas, porém com alta resistência mecânica (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

O formato das partículas de cinza volante é esférico, o que é benéfico para a mistura, visto que reduz a demanda de água e maximiza o empacotamento das partículas, reduzindo assim a porosidade e a existência de microtrincas na matriz (DUXSON; PROVIS, 2008). Porém a aplicação de tratamentos mecânicos de moagem incrementa seu grau de reatividade e permite obter materiais com melhor desempenho mecânico (SKALNY; MARCHAND; ODLER, 2002).

2.1.1.2 Escória granulada de alto forno (EGAF)

A escória de alto forno é um subproduto da produção do ferro gusa, gerada no processo de fusão do mineral de ferro, a temperaturas superiores aos 1400 °C. Quando há a inclusão de carbonato de cálcio, com o objetivo de purificar e refinar o fundido, as impurezas são separadas para formar a escória. Essencialmente, em sua composição estão presentes os óxidos de alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e grande contribuição de cálcio (CaO). A escória apresenta característica vítrea devido ao resfriamento acelerado após os processos siderúrgicos (DUXSON; PROVIS, 2008; PIEMONTI et al., 2021).

Dois características que tornam LAAs à base de escoria concorrentes aos materiais cimentícios são: o alto teor de cálcio, produzindo estruturas químicas semelhantes após o enrijecimento; e a grande disponibilidade deste material pelo setor metalúrgico, possibilitando a valorização de um resíduo. Em estudos sobre os produtos das reações formadas por LAAs de escória, há o consenso de que o principal produto é o gel tipo C-(A)-S-H (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2003; PUERTAS et al., 2011; WANG et al., 1995), com a presença do alumínio (BERNAL et al., 2011; PROVIS; BERNAL, 2014; PROVIS; VAN DEVENTER, 2008), responsável por

promover o ganho da resistência à compressão nas primeiras idades (PIEMONTI et al., 2021; WANG et al., 1995).

O gel produto da escória ativada com hidróxido de sódio (NaOH) possui geralmente maior relação de Cálcio para Sílica e Alumina (Ca/Si+Al), bem como uma nanoestrutura mais ordenada do que os ligantes produzidos a partir de precursores ricos em sílica. Igualmente, os cimentos ativados alcalinamente apresentam um maior teor de unidades Q³ e Q⁴ na sua estrutura, quando comparado com o C-S-H do CP, o qual apresenta exclusivamente unidades Q²nAl² (PROVIS; BERNAL, 2014).

A ativação com uma solução com silicatos solúveis acelera as reações e formação de produtos hidratados e permite obter materiais com melhor desempenho mecânico. O alto teor de cálcio presente na escória leva a uma estrutura mais estável e fases mais densas, com maiores resultados de resistência à compressão (DUXSON; PROVIS, 2008).

Entretanto, com o elevado teor de Ca existe a perda na trabalhabilidade nos cimentos álcali ativados, devido à rapidez da formação dos produtos da reação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2003). Esse comportamento se potencializa com a utilização do hidróxido de sódio na solução ativadora, visto que ela terá maior alcalinidade, fornecendo a base de forma mais pura, promovendo reações mais aceleradas. Posteriormente, o gel rico em sílica e a presença do hidróxido proporcionam que essa estrutura adsorva moléculas de água, originando microfissuras quando expostas à secagem (LI; BIZZOZERO; HESSE, 2022).

2.1.1.3 Metacaulim (MK)

O metacaulim é obtido através da calcinação de argilas cauliníticas, em temperaturas de 500 a 750 °C, promovendo a desidroxilação e colapsando as estruturas cristalinas. A desidroxilação é o processo da retirada das hidroxilas (OH)⁻, e posterior “quebra” da estrutura cristalina do mineral caulinita. Ao final, o que se obtém é o metacaulim, um aluminossilicato amorfo (KHATIB; BAALBAKI; ELKORDI, 2018).

Dependendo do grau de pureza, as argilas cauliníticas possuem cor branca, ou quase branca. A caulinita é um silicato de alumínio hidroxilado constituído por Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈. Como precursor, o metacaulim promove maior estabilidade a altas

² Qn corresponde a tetraedros de SiO₄ onde n é número de coordenação desses tetraedros.

temperaturas, porém apresenta maior grau de retração e trincas. Isso deve-se à maior área superficial das partículas e seu formato lamelar, o que demanda maiores quantidades de água. Essa demanda faz com que a parcela de água quimicamente ligada à estrutura seja maior em comparação com outros precursores (BERNAL et al., 2011).

Assim como os ligantes à base de cinza volante, o material produzido a partir do metacaulim se enquadra como um geopolímero. A presença do cálcio na estrutura é extremamente baixa, sendo predominantes as estruturas T-O-T (onde T pode ser Si ou Al). Existe a proposição de que as reações de rearranjo molecular aconteçam primeiro para as moléculas de Al. Isso pode estar relacionado ao comportamento de maior demora no ganho de resistência para esses ligantes, visto que a dissolução de Si do precursor requer maior tempo (PROVIS; VAN DEVENTER, 2008).

2.1.2 Ativadores

A parcela ativadora do ligante é geralmente uma solução de alta alcalinidade. Para cada precursor há uma demanda distinta de álcalis na solução para que as novas ligações ocorram adequadamente. O pH elevado será responsável pela dissolução do material aluminossilicato e por acelerar as reações de ligação para a nova estrutura molecular. As bases comumente empregadas são os hidróxidos de sódio (NaOH), hidróxidos de potássio (KOH), os silicatos de sódio (Na_2SiO_3) e silicatos de potássio (K_2SiO_3), empregados juntos ou separadamente (LONGHI et al., 2019; PROVIS; VAN DEVENTER, 2008).

A utilização de soluções à base de hidróxidos mostra-se mais viável economicamente quando em comparação com os silicatos, principalmente o de sódio. O ponto negativo, em maior evidência para o NaOH, é a elevada capacidade de corrosão. Tal característica faz com que o material produzido pela sua ativação apresente susceptibilidade a eflorescências e tenha resistência mecânica reduzida, pela presença de poros na estrutura gerados pela reatividade da base (LONGHI et al., 2022; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

As soluções alcalinas com o emprego de silicatos podem apresentar melhores desempenhos devido a presença de espécies ativas de Si, as quais são responsáveis pela formação de fases densas na condensação do gel (DUXSON et al., 2005; ZHANG et al., 2013). Por outro lado, a utilização de silicatos contribui mais para a emissão de

gases do efeito estufa, devido ao seu método de produção, além de ser um dos componentes de maior custo (DUXSON et al., 2007b). Há também a redução na trabalhabilidade do ligantes quando a fonte ativadora é o silicato, visto que esse material é utilizado em forma de solução, apresentando elevada viscosidade. Esse comportamento é ainda mais relevante para os silicatos de sódio (PROVIS; VAN DEVENTER, 2008).

2.1.3 Processo da ativação alcalina

O mecanismo de álcali ativação depende tanto das características físicas, composição química e mineralógica dos precursores, quanto do tipo e natureza da solução ativador. A ativação alcalina é o mecanismo de quebra e formação de novas ligações do material aluminossilicato, geralmente realizado por meio de solução alcalina. As reações entre a solução ativadora e os precursores irão definir a natureza do produto formado (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

As propostas utilizadas para descrever os mecanismos de reação entre o ativador e o precursor são baseadas nos conceitos desenvolvidos por Glukhovsky, entre as décadas de 1950 e 1970. Posteriormente, diversos pesquisadores avançaram no entendimento da formação dos produtos, características microestruturais e efeitos nos parâmetros de síntese. Entretanto, ainda existem lacunas devido à complexidade das reações, assim como da natureza amorfa do material (DAVIDOVITS, 1994; DUXSON et al., 2007a; PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

2.1.3.1 Modelo de Glukhovsky

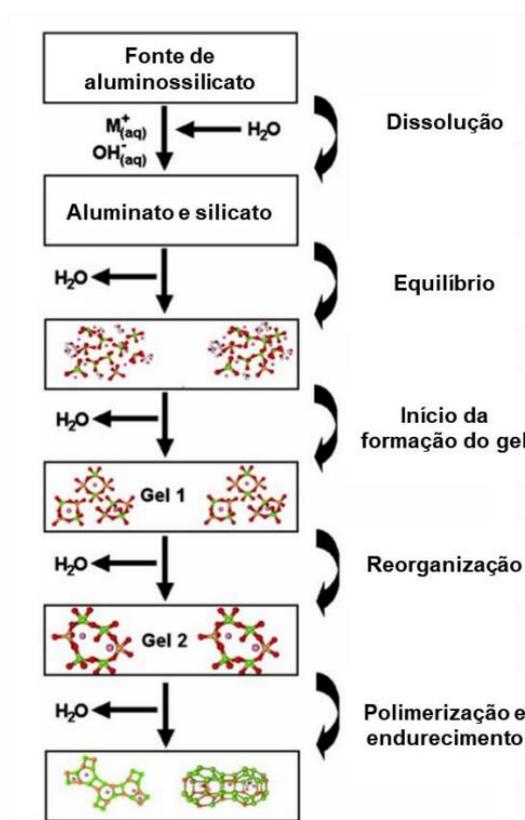
O modelo de Glukhovsky está apresentado de forma simplificada na Figura 2.2, o qual é composto por reações conjuntas de dissolução do material precursor, coagulação e condensação/precipitação dos novos produtos (DUXSON et al., 2007a).

A primeira etapa consiste na dissolução do precursor, pela ação da solução alcalina, que promove a liberação de espécies ativas de SiO_2 e Al_2O_3 . O processo de dissolução pode ser afetado por diversos fatores, como a concentração de ativação, que definirá o grau de alcalinidade da síntese, tipo de cátion presente na base ativadora e características do precursor, como composição e tamanho de partícula (DUXSON et al., 2007a).

A segunda fase se caracteriza pela coagulação e início da condensação das novas ligações. Nesta etapa, é formada uma estrutura com elevado grau de reticulação (*crosslinking*), que é promovido por um processo de policondensação de oligômeros na fase líquida, formando assim um gel (denominado *Gel 1*) (DUXSON et al., 2007b).

A terceira e última fase é a condensação e precipitação dos produtos formados. As ligações se consolidam e formam a estrutura em gel, denominada *Gel 2*. Este, por fim, será o responsável pela formação das estruturas tridimensionais da matriz alcalina e enrijecimento do sólido. Sua estrutura é composta por unidades tetraédricas de Si e Al, ligadas a estruturas tridimensionais por ligações covalentes, com cargas negativas associadas ao Al. O alumínio por sua vez é balanceado pelos cátions alcalinos da solução básica (que regularmente podem ser Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}). Para as três etapas, os eventos acontecem simultaneamente em todo o ligante (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

Figura 2.2 - Processo de álcali ativação descrita pelo modelo de Glukhovky



Fonte: (DUXSON et al., 2007a)

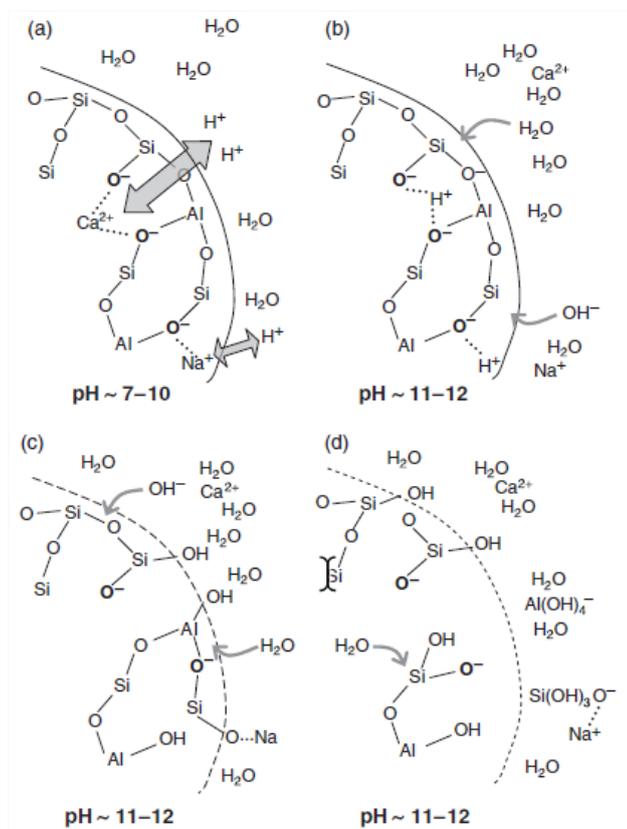
2.1.3.2 Modelo atualizado

Posteriormente ao trabalho desenvolvido por Glukhovsky, outros trabalhos descreveram mais detalhadamente o processo da álcali ativação e trazem etapas intermediárias (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). A Figura 2.3 traz a ilustração das ligações químicas deste processo. As etapas, em mais detalhes, são descritas da seguinte forma:

- I. Interdifusão: esta etapa está associada à solução, e se caracteriza pelas trocas de carga entre as moléculas de H_2O e os íons da base alcalina (H^+ , Na^+ ou K^+ , OH^-);
- II. Dissolução: aqui o precursor é adicionado à solução e existe a hidrólise da superfície do aluminossilicato, ou seja, a quebra das ligações covalentes de Al-O-Si e posteriormente Si-O-Si pelos íons OH^- . Assim, são liberadas as espécies aluminol e silanol;
- III. Nucleação e crescimento: os aluminatos e silicatos estão dispersos e inicia a precipitação de coloides de silanol ($-Si-OH$) e sialatos ($-Si-O-$). Assim, começa o processo de repolimerização da estrutura de rede;
- IV. Interações de ligação: consolidação e precipitação em quantidade de estruturas do gel C-A-S-H³, ou as estruturas N-A-S-H ou K-A-S-H. O gel C-A-S-H terá ocorrência nos ligantes de elevados teores de cálcio. Já a estrutura N-A-S-H, ou K-A-S-H, existirá nos ligantes anteriormente definidos como geopolímeros, com pouca ocorrência do elemento Ca (KUENZEL et al., 2012);
- V. Reações de consolidação: as estruturas precipitam e promovem o enrijecimento da matriz alcalinamente ativada, existindo o crescimento de resistência ao longo do tempo.

³ S=SiO₂, H=H₂O, N=Na₂O, K=K₂O, A=Al₂O₃, C=CaO

Figura 2.3 - Processo de álcali ativação



Fonte: (DUXSON; PROVIS, 2008)

2.1.3.3 Presença do cálcio (Ca)

Quando se fala em LAAs, o teor de cálcio da composição do precursor determina a estrutura das redes que serão formadas ao final. Altos teores de cálcio são considerados quando existe a relação $Ca/(Si+Al) \approx 1$ (PROVIS; BERNAL, 2014).

Os LAAs de alto teor de cálcio são geralmente produzidos a partir do precursor de escória de alto forno. A escória reage lentamente quando em contato com a água para formar uma estrutura rígida. Dessa forma, o ponto chave na ativação alcalina é a presença do ativador, que acelera as reações. Isso permitirá ao ligante enrijecer e desenvolver resistência mecânica ao longo do tempo. Esse material costuma atingir resistências elevadas logo nos primeiros dias, pela natureza das suas reações (TAYLOR; RICHARDSON; BRYDSON, 2010).

2.1.4 Condições de síntese dos ligantes álcali ativados

As condições de síntese são os parâmetros que guiam a formulação, para que a ativação do precursor ocorra de maneira adequada. A expressão dessas condições na literatura se dá por diferentes métodos, dentre os quais se destacam os seguintes⁴:

- i. Relação precursor/ativador: neste método, as proporções da solução ativadora, com concentração molar definida (M), são dosadas em relação a um grama de precursor. O método limita a ativação ao uso apenas do hidróxido como ativador, sem possibilidade do emprego de soluções de silicato;
- ii. Relações molares totais: este método considera a composição química do precursor e ativador. Assim, são calculadas as relações molares que representam as condições de ativação. As condições molares são representadas por M_2O/Al_2O_3 (onde M corresponde ao cátion), o SiO_2/Al_2O_3 e M_2O/H_2O . Este método assume um precursor 100 % amorfo e, portanto, reativo. É necessário que se determine a porcentagem amorfa contribuinte, para que se leve em consideração apenas a parcela reativa do precursor;
- iii. Concentração de ativação (% M_2O) e módulo de solução (Ms): neste método, desconsidera-se a composição química do precursor e calculam-se as relações apenas para a solução ativadora. Para uma dada quantidade de precursor (usualmente 100 g), a concentração de ativação, ou teor de álcalis, é expressa em uma porcentagem de massa de M_2O . O módulo de solução (Ms) é a presença de SiO_2 no ativador, definido a partir da % M_2O . Ele corresponde à relação molar SiO_2/M_2O dos componentes do ativador e é determinado a partir de um valor adotado para a razão molar.

O método empregado neste trabalho consiste na expressão das condições de ativação por meio da % M_2O e do Ms, conforme será apresentado em detalhe no Capítulo 3.

⁴ Notas de aula apresentadas na disciplina de Ciência e Tecnologia dos Conglomerantes, ministradas pelo Prof. Dr. Erich David Rodriguez na UFSM em 2021-2022.

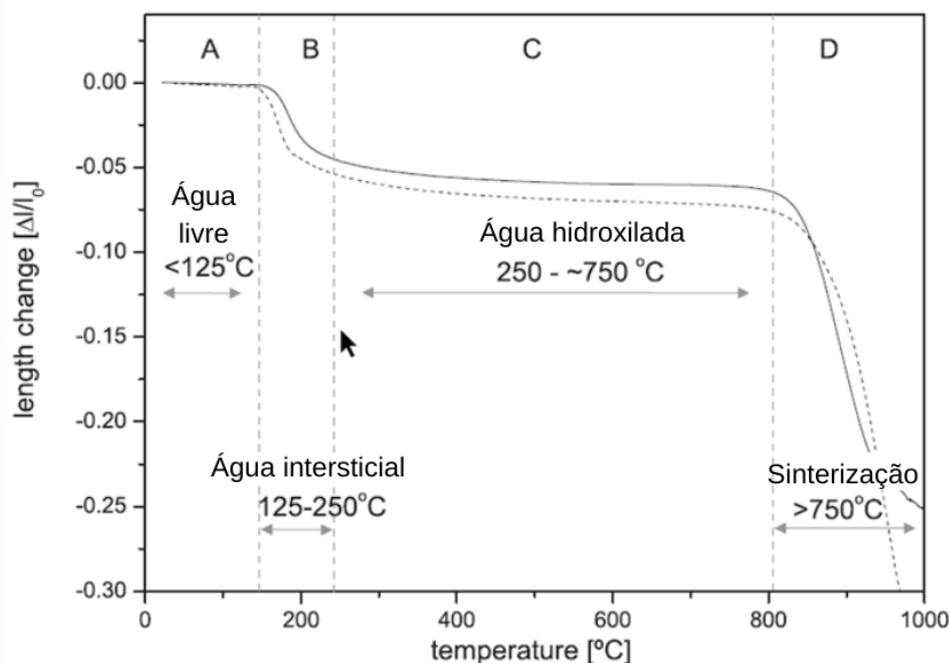
2.2 PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO

2.2.1 Água presente na estrutura dos LAAs

Existem poucos detalhes na literatura sobre o teor de água presente nos LAAs. A água pode se apresentar de três diferentes formas: água livre, água intersticial e água quimicamente ligada (YAMCHELOU et al., 2021). A Figura 2.4, referente a uma curva de dilatométrica experimental, até a temperatura de 1000 °C, apresenta o efeito sobre a estabilidade dimensional resultante da saída de cada tipo de água presente na estrutura do ligante (KUENZEL et al., 2012).

Em temperaturas até, aproximadamente, 125 °C encontra-se apenas saída de água livre, cujo impacto na resistência e integridade física do material ainda é pequeno. Quando elevada a temperatura até 250 °C (região B, na Figura 2.4), há uma retração mais intensa, pois, a água intersticial já foi removida, gerando pressões internas nos poros capilares. A água fisicamente ligada é extraída até os 750 °C (BOCH; NIÈPCE, 2007; KUENZEL et al., 2012; YAMCHELOU et al., 2021).

Figura 2.4 - Curva de dilatométrica experimental enfatizando a correlação da saída de água com eventos de retração para um LAA.



Fonte: (KUENZEL et al., 2012)

2.2.2 O fenômeno da retração

Um dos fenômenos mais importantes, em função do seu impacto na integridade dos corpos consolidados, é a retração, a qual está principalmente associada às etapas do processamento com temperatura (TRUNEC; MACA, 2014). Na conformação de materiais geopoliméricos, cimentícios ou ativados alcalinamente, ocorrem quatro tipos de retração. As retrações são (i) autógenas (ou química), (ii) por carbonatação, (iii) plástica e (iv) por secagem (MASTALI et al., 2018).

- I. A retração autógena provoca a redução do volume do material em função da autodessecação. Este fenômeno ocorre principalmente em pastas com baixas relações água/ligante (THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017b);
- II. Principalmente para as matrizes cimentícias, quando há a penetração do CO_2 na pasta, ele pode reagir com a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formando carbonato de cálcio (CaCO_3) e liberando água. Essa reação também provoca uma retração, sendo esta a retração por carbonatação (ZHANG et al., 2022c);
- III. Imediatamente após a pasta ser vertida no molde, ocorre a retração plástica. Esta é originada pela evaporação da água na solução;
- IV. Por fim, a retração por secagem consiste da variação volumétrica promovida pela remoção de umidade da superfície dos poros do gel. A ocorrência dessa retração está associada principalmente ao processo de secagem da pasta (ZHANG et al., 2022b, 2022c).

O fenômeno de retração apresenta elevado potencial de dano a estrutura dos ligantes, principalmente após a consolidação, em função da formação de tensões internas e possivelmente pelo crescimento de microfissuras. Porém, não é necessariamente uma característica negativa desses materiais, desde que ocorra de maneira controlada e uniforme. Quando dessa forma, a retração pode promover o ganho de propriedades mecânicas, por exemplo. Caso negativo, o conhecimento e controle sobre o efeito da saída de água, para os diferentes níveis, permite uma previsibilidade quanto ao comportamento do material.

2.2.2.1 Retração dos materiais álcali ativados

Diferentemente dos materiais produzidos a partir do cimento Portland, as reações químicas desenvolvidas nos LAAs não consomem toda água disponível na mistura, permanecendo uma parcela livre no material. Dessa forma, existe em maior proporção nestes ligantes a presença de “água livre”, que não está presa à estrutura. A existência desta, em quantidades elevadas, é um fator relevante quando se trata da retração da matriz (KUENZEL et al., 2012).

Os mecanismos de retração que atuam nos LAAs são, principalmente, autógena e por secagem. Quando comparada com a retração autógena, as retrações por secagem são mais suscetíveis às concentrações de álcalis e condições externas a que a matriz está submetida (YE; RADLIŃSKA, 2016; ZHANG et al., 2022a).

Os principais mecanismos que levam à retração dos LAAs resultam das pressões capilares elevadas, entre áreas que tenham maior conteúdo de água e outras mais secas da estrutura dos microporos. A estrutura desses microporos e suas redes de interação, quando forçadas à saída de água, promovem pressões internas elevadas (ZHANG et al., 2022b).

Os mecanismos de retração para os álcali ativados podem ser divididos em (CARTWRIGHT; RAJABIPOUR; RADLIŃSKA, 2015; THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017a):

- I. Tensões capilares, que ocorrem quando há saída de água por evaporação, em ambiente com umidade relativa acima de 65 %;
- II. Energia de superfície, que provoca a retração quando há a saída da água adsorvida às paredes dos capilares, efeito evidente quando o material está submetido a umidades abaixo dos 45 %;
- III. Pressão de separação, quando a água intersticial é agitada e retirada pelo processo de secagem, sendo atribuída à ação das forças de Van der Waals.

De maneira geral, as retrações nos LAAs acontecem em maior quantidade quando em comparação com matrizes cimentícias. Esse comportamento se justifica, principalmente, às diferenças das estruturas capilares e aos produtos de hidratação e polimerização de cada um (ZHANG et al., 2022a). Com o objetivo de evitar as retrações e suas propagações por secagem, diversos estudos tem focado na modificação da estrutura interna do material, nos poros e suas conexões, para

minimizar a porosidade capilar e ter controle sobre a saída de água, durante e após a consolidação (KUENZEL et al., 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais empregados, formulação das matrizes e o delineamento do procedimento experimental adotado para os tratamentos térmicos. Os materiais foram caracterizados, para o correto desenvolvimento das formulações, e os resultados dessas caracterizações serão apresentados nesta seção. A metodologia e materiais nele empregados, bem como os resultados obtidos, corroboram com as demais pesquisas adjacentes e, em conjunto, visam promover avanços na compreensão do comportamento dos ligantes alcalinamente ativados e suas aplicações na indústria.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Precursores

Foram empregados três precursores neste estudo para comparação da influência do pré-tratamento térmico de secagem para os respectivos ligantes álcali ativados. Os precursores utilizados foram uma cinza volante, uma escória de alto forno e um metacaulim (produzido no laboratório).

A caracterização dos precursores se deu a partir dos procedimentos:

- Determinação da massa específica, pela NBR 16605 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017);
- Distribuição granulométrica, obtida por via úmida (álcool isopropílico), com utilização de Granulômetro Anton-Paar, modelo PSA 1090L – LINCE/UFRGS, com método de análise Fraunhofer (1 minuto de medição e 1 minuto de ultrassom);
- Composição química, por fluorescência de raios-x (FRX);
- Teor de amorfos, por difração de raios-x (DRX);

3.1.1.1 Cinza volante (CV)

O material empregado foi obtido comercialmente, pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM). A cinza volante foi moída pelo período de 3 h, em moinho de bolas, com esferas de aço de tamanhos diversos, com objetivo de melhorar o empacotamento e eficiência na moagem. Sua caracterização se deu por meio das metodologias descritas anteriormente. A massa específica apresentou valor

equivalente a 2.520 kg/m³. Para a análise granulométrica, os resultados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Diâmetros característicos da cinza volante

	Tamanho (µm)
Dv 10	0,90
Dv 50	4,76
Dv 90	14,94
Dv [4,3] (Tamanho médio de partícula)	6,80

Fonte: Elaboração Própria.

A composição química da cinza volante, determinada por fluorescência de raios-x (FRX), é listada na Tabela 3.2. O material apresentou elevados teores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃). Essa composição é esperada para precursores utilizados na produção de ligantes alcalinamente ativadas. Ademais, o baixo teor de cálcio (CaO) da cinza volante comprova sua menor reatividade quando em comparação com outros precursores de maior teor de CaO.

Tabela 3.2 - Composição química da cinza volante

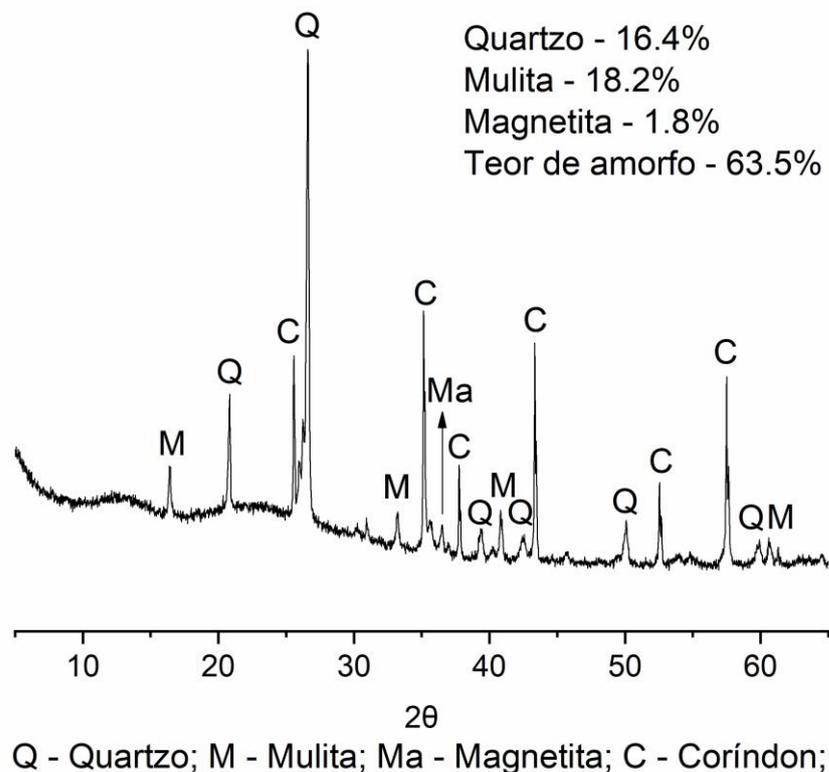
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅	L.O.I ⁵
Composição (% em massa)	56,75	30,10	3,32	3,22	2,79	1,81	0,56	0,19	0,13	0,97

Fonte: Elaboração Própria.

A amorficidade da estrutura molecular do precursor também é uma característica importante de ser avaliada nos precursores. A caracterização do teor de amorfos, obtida pela difração de raios-x (DRX), está apresentada na Figura 3.1.

⁵ L.O.I – Perda ao fogo

Figura 3.1 - Difratoograma da cinza volante



Fonte: Elaboração Própria.

3.1.1.2 Escória granulada de alto forno (EGAF)

A escória apresentou uma massa específica de 2.800 kg/m^3 . Os tamanhos médio e porcentagem de partículas foram determinados como descrito anteriormente e são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Diâmetros característicos da escória granulada de alto forno

	Tamanho (μm)
Dv 10	3,73
Dv 50	18,11
Dv 90	55,81
Dv [4,3] (Tamanho médio de partícula)	25,75

Fonte: Elaboração Própria.

A composição química realizada por fluorescência de raios-x (FRX) está apresentada na Tabela 3.4. A escória apresentou um elevado teor de cálcio, o que é característico desse material, devido a sua forma de obtenção.

Tabela 3.4 – Composição química da escória granulada de alto forno

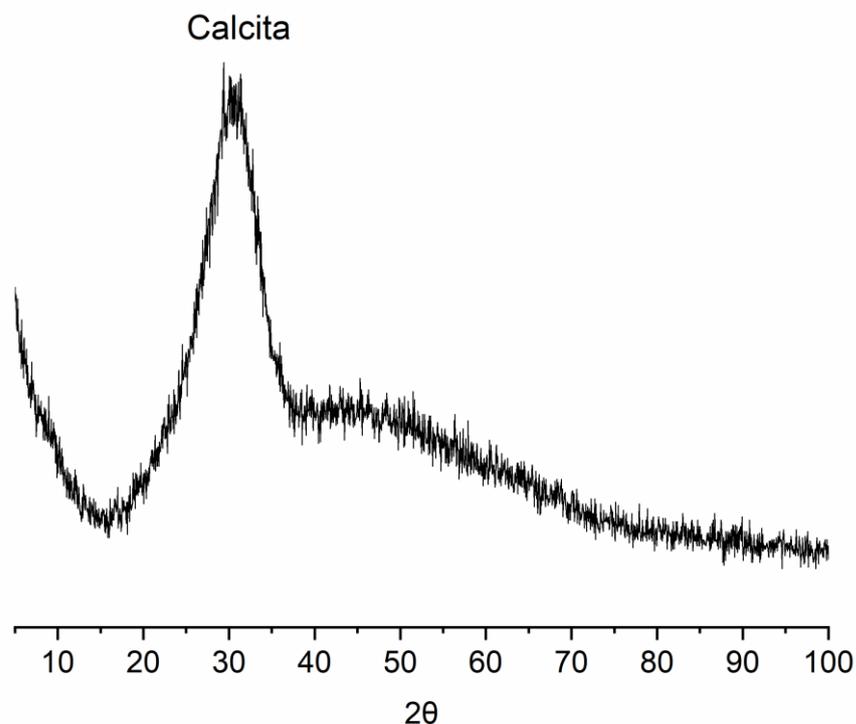
Óxidos	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	L.O.I ⁶
Composição (% em massa)	48,46	30,32	10,70	5,76	2,38	0,68	0,46	0,42	0,41	0

Fonte: Elaboração Própria.

Para a caracterização por difração de raios-x (DRX), apresentada na Figura 3.2, não foram identificados picos significativos de fases cristalinas. Para esta escória, não foi medido o teor de amorfo, entretanto para amostras semelhantes analisadas pelo grupo de pesquisa, a amorficidade obtida para os materiais foi de 99 %.

⁶ L.O.I – Perda ao fogo

Figura 3.2 – Difratoograma da escória granulada de alto forno



Fonte: Elaboração Própria

3.1.1.3 Metacaulim (MK)

O caulim (matéria prima) empregado foi obtido comercialmente pela Indústria de Calcários Caçapava (Inducal), de Pantano Grande, Rio Grande do Sul. O metacaulim foi obtido a partir de tratamento térmico (calcinação) controlado a 600 °C pelo período de 3 h. Após a calcinação, o material (metacaulim) apresentou massa específica de 2.440 kg/m³. Na Tabela 3.5. se apresenta a análise de distribuição de tamanho de partículas obtida.

Tabela 3.5 – Diâmetros característicos do metacaulim

	Tamanho (µm)
Dv 10	1,90
Dv 50	8,50

Dv 90	27,13
Dv [4,3] (Tamanho médio de partícula)	12,25

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados para a fluorescência de raios-x (FRX) estão apresentados na Tabela 3.6. Os elevados teores de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e baixos teores de cálcio (CaO) caracterizam o metacaulim, material provindo da calcinação de argila caulínica.

Tabela 3.6 – Composição química do metacaulim

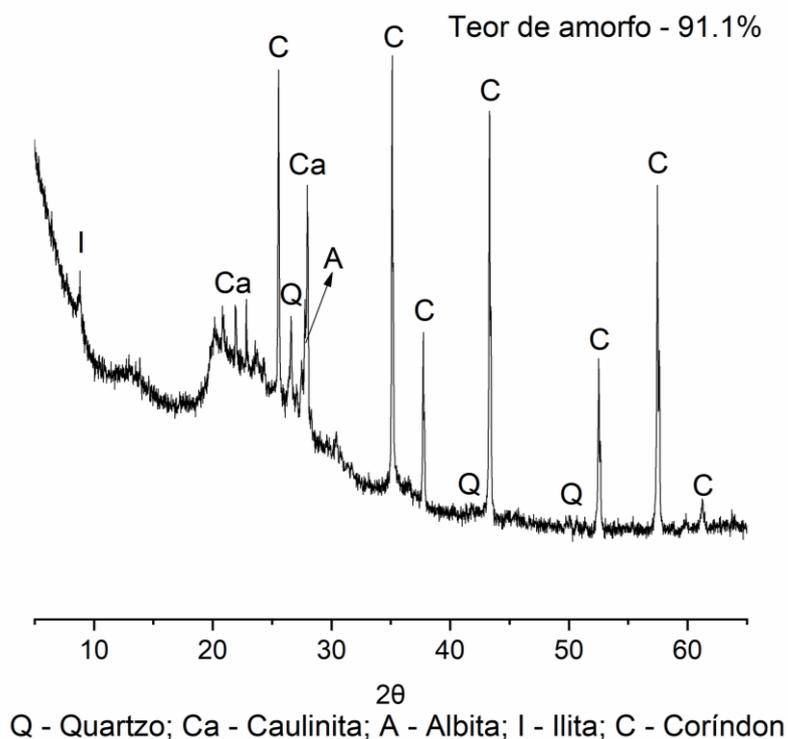
Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	SO_3	L.O.I ⁷
Composição (% em massa)	53,55	43,59	1,04	0,61	0,61	0,25	0,14	0,01	1,85

Fonte: Elaboração Própria.

A caracterização de difração de raios-x (DRX) e está apresentada na Figura 3.3.

⁷ L.O.I – Perda ao fogo

Figura 3.3 – Difratoograma do metacaulim



Fonte: (DE MATOS et al., 2022)

3.1.2 Ativador

Os precursores foram ativados com hidróxido de sódio e silicato de sódio:

- Hidróxido de sódio em micropérolas (NaOH): teor de 98 %, fornecedor Dinâmica Química Contemporânea Ltda;
- Silicato de sódio alcalino (SS): relação $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2,16$, fornecedor Nova MQB Indústria Química S.A.

No Tabela 3.7 está indicada a composição, em massa, do silicato de sódio (SS) utilizado.

Tabela 3.7 – Composição em massa do silicato de sódio

Silicato	SiO_2 (%)	Na_2O (%)	H_2O (%)
SS ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	31,78	14,72	53,50

Fonte: Elaboração Própria.

3.2 SISTEMAS AVALIADOS

Foram avaliados três sistemas alcalinamente ativados, um para cada precursor. Os parâmetros foram definidos com base em trabalhos anteriores, de acordo com as formulações que apresentaram melhores resultados para cada precursor em particular, em relação aos parâmetros de síntese.

Conforme apresentado no Item 2.1.3.1, as condições de síntese foram expressas, nesta pesquisa, em termos da concentração de ativação (%M₂O) e do módulo de solução (Ms), para uma quantidade de 100 gramas de precursor. Dessa forma, a composição da solução ativadora foi definida por:

- a) Ativação por sódio, onde o cátion será o Na (M=Na);
- b) %M₂O equivalente a 5 % para a escória, 10 % para a cinza volante e 15 % para o metacaulim;
- c) Ms com valor: Ms igual à 1 para as matrizes em metacaulim e cinza volante; Ms adotando o valor 1,5 para a matriz em escória;
- d) Relação água/ligante nos valores de: 0,30 para matrizes em metacaulim e cinza volante; 0,40 para a matriz em escória.

Com essas definições, obteve-se o conjunto de misturas para a execução da pesquisa, o que está apresentado na Tabela 3.8. Foram definidas apenas uma formulação para cada precursor, tendo em vista que parâmetro a ser avaliado foi a influência do tratamento térmico, para retirada da água livre, em cada um deles.

O parâmetro adotado para a escolha das condições mais adequadas para cada precursor foi a resistência mecânica à compressão, feita em pastas previamente estudadas pelo grupo de pesquisa.

Tabela 3.8 – Definições da composição das matrizes álcali ativadas avaliadas

Nomenclatura	Condições de ativação				
	Precursor	Ativador	%M ₂ O	MS	a/l
CV	Cinza volante		10 %	1,0	0,30
EGAF	Escória	Na	5 %	1,5	0,40
MK	Metacaulim		15 %	1,0	0,30

Fonte: Elaboração Própria (BERNAL et al., 2011; DE GASPERI et al., 2021b; RODRÍGUEZ et al., 2013)

3.3 PROCEDIMENTO DE EXCUÇÃO

Após a definição dos parâmetros de síntese ideais para cada precursor, as misturas foram realizadas com misturador elétrico de argamassa Vonder. Para cada mistura, foram produzidos 72 corpos de prova em moldes cilíndricos de PVC, com diâmetro interno de 27,5 mm. A homogeneização da pasta dos LAAs se deu conforme os padrões definidos por estudos anteriores (DE GASPERI et al., 2021a),

- a) Dissolução do hidróxido em água destilada;
- b) Adição da solução de silicato de sódio ao hidróxido dissolvido;
- c) Repouso da solução de ativadores e a água (ativador) em recipiente vedado até que seja atingido equilíbrio com a temperatura ambiente (23 ± 2 °C);
- d) Mistura mecânica do precursor e ativador, durante 5 minutos. Sendo que nos últimos 4 minutos foi empregada alta energia (1.400 rpm).

O procedimento de cura e consolidação seguiu a mesma metodologia para as três formulações, sendo adotada a temperatura de 80 °C por 24 h, com uma umidade de >90 %. As amostras foram enumeradas e separadas em três grupos, de 24 unidades cada. Para cada conjunto foi aplicado um tratamento térmico distinto.

Ao final do período de 24 h, as amostras foram retiradas da estufa e retificadas, em retífica horizontal, nas dimensões de 27,5 × 55,0 mm. Em seguida, foram armazenadas hermeticamente por mais quatro dias. Apenas ao final dos 5 dias de idade de cada grupo, as matrizes foram submetidas ao procedimento de tratamento térmico.

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

O procedimento de secagem foi realizado com controle de taxa de aquecimento programável, em estufa Binder. Foram definidos três níveis de tratamento térmico: i) 60 °C, ii) 150 °C e iii) secagem “ao ar”, em ambiente de temperatura controlada de 25 °C e umidade relativa de 40 %. Todos os tratamentos foram realizados pelo período de 48 h. Para as amostras levadas ao aquecimento em estufa, a taxa de aquecimento definida foi de 1 °C/min.

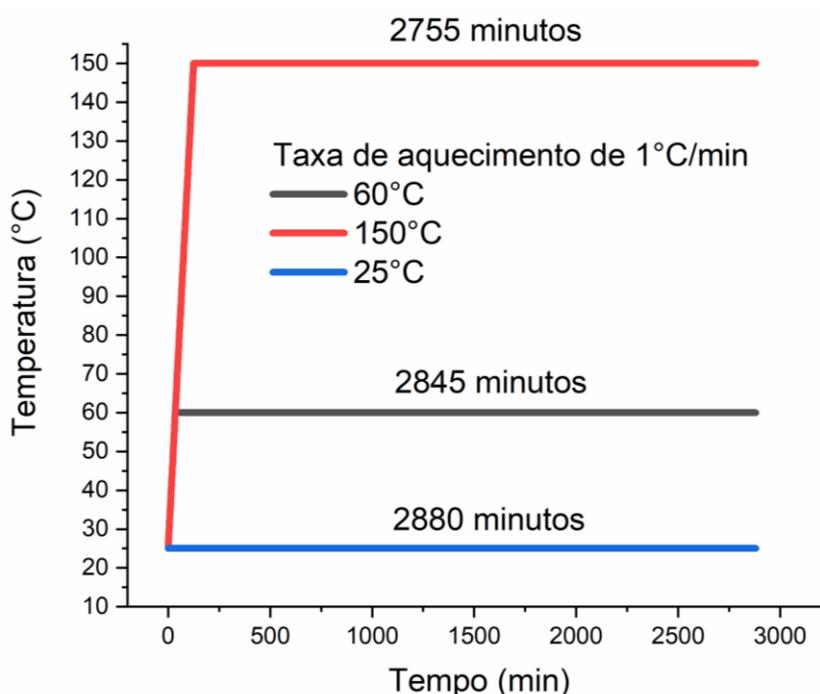
A taxa de aquecimento das estufas foi definida com base na literatura acerca do tratamento térmico em amostras álcali ativadas. KOHOUT et al. (2021) e LAHOTI et al. (2017) utilizaram em seus tratamentos térmicos a taxa de aquecimento de 5

°C/min, no entanto esta velocidade de aquecimento pode causar uma mudança abrupta para o material. Em outro trabalho, VILLAQUIRÁN-CAICEDO et al. (2017) realizou um tratamento semelhante, porém com taxa de aquecimento de 1 °C/min, sendo esta uma taxa mais próxima ao adequado para os materiais desta pesquisa.

Por 48 h ser um período longo para o tratamento térmico, taxas de aquecimento baixas se mostram uma opção mais segura para o processo de secagem, afetando menos a integridade do material e reduzindo o possível surgimento de fissuras como consequência da liberação de água por evaporação. Dessa forma, nesta pesquisa optou-se por uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, sendo a taxa mais baixa disponível para o equipamento utilizado.

A Figura 3.4 apresenta os tratamentos térmicos executados onde o tempo total do tratamento foi de 48 h. O resfriamento das amostras aconteceu naturalmente no interior do forno, evitando choques térmicos.

Figura 3.4 – Configurações de tratamentos térmicos adotados



Fonte: Elaboração Própria

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.5.1 Estabilidade dimensional das peças

Os corpos de prova foram medidos em suas alturas e diâmetros, antes e depois dos tratamentos térmicos. O procedimento foi realizado com o auxílio de paquímetro digital ($\pm 0,01$ mm). Para o diâmetro, foram coletadas três medidas de cada corpo de prova e para a altura, duas medidas. Foram calculadas as mudanças dimensionais das amostras e expressas como porcentagem de variação dimensional com base nas medias iniciais.

3.5.2 Perda de massa

Foi determinada a variação de massa a partir da pesagem dos corpos de prova imediatamente antes do início do tratamento térmico e após a retirada da estufa.

3.5.3 Resistência à compressão axial

O ensaio de resistência a compressão axial, para todas as amostras avaliadas, foi realizado de acordo com a norma brasileira NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos (ABNT, 2007). Adaptada para corpos de prova de 30 mm de diâmetro. Neste sentido, a taxa de deslocamento adotada para o ensaio foi de 0,3 mm/s. A máquina de ensaios utilizada foi da marca Instron, modelo HDX 1500, com capacidade de 150 tf, configurada por *software* de controle Bluehill 3.0.

3.5.3.1 Distribuição de Weibull

O controle de qualidade das matrizes álcali ativadas foi avaliado mediante aplicação da análise estatística de distribuição de Weibull, com base no procedimento sugerido pela ASTM C1239-13: Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics (ASTM, 2018). A Distribuição de Weibull é uma análise estatística que se baseia na resistência do elo mais fraco, ou seja, um comportamento característico de materiais frágeis e semi-frágeis.

Para materiais de natureza cerâmica, o termo “frágil” possui dois significados: a ausência de plasticidade e a baixa resistência ao impacto. Uma fratura, ou ruptura, frágil ocorre sem que exista prévia deformação plástica, durante o carregamento elástico. Dessa forma, a tensão que chega ao material atinge facilmente o limite crítico, fazendo com que todo o conjunto seja levado ao rompimento pelo ponto mais frágil. Dois comportamentos são nítidos em materiais de ruptura frágil: a produção de fissuras (ou pontos de falha, como poros) e a propagação de trincas (BOCH; NIÉPCE, 2007).

Os materiais produzidos a partir dos LAAs compartilham deste comportamento, fazendo com que os resultados das amostras ensaiadas, quando levadas à falha, tenham grande dispersão. Neste cenário, a Distribuição de Weibull sintetiza o resultado desses materiais em dois parâmetros: o Módulo de Weibull (m) e a Resistência característica (σ_θ). Ao final, o que se obtém é uma análise de confiabilidade do material analisado.

3.5.3.1.1 Metodologia de cálculo da Distribuição de Weibull

A equação de Weibull descrita pela norma é uma equação cumulativa exponencial (Equação 1). Dessa forma, a norma traz a linearização da equação, com a aplicação de logaritmo, resultando em uma equação de reta $y = ax + b$. Em seguida, descreve em etapas o roteiro de cálculo para correta aplicação da equação linearizada.

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right] \quad \sigma > \quad (\text{Equação 1})$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - P_f}\right)\right) = m \cdot \ln(\sigma) + b \quad (\text{Equação 2})$$

A partir da Equação 2, inicia-se o tratamento dos dados de resistência, seguindo as etapas:

- I. Ordenamento dos dados: os dados são dispostos em ordem crescente e associados a um número correlativo (i), o menor sendo o número 1 até o máximo resultado e máximo número correlativo (N). Para cada um dos

valores de resistência obtidos é determinada uma probabilidade de falha (P_f) pela equação:

$$P_f(\sigma_i) = (i - 0,5)/N \quad (\text{Equação 3})$$

- II. Linearização: para a equação linearizada tem-se o “y”, à direita, e “x”, à esquerda. Os valores são substituídos para cada resistência do grupo de amostras e as coordenadas x e y de cada ponto;
- III. Gráficos e parâmetros: plota-se o gráfico e obtém-se os parâmetros de confiabilidade;
 - a. O módulo de Weibull (m) é o parâmetro de forma do gráfico, está associado à inclinação da reta de ajuste dos pontos. Quanto maior o seu valor, menos dispersos são os resultados da amostra, sendo uma amostra de maior confiabilidade;
 - b. A resistência característica (σ_θ) é o parâmetro de escala do gráfico, está relacionada à probabilidade de falha de 63,2 %, ou seja, é o nível de resistência no qual 63,2 % do grupo já terá falhado.

3.5.4 Análise de termogravimetria (ATG)

A termogravimetria é uma metodologia de análise que permite, através das termobalanças, a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. À medida que a amostra é aquecida ou resfriada são realizadas medições de pesagem da massa. As curvas de variação de massa em maior parte descrevem perdas de massa. O programador de temperatura pode ser ajustado a fim de manter temperatura constante (operação isotérmica) ou ser ajustado para existir uma variação linear ao longo do período do ensaio. Dessa forma, a termogravimetria permite avaliar a estabilidade térmica da amostra.

A ATG foi realizada a partir de equipamento TGA2 Mettler Toledo, sendo adotada uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinho aberto. Foi empregada atmosfera de ar e purga de proteção de nitrogênio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VARIAÇÃO DIMENSIONAL E MÁSSICA

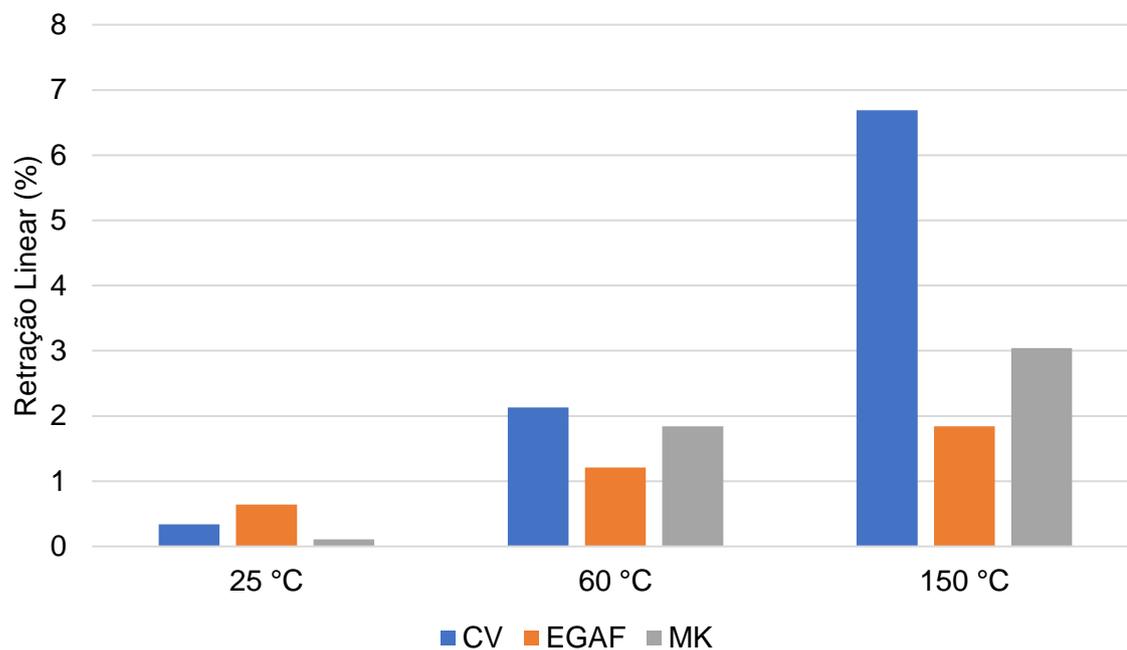
A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para a variação nas dimensões dos corpos de prova e perdas de massa, a partir de medidas realizadas imediatamente antes e depois dos processos de secagem aplicados, para cada precursor e tratamento térmico utilizados. Para melhor visualização dos dados, a Figura 4.1 e a Figura 4.2 trazem os gráficos da variação dimensional e mássica, respectivamente, para cada procedimento empregado.

Tabela 4.1 – Resultados de variação dimensional e mássica obtidos para os diferentes precursores e tratamentos térmicos

Precursor	Temperatura (°C)	Retração linear (%)	Perda de massa (%)
CV	25	0,34	6,22
	60	2,13	15,63
	150	6,69	21,86
EGAF	25	0,64	1,49
	60	1,21	11,05
	150	1,84	23,90
MK	25	0,11	11,61
	60	0,23	17,89
	150	3,04	24,80

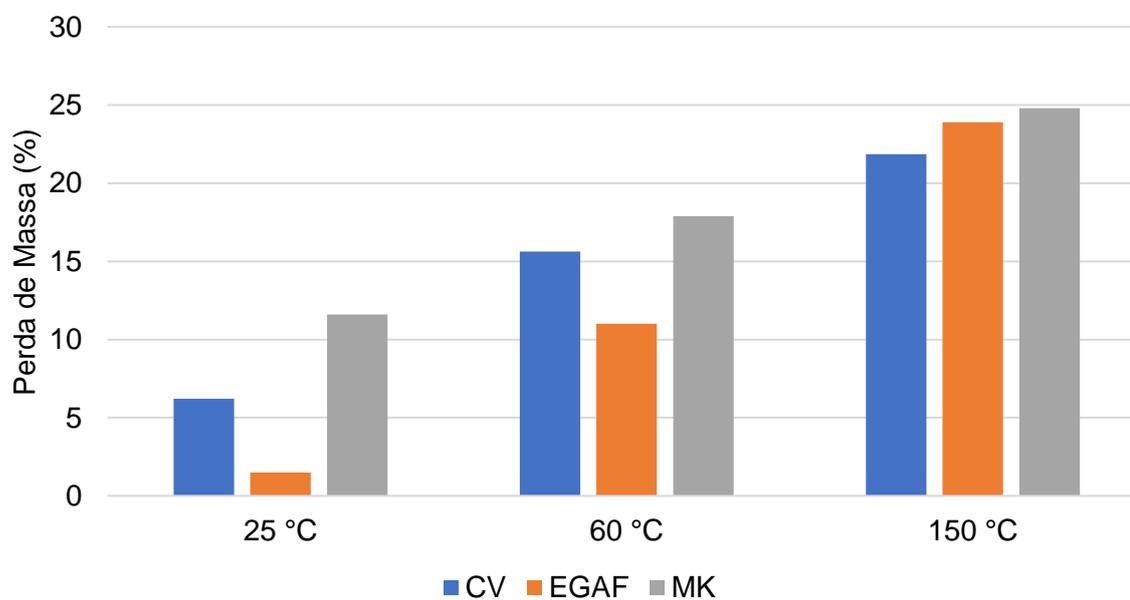
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 4.1 - Variação dimensional para os diferentes precursores e tratamentos térmicos



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 4.2 - Variação mássica para os diferentes precursores e tratamentos térmicos



Fonte: Elaboração Própria.

Para os três precursores é possível observar o aumento significativo das perdas de massa com o aumento da temperatura do tratamento, assim como um incremento

no grau de retração. A saída de água, que antes preenchia os poros, induz assim à retração dos corpos de prova. O material mais afetado pela perda de massa, para todas as temperaturas, foi o LAA de metacaulim. Já para a retração, a cinza volante foi a que apresentou maior diferença entre o tratamento aos 25 °C e 150 °C, com uma retração de 6,35 % mais elevada.

4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à compressão para as amostras produzidas com diferentes precursores e submetidas a diferentes tratamentos térmicos estão apresentados na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à compressão e análise de Weibull para as amostras produzidas com diferentes precursores e submetidas a diferentes tratamentos térmicos

Precursor	Temperatura (°C)	Resistência à compressão média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Resistência à Compressão Característica (MPa)	Módulo de Weibull
CV	25	62,11	5,81	65,38	9,59
	60	25,86	5,46	28,40	4,34
	150	13,59	1,54	14,45	7,85
EGAF	25	60,91	17,79	68,27	3,12
	60	10,38	2,60	11,67	3,18
	150	11,18	2,27	12,35	4,12
MK	25	52,90	8,67	57,12	5,83
	60	41,28	9,55	45,75	3,78
	150	18,38	2,59	19,84	5,80

Fonte: Elaboração Própria.

Os materiais produzidos a partir da cinza volante (CV) e do metacaulim (MK) apresentaram tendências semelhantes de comportamento para a secagem a 150 °C. Foi identificada uma resistência à compressão residual de 21,9 % e 34,5 % para a

cinza volante e o metacaulim, respectivamente. Entretanto, para os 60 °C a cinza volante obteve uma maior queda, com uma resistência à compressão residual de 41,6 %. O LAA de metacaulim apresentou uma perda de 22 %.

As amostras em escória (EGAF) obtiveram um comportamento diferente. Quando aplicada a temperatura de 60 °C, houve queda significativa na resistência (perda de 83 %). Para 150 °C, apresentou a queda de 81,7 %. Portanto, não foi possível identificar diferenças significativas entre os tratamentos de 60 e 150 °C.

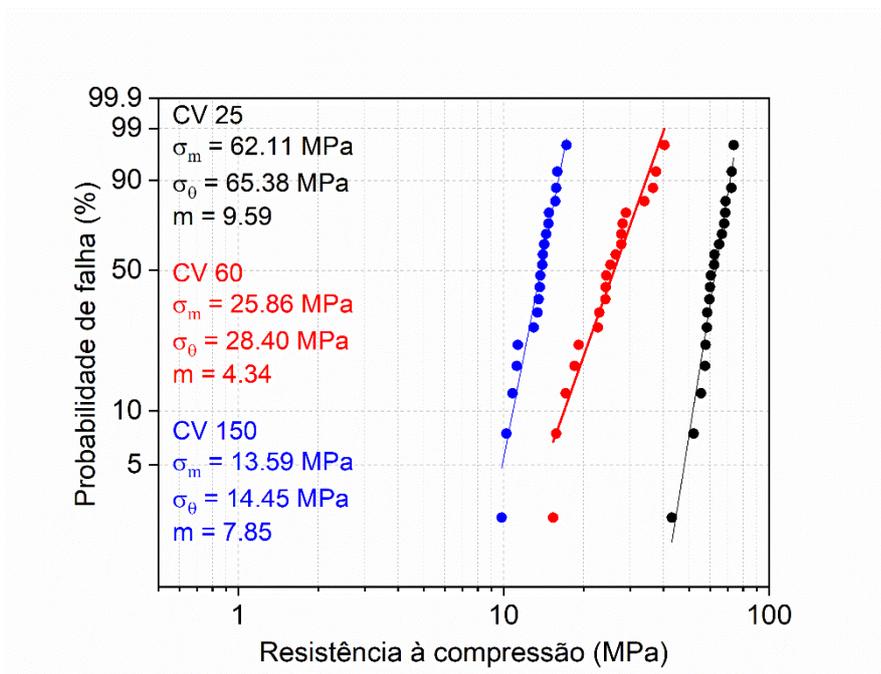
Outro ponto importante de ser ressaltado é o desvio padrão. A variabilidade dos resultados foi menor quando aplicada a temperatura de 150 °C, para os três precursores. Esse fator pode ser explicado pela presença de água nos poros promover um comportamento mais variável, gerando resultados mais dispersos. A água é influenciada pela temperatura, umidade e pressão do meio. Também, durante o ensaio de resistência à compressão, o esforço aplicado ao material exerce pressão no interior dos poros. Quando preenchidos por água, a mesma também provocará pressões internas, promovendo a difusão de fissuras e trincas.

4.2.1 Distribuição de Weibull

Os materiais produzidos a partir de LAAs são materiais de comportamento frágil, semelhante às matrizes cerâmicas comumente utilizadas na construção civil. Seu comportamento apresenta variabilidade por diversos fatores, como discutido na sessão 2.1. A Figura 4.3, Figura 4.4, e Figura 4.5 apresentam os resultados obtidos a partir da análise de distribuição de Weibull aplicada para cada grupo de amostras, respectivamente cinza volante (A), escória (B) e metacaulim (C).

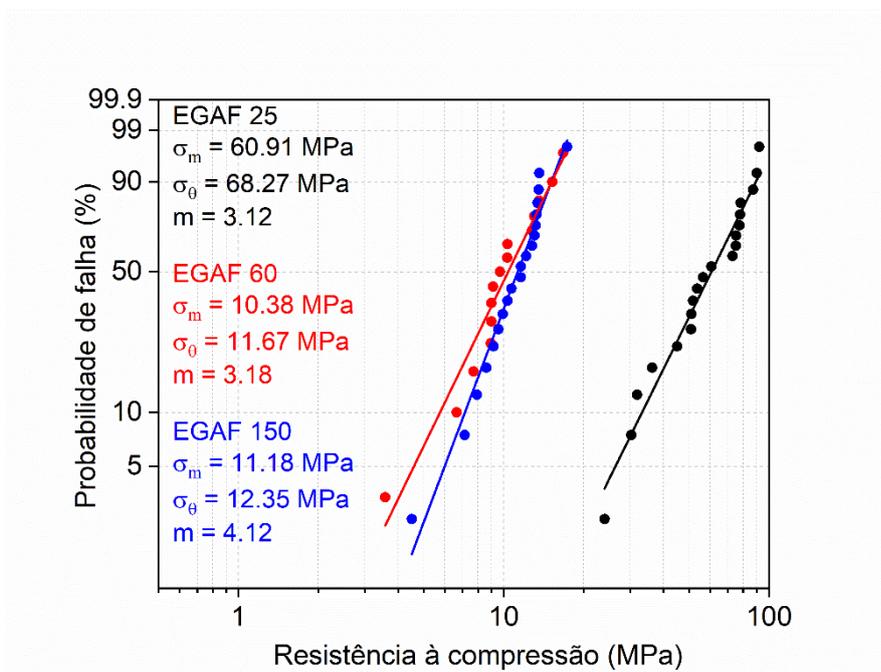
Na distribuição dos gráficos é possível observar a dispersão dos resultados pela inclinação das linhas de tendência em cada temperatura. Quanto maior a variação dos resultados (representado também pelo desvio padrão), menos inclinadas serão as retas e menor será a confiabilidade dos resultados apresentados pela amostra.

Figura 4.3 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em cinza volante (CV)



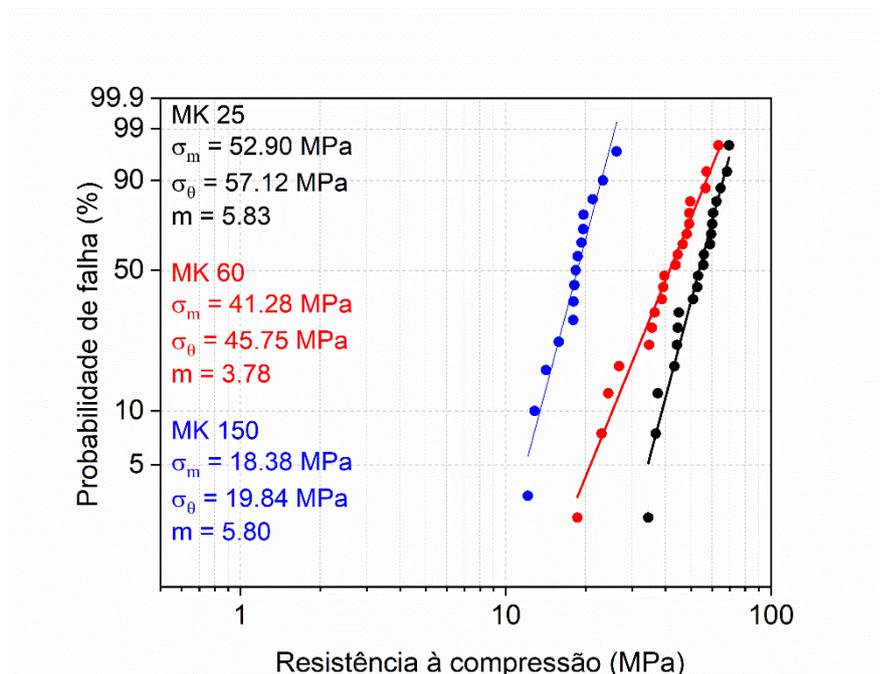
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 4.4 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em escória (EGAF)



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 4.5 - Distribuição de Weibull a partir dos resultados de resistência à compressão para a matriz em metacaulim (MK)



Fonte: Elaboração Própria.

O tratamento em 60 °C promoveu uma maior dispersão dos resultados, para todas as amostras. Tal comportamento é identificado mediante uma redução dos módulos de Weibull para esta temperatura em relação à temperatura de 25 °C. Os LAAs de metacaulim (Figura 4.5) e cinza volante (Figura 4.3) tiveram uma redução no valor de m de até 55 % e 35 %, respectivamente, para este patamar de secagem, enquanto para escória, praticamente não teve alteração (embora a resistência mecânica tenha caído significativamente).

No caso dos LAA de escória (Figura 4.4), as resistências características obtidas para os 60 e 150 °C foram muito próximas, diferindo em apenas 5 %. Entretanto, as dispersões apresentadas pelo m demonstram que a amostra levada ao patamar de 150 °C apresentou confiabilidade 22 % maior, quando comparada ao patamar de 60 °C.

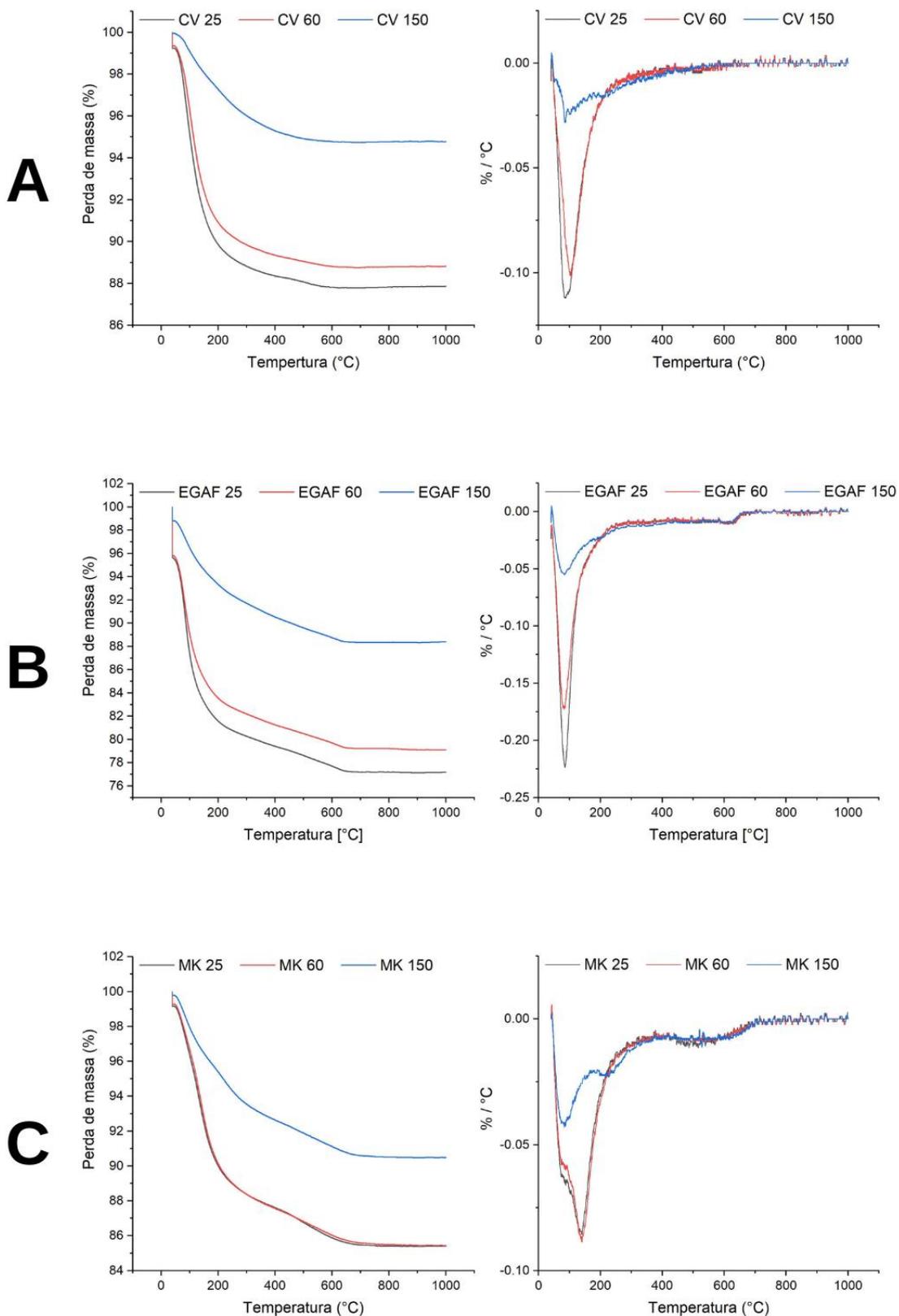
O comportamento para essa elevação na estabilidade aos 150 °C, para todos os precursores, pode ser explicado pelo conteúdo de água. Enquanto em 60 °C ainda há fração de água que poderia migrar na estrutura, para 150 °C não teria mais a presença de água livre.

Em termos gerais, os LAAs de cinza volante apresentaram módulos de Weibull significativamente superiores, independentemente da temperatura aplicada, quando comparados com os LAAs de metacaulim e escória.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Após a realização da análise de termogravimetria em cada amostra, os dados foram tratados para gerar os gráficos apresentados na Figura 4.6. Os resultados são apresentados como: gráfico A para LAA de CV; gráfico B para escória; gráfico C para o MK. As análises termogravimétricas (TG) estão dispostas à esquerda, estando à direita os resultados das derivadas termogravimétricas (DTG).

Figura 4.6 – Análises termogravimétricas para os LAA de A. Cinza volante, B. Escória e C. Metacaulim



Fonte: Elaboração Própria.

A partir das curvas TGs da Figura 4.6, observa-se que as amostras tratadas à 25 e 60 °C apresentaram valores de perda de massa semelhantes, demonstrando que a parcela de água retirada foi praticamente igual para ambas. Para a Figura 4.6C, é possível notar que a secagem de 60 °C para o MK não obteve diferença relevante, em comparação aos 25 °C. Para a temperatura de 60 °C, apenas é possível a extração parcial da água livre, como discutido na seção 2.1. Sendo assim, apesar de permanecer no tratamento por 48 h, o procedimento nesta temperatura não obteve efetividade na retirada de água livre dos LAAs.

Por outro lado, para todos os precursores, o patamar de 150 °C apresentou redução relevante no conteúdo de água livre. Com o aumento da temperatura, de 60 para 150 °C, foi quantificada maior perda de massa. Para escória (Figura 4.6B) e metacaulim (Figura 4.6C) o material apresentou redução de 8 % da massa, para os 150 °C em comparação com o patamar de 60 °C. Para cinza volante (Figura 4.6^a) esse valor foi de 6 %, aproximadamente.

A maior perda em massa é atribuída à evaporação da água livre, como se identifica no pico centrado em ~100 °C na curva DTG da Figura 4.6A e Figura 4.6B. Este pico apresenta apenas uma ligeira redução na intensidade após o tratamento de secagem a 60 °C, corroborando que a água livre não foi extraída completamente. Já, no tratamento de 150 °C, o pico relacionado à evaporação da água apresentou uma redução significativa em sua intensidade, com uma perda total de massa de aproximadamente 2 %. Neste sentido é possível quantificar que a perda total até 200 °C é atribuída, principalmente, à extração da água livre presa na microestrutura.

Na Tabela 4.3 estão listados os valores de perda de massa das matrizes em estudo, até uma temperatura de 200 °C, assim como a temperatura do pico principal identificado no DTG.

Tabela 4.3 – Perda de massa dos ligantes relacionados a evaporação de água livre

Ligante	Tratamento (°C)	Perda de massa até 200 °C identificados no TG (%)	Pico principal identificado no DTG (°C)
Cinza	25	2,7	95
volante	60	9,0	100

	150	10,2	100
	25	6,5	98
Escória	60	16,2	98
	150	18,2	96
	25	4,6	98
Metacaulim	60	10,0	140
	150	10,0	140

Fonte: Elaboração Própria.

Por esta análise, é visto que o tratamento à 60 °C dos corpos de prova não foi suficiente para a retirada total da água livre. Aos 150 °C já se nota uma diminuição significativa na parcela de água, responsável pela menor perda de massa, independentemente do tipo de precursor utilizado. Essa afirmação pode ser comprovada pelos resultados de módulo de Weibull, discutidos anteriormente, em que o módulo m obtido para o tratamento 60 °C apresentou redução para todas as formulações. Este comportamento pode ser atribuído a que a extração parcial da água livre altera a microestrutura, sendo possível a mobilidade das moléculas de água livre remanescentes, afetando, portanto, seu desempenho mecânico.

Os processos de secagem a 150 °C (como esperado) obtiveram maior eficácia na extração de água, porém foi identificado maiores perdas de resistência mecânica. O pico principal das curvas DTG para o ligante de MK esteve centrado em ~150 °C, com um pico menor aos 100 °C. Esta diferença, quando comparado com os ligantes de escoria e CV, pode ser atribuída a que a água no interior deste ligante está mais presa na microestrutura e, portanto, requer mais energia para ser extraída.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos tratamentos térmicos aplicados, foi possível observar diferenças de comportamento térmico e mecânico entre os materiais produzidos a partir de três precursores. As matrizes produzidas a partir da cinza volante, quando submetidas ao tratamento térmico, apresentaram as maiores diferenças nas retrações para as gradações de temperatura. Entretanto, os módulos de Weibull (m) obtidos foram altos, principalmente para 25 °C e 60 °C, demonstrando baixa dispersão para os dados de resistência à compressão.

Os menores módulos de Weibull (m) foram obtidos para as matrizes de escória. Apesar de apresentar menores valores de perdas de massa e retrações, o ligante à base de escória não manteve confiabilidade satisfatória com o tratamento de secagem de 60 °C. O desvio padrão e m calculados para as amostras descreveram a alta dispersão dos resultados, para todas as temperaturas, em comparação às outras duas matrizes.

As maiores perdas de massa foram obtidas para os LAAs à base de MK. Por outro lado, este precursor foi o que apresentou menos variação dentre os resultados obtidos, para as diferentes condições de tratamento térmico. Os resultados de módulo de Weibull para este grupo foram satisfatórios, demonstrando que apesar da redução nos valores de resistência à compressão, a estabilidade e dispersão dos dados permaneceu semelhante entre as temperaturas.

Por fim, notou-se que para todos os precursores, a secagem realizada a 60 °C não obteve desempenho satisfatório. Nesta faixa, a redução no conteúdo de água foi baixa, o que foi demonstrado pelas análises de TG. Para os tratamentos em 150 °C foi retirada a maior parte de água livre, corroborado pela redução dos picos visíveis no DTG. Isso mostra que, para esta faixa de temperatura, o tratamento térmico foi mais efetivo na remoção de água livre.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a necessidade de uma análise detalhada sobre as faixas de tratamento térmico nas formulações de LAAs e o potencial do tratamento térmico, ficam como sugestões:

- Avaliar o efeito do tratamento térmico, nas mesmas temperaturas, para outras formulações das LAAs;
- Avaliar o efeito de retração em decorrência da saída de água;
- Avaliar outros níveis de temperatura, identificando o efeito do tratamento térmico quando realizado em temperaturas mais elevadas;
- Avaliar o efeito das matrizes quando utilizados materiais como agregados e fibras;
- Avaliar o efeito das aplicações de temperatura nas fases e produtos dentro da estrutura dos LAAs.

REFERÊNCIAS

ALARCON-RUIZ, L. et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 3, p. 609–613, mar. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C311 - Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete**. , 2017.

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928-2017. **Earth System Science Data**, v. 10, n. 4, p. 2213–2239, 10 dez. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. , 2017.

ASTM C1239: Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics. , [s.d.]. Disponível em: <www.astm.org>

BERNAL, S. A. et al. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477–5486, ago. 2011.

BERNAL, S. A. et al. Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 9, p. 2365–2388, 1 set. 2016.

BOCH, P.; NIÈPCE, J.-C. **Ceramic Materials. Process, Properties and Applications**. [s.l: s.n.].

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, jul. 2015.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. **Alkaline Cements and Concretes**, p. 1–19, 1994.

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**. Melbourne: [s.n.].

DE GASPERI, J. et al. Temporal dynamics of rheological properties of metakaolin-based geopolymers: Effects of synthesis parameters. **Construction and Building Materials**, v. 289, p. 123145, 2021a.

DE GASPERI, J. et al. Temporal dynamics of rheological properties of metakaolin-based geopolymers: Effects of synthesis parameters. **Construction and Building Materials**, v. 289, 28 jun. 2021b.

DE MATOS, P. R. et al. Effect of superplasticizer addition time and metakaolin source on the early-age hydration of limestone calcined clay cement (LC3). **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 55, n. 8, 1 out. 2022.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1–3, p. 47–58, 1 nov. 2005.

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

DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 22 ago. 2007b.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, dez. 2008.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 1389–1394, 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, jun. 2005.

HE, R.; DAI, N.; WANG, Z. Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature: A Literature Review. **Advances in Civil Engineering**, v. 2020, 6 jan. 2020.

KHATIB, J. M.; BAALBAKI, O.; ELKORDI, A. A. Metakaolin, Chapter 15 in “Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete”. Em: **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 493–511.

KOHOUT, J. et al. Effect of k/al molar ratio on the thermo-mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer composites. **Polymers**, v. 13, n. 21, 1 nov. 2021.

KUENZEL, C. et al. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3270–3277, out. 2012.

LAHOTI, M. et al. **Enhancing thermal properties of fly-ash geopolymer by tailoring mix design and alkali cation type**. [s.l.: s.n.].

LAHOTI, M.; TAN, K. H.; YANG, E. H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 514–526, 10 out. 2019.

LI, X.; BIZZOZERO, J.; HESSE, C. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement. **Cement and Concrete Research**, v. 161, 1 nov. 2022.

LONGHI, M. A. et al. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, 1 nov. 2019.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers effects of efflorescence. **Ceramics International**, v. 48, p. 2212–2229, 2022.

MASTALI, M. et al. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 533–550, 30 nov. 2018.

NORMA BRASILEIRA. **ABNT NBR 5739: Concreto-Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos.** , 2007. Disponível em: <www.abnt.org.br>

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, jul. 2008.

PIEMONTI, A. et al. Use of iron and steel slags in concrete: State of the art and future perspectives. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 2, p. 1–27, 2 jan. 2021.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 14 jun. 2005.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applicatios.** [s.l.] Woodhead Pub., 2008.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM.** [s.l.: s.n.].

PUERTAS, F. et al. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043–2056, 15 out. 2011.

RANJBAR, N. et al. Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 114–121, 29 ago. 2014.

RANJBAR, N.; ZHANG, M. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, 1 mar. 2020.

RODRÍGUEZ, E. D. et al. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 1–11, jan. 2013.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 20 mar. 2020.

SIYAL, A. A. et al. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327–339, 15 out. 2018.

SKALNY, JAN.; MARCHAND, J. (JACQUES); ODLER, I. **Sulfate attack on concrete**. [s.l.] Spon Press, 2002.

TANYILDIZI, H.; COSKUN, A. The effect of high temperature on compressive strength and splitting tensile strength of structural lightweight concrete containing fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 11, p. 2269–2275, nov. 2008.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M. D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 971–983, jul. 2010.

THOMAS, R. J.; LEZAMA, D.; PEETHAMPARAN, S. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 13–23, 1 jan. 2017a.

THOMAS, R. J.; LEZAMA, D.; PEETHAMPARAN, S. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 13–23, 1 jan. 2017b.

TRUNEC, M.; MACA, K. Advanced Ceramic Processes. Em: **Advanced Ceramics for Dentistry**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014. p. 123–150.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, mar. 2012.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; GALLEGO, N. C. A novel MK-based geopolymer composite activated with rice husk ash and KOH: Performance at high temperature. **Materiales de Construcción**, v. 67, n. 326, 1 abr. 2017.

WANG, S.-D. et al. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. **Advances in Cement Research**, v. 7, n. 27, p. 93–102, 1995.

XIAO, J.; KÖNIG, G. Study on concrete at high temperature in China - An overview. **Fire Safety Journal**, v. 39, n. 1, p. 89–103, 2004.

YAMCHELOU, M. T. et al. Pre-treatment impact on the disposition of water in clay-based geopolymer. **Open Ceramics**, v. 5, 1 mar. 2021.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. A Review and Comparative Study of Existing Shrinkage Prediction Models for Portland and Non-Portland Cementitious Materials. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 2016.

ZHANG, B. et al. Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 318, 7 fev. 2022a.

ZHANG, B. et al. A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives. **Journal of Building Engineering**, v. 49, 15 maio 2022b.

ZHANG, W. et al. Influence of shrinkage reducing admixtures on the performance of cementitious composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 325, 28 mar. 2022c.

ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163–171, 2013.