



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Bruna Juvêncio Frasson

Efeito da natureza do ferro no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas de cimentos álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão

Florianópolis
2023

Bruna Juvêncio Frasson

Efeito da natureza do ferro no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas de cimentos álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.

Florianópolis

2023

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

Frasson, Bruna Juvêncio

Efeito da natureza do ferro no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas de cimentos álcali ativados à base de resíduos de mineração de carvão / Bruna Juvêncio Frasson ; orientadora, Janaíde Cavalcante Rocha, 2023.

224 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Álcali-Ativado. 3. Resíduo de Carvão. 4. Ferro. 5. Sustentabilidade. I. Rocha, Janaíde Cavalcante. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Bruna Juvêncio Frasson

Efeito da natureza do ferro no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas de cimentos álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 05 de junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Jorge Juan Payá Bernabeu, Dr.
Universidade Politécnica de Valência

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2023

Aos meus pais e irmã

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmã, pelo apoio e por acreditarem em meus objetivos.

À Janaíde Cavalcante Rocha, pela confiança que depositou em mim, bem como pelo apoio na condução das etapas do trabalho.

À banca de avaliação por aceitarem o convite e pelas contribuições à tese.

Aos meus colegas de pós-graduação que me auxiliaram com minha pesquisa, especialmente ao Henrique Duarte. Aos meus colegas engenheiros(as), Manuela Menger, Elaine Antunes e Jorge Piva pelo apoio durante o início do meu doutorado.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFSC pelo ambiente acadêmico e de pesquisa. Aos laboratórios ValoRes e LMCC do departamento de Engenharia Civil da UFSC, por permitirem o desenvolvimento da pesquisa. Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) e ao Laboratório de Ensaio não destrutivos (GPEND).

À equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, pelo auxílio com a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Difração de Raio X (LDRX) do departamento de Física da UFSC e ao Professor Carlos Campos.

Ao Laboratório Interdisciplinar do Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) e à Central de Análises do departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

Aos Professores Marcos Vasconcelos e Fabiano Mesquita, do departamento de Física da UFRGS, pela execução do ensaio de espectroscopia Mössbauer e pelo apoio na interpretação dos resultados.

Aos Senhores Frederico Zanette e Gabriel Zanette, da Urussanga Minérios, por doarem os materiais necessários para a pesquisa. Às empresas doadoras dos materiais usados na pesquisa.

Agradeço ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e ao CNPq.

RESUMO

O resíduo de carvão mineral tem ganhado destaque no desenvolvimento de materiais álcali-ativados, devido à presença de argilominerais que podem ser termicamente ativados e terem maior reatividade em meio alcalino. A indústria de extração de carvão gera toneladas de resíduos anualmente, esses materiais são colocados em grandes aterros, que precisam de constante e prolongado cuidado para evitar problemas ambientais. A valorização de resíduos de beneficiamento do carvão mineral é vital para o desenvolvimento sustentável do setor de produção. No entanto, devido à natureza mineralógica do carvão mineral e práticas operacionais no manejo dos resíduos, ocorre a presença de fases de ferro, como os sulfetos, que em contato com a solução alcalina sofrem reações químicas. Esses sulfetos de ferro em materiais álcali-ativados podem alterar a microestrutura formada. Buscou-se na presente tese desenvolver materiais híbridos álcali-ativados à base de resíduos de beneficiamento do carvão mineral e identificar a influência do ferro na formação da microestrutura. Dois resíduos de mineração foram coletados, a lama da bacia de decantação e o resíduo granular. Num primeiro momento os resíduos coletados no processo foram moídos, e posteriormente a lama foi calcinada a 700 °C por 2 horas. Os resultados de DRX e FTIR confirmaram a desidroxilação da caulinita após o tratamento térmico da lama, e a análise do potencial Zeta confirmou a maior reatividade em meio alcalino da lama calcinada. Posteriormente foram realizados os estudos do efeito da lama calcinada como principal precursor, em pastas, e sob a influência da adição de cálcio (via cimento Portland e gesso de dessulfurização) nas propriedades mecânicas e na formação da microestrutura. Os resultados de tempo de pega mostram que a adição de cálcio reduz os tempos de início e final de pega dos sistemas híbridos alcalinos, a aceleração do processo de polimerização é confirmada pela calorimetria semi-adiabática, já que há elevação da temperatura interna das pastas. Dentre as duas fontes de cálcio utilizadas, o cimento Portland foi o que proporcionou melhor desempenho mecânico, devido a maior intensidade de formação da matriz polimérica e a coexistência do gel C-A-S-H, como evidenciado por FTIR e MEV. Em seguida foi adicionado o resíduo granular sem calcinação, para avaliar o efeito do ferro na microestrutura. Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostram que a pirita foi transformada pela reação química, os íons de ferro (Fe^{2+}) se oxidaram (Fe^{3+}) e se incorporaram na rede polimérica, enquanto o sulfato (SO_4^{2-}) formou as fases tenardita e burkeita, também evidenciado pelo DRX. Os resultados da caracterização das argamassas mostram maior resistência mecânica para às híbridas alcalinas, onde a aceleração da reação foi evidenciada pela velocidade de pulso ultrassônico. O rápido desenvolvimento da microestrutura das argamassas híbridas alcalinas limitou a evaporação de água nas idades iniciais, proporcionou menor porosidade, conforme porosimetria por intrusão de mercúrio, e aumentou a rigidez (módulo de elasticidade dinâmico), possibilitando redução na retração por secagem em cerca de 50% em relação à argamassa sem adição de cálcio. Essa pesquisa contribuiu para o entendimento do efeito do ferro na microestrutura de sistemas híbridos alcalinos e para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas sustentáveis de resíduos de mineração de carvão.

Palavras-chave: sistemas álcali-ativados; resíduos de mineração de carvão; ferro; materiais sustentáveis.

ABSTRACT

Coal waste has gained prominence in the development of alkali-activated materials. The clay minerals present in coal waste can be thermally activated, with greater reactivity, in an alkaline medium. The coal mining industry generates tons of waste annually. This waste is disposed of in large landfills, which require constant and long-term maintenance to avoid environmental problems. The valorization of coal tailings is vital for the sustainable development of the mining industry. However, given the mineralogical nature of coal and the operational practices in handling the waste, some iron phases, such as sulfides, can occur. The iron phases undergo chemical reactions when in contact with an alkaline solution, which modifies the microstructure of the hybrid alkaline materials. This thesis aimed at developing hybrid alkaline materials based on coal tailings and identifying iron's influence on microstructure formation. Two mining wastes were collected, the coal sludge and the granular tailing. Initially, the tailings were milled, and the coal sludge was calcined at 700 °C for two hours. The XRD and FTIR results confirmed the dehydroxylation of kaolinite after thermal treatment of the sludge, and the Zeta potential analysis confirmed the higher reactivity in the alkaline medium of the calcined sludge. Posteriorly, the effect of calcined sludge (as the primary precursor in alkali-activated cement) and the influence of calcium addition (via Portland cement and desulfurization gypsum) on hybrid alkaline cement's mechanical properties and microstructure were studied. The setting time results indicate that adding calcium reduces the hybrid alkaline systems' initial and final setting times. The acceleration of the polymerization process is confirmed by semi-adiabatic calorimetry since there is an increase in the internal temperature of the pastes. The Portland cement provided the best mechanical performance among the two calcium sources due to the higher intensity of polymer matrix formation and the coexistence of the C-A-S-H gel, as evidenced by FTIR and SEM. Subsequently, the granular residue was added without calcination to evaluate the effect of iron on the microstructure. The Mössbauer spectroscopy results indicate that a chemical reaction transformed the pyrite. The iron ions (Fe^{2+}) oxidized (Fe^{3+}) and incorporated into the polymeric network, while the sulfate (SO_4^{2-}) generated the thenardite and burkeite phases, also evidenced by XRD. The results of the mortars show higher mechanical strength for the alkaline hybrid mortars. The ultrasonic pulse velocity evidenced the acceleration of the reaction. The rapid microstructure development of the hybrid alkaline mortars limited water evaporation at early ages providing lower porosity (according to mercury intrusion porosimetry) and increased stiffness (dynamic modulus of elasticity). These observations enable the reduction in drying shrinkage by about 50% compared to mortar without added calcium. This thesis contributed to the understanding of the effect of iron on the microstructure of alkaline hybrid systems and to the development of sustainable technological applications of coal mining waste.

Keywords: alkali-activated; coal tailings; iron; sustainable materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo do processo de reação alcalina e geopolimerização.	31
Figura 2 – Relação entre alcalinidade e a concentração de íons dissolvidos.	32
Figura 3 – Modelo de reação dos cimentos híbridos alcalinos.	35
Figura 4 – Modelo de cinética de reação dos cimentos híbridos alcalinos.	36
Figura 5 – Estrutura de tobermorita 11Å relacionada ao C-A-S-H.	37
Figura 6 – Esquema do processo de beneficiamento do carvão mineral.	41
Figura 7 – Sobreposição ressonante de átomos livres.	54
Figura 8 – Detalhes da técnica de espectroscopia Mössbauer, (a) esquema do ensaio onde uma fonte (F) oscila diferentes velocidades (V_x) próximo a um meio absorvedor (A) de raios gama emitidos (γ), (b) Espectro Mössbauer simples com escala de velocidade de movimento da fonte absorvedora.	55
Figura 9 – Desdobramento quadrupolar para spin 3/2 e 1/2, a magnitude da divisão (Δ) é mostrada.	56
Figura 10 – Divisão magnética do núcleo, formação de seis picos (sexteto).	56
Figura 11 – Espectro Mössbauer de uma amostra de carvão (EM70) e de seu produto de lavagem (Coal-0).	57
Figura 12 – Espectros Mössbauer para precursor rico em ferro e o material sintetizado.	59
Figura 13 – Espectros Mössbauer de cinzas vulcânicas antes e após a reação alcalina.	59
Figura 14 – Espectros Mössbauer de lama vermelha (a) bruta, (b) tratada com álcalis e (c) após a reação alcalina.	61
Figura 15 - Síntese do programa experimental.	63
Figura 16 – Coleta e preparo dos resíduos.	64
Figura 17 – Processo de tratamento da lama da bacia de decantação (a) lama bruta, (b) lama seca, (c) lama moída, (d) lama calcinada (CST).	65
Figura 18 – Processo de tratamento do CG (a) seco, (b) moído, (c) separado < 75 μ m.	65
Figura 19 – Distribuição granulométrica do cimento Portland.	66
Figura 20 – Preparo do gesso de dessulfurização para obtenção de anidrita II, (a) material bruto, (b) FGD seco, (c) moído e (d) calcinado.	67
Figura 21 – Distribuição da granulometria do gesso de dessulfurização.	67

Figura 22 – Difratoograma de raio X para o gesso de dessulfurização tratado.....	68
Figura 23 – Aspecto visual do melaço de cana-de-açúcar.....	68
Figura 24 – Distribuição granulométrica das partículas das areias.	69
Figura 25 – Esquema de elevação da temperatura do ensaio de P.F.....	78
Figura 26 – Difratoograma de raio X da lama de beneficiamento do carvão mineral antes e após tratamento (CS e CST).	86
Figura 27 – Parâmetros para o cálculo do índice de Hinckley.....	87
Figura 28 – Espectro de FTIR para a lama de beneficiamento do carvão mineral....	88
Figura 29 – Perda de massa ao fogo da lama da bacia de decantação, (a) perda de massa acumulada, (b) variação da perda de massa.....	89
Figura 30 – Distribuição granulométrica da CST.....	90
Figura 31 – Difratoograma de Raio X para o resíduo CG.	92
Figura 32 – Espectrograma de FTIR para o CG e a pirita.....	93
Figura 33 – Perda de massa ao fogo do CG e da pirita, (a) perda de massa acumulada, (b) variação da perda de massa.....	94
Figura 34 – Distribuição granulométrica do resíduo CG.....	95
Figura 35 – Análise estatística do mini espalhamento para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial A: gráfico Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.....	100
Figura 36 – Curva de penetração da agulha do aparelho de Vicat nas pastas híbridas alcalinas (a) 100% SA, (b) 70% SA.....	103
Figura 37 – Análise estatística do tempo de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial A: gráfico Pareto dos efeitos estimados e média com intervalo de confiança de 95%.....	103
Figura 38 – Variação da temperatura e o calor acumulado durante a reação alcalina (a) das pastas álcali-ativadas sem adição de PC, (b) pastas de cimento Portland.	105
Figura 39 – Curva de elevação de temperatura para pastas álcali-ativadas com cimento Portland e o calor acumulado durante 24 horas de reação.	107
Figura 40 – Esquema do calor acumulado após a reação química no pico da temperatura e em 24 horas das pastas híbridas alcalinas com cimento Portland. ...	109
Figura 41 – Fotografias das amostras de pastas híbridas alcalinas com cimento Portland aos 28 dias.....	110

Figura 42 – Gráfico Pareto dos efeitos estimados padronizados dos principais fatores e suas interações na resistência mecânica das pastas álcali-ativadas com cimento Portland.....	110
Figura 43 – Resistência à compressão média para as pastas álcali-ativadas com cimento Portland, (a) variação dos teores de cimento Portland, (b) teor de melão e (c) teor de solução alcalina.....	111
Figura 44 – Superfície de resposta para resistência à compressão de pastas álcali-ativadas com cimento Portland, (a) 1 dia e (b) 28 dias.	112
Figura 45 – Fotografias das pastas álcali-ativadas com FGD após 24 horas de reação.	113
Figura 46 – Difratoograma de raio X das eflorescências da pasta com FGD com 100% de solução alcalina aos 28 dias de idade.....	114
Figura 47 – Análise estatística dos tempos de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial B: gráficos Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.....	115
Figura 48 – (a) Variação da temperatura e do calor para as pastas álcali-ativadas com FGD, (b) cálculo do calor liberado em diferentes períodos da reação.	117
Figura 49 – Aspecto visual das pastas álcali-ativadas com FGD aos 28 dias de idade.	118
Figura 50 – Análise estatística da resistência à compressão para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial B: (a) gráficos Pareto dos efeitos estimados, (b) médias com intervalo de confiança de 95%, e (c) superfície de resposta.	119
Figura 51 – Análise estatística dos tempos de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial C: gráficos Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.....	121
Figura 52 – Calorimetria semi-adiabática das pastas híbridas alcalinas com adição de CG.....	123
Figura 53 – Aspecto visual das pastas híbridas alcalinas com adição de CG.....	123
Figura 54 – Análise estatística da resistência à compressão para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial C: (a) gráficos Pareto dos efeitos estimados, (b) médias com intervalo de confiança de 95%, (c) superfície de resposta 5%PC e 70%SA e (d) superfície de resposta 5%PC e 100%SA.....	124
Figura 55 – Difratoogramas de Raio X para as pastas álcali-ativadas.....	128

Figura 56 – Difractogramas de Raio X para pastas com adição de CG.....	130
Figura 57 – Espectrogramas de FTIR dos materiais álcali-ativados.	133
Figura 58 – Deconvolução dos espectros de FTIR de pastas álcali-ativadas.	134
Figura 59 – Espectrogramas de FTIR das pastas álcali-ativadas com CG.	135
Figura 60 – Imagens de MEV e mapa elementar das pastas álcali-ativadas aos 28 dias. A: C-A-S-H, B: N-A-S-H, C: N-A(F)-S-H, D: Sulfato de sódio e E: carbonato.	137
Figura 61 - Imagens de MEV das pastas álcali-ativadas com 1 dia de reação e a evolução da microestrutura da pasta H10PC. A: C(N)-A-S-H, B: N-A-S-H, C: N-A(F)-S-H, D: Sulfato de sódio, E: carbonato, F: C-S-H e G: C-A-S-H.	138
Figura 62 – Variação da perda de massa ao fogo das pastas álcali-ativadas.....	140
Figura 63 – Espectrograma Mössbauer para os resíduos CG e CST.	141
Figura 64 – Imagens de MEV dos resíduos utilizados com ampliação de 10000x..	144
Figura 65 – Espectrograma Mössbauer para as pastas álcali-ativadas com 28 dias.	145
Figura 66 – Estimativa do teor de fases de ferro nas pastas antes e após a álcali ativação.....	147
Figura 67 – Esquema de incorporação do Fe ³⁺ na matriz álcali-ativada sugerido pela autora.	148
Figura 68 – Fotografias das argamassas no estado fresco.....	150
Figura 69 – Variação da velocidade de pulso ultrassônico ao longo do tempo, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.....	153
Figura 70 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.....	155
Figura 71 – Fotografias dos aparatos para os ensaios de resistência mecânica. ...	156
Figura 72 – Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.....	157
Figura 73 – Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.....	158
Figura 74 – Porosimetria e distribuição de poros obtidos por intrusão de mercúrio, (a, c) efeito do cálcio e (b, d) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.	161
Figura 75 – Absorção de água por capilares das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.....	163
Figura 76 – Fotografias das argamassas após o ensaio de absorção capilar.....	165

Figura 77 – Retração por secagem das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa hibrida alcalina.....	166
Figura 78 – Variação de massa ao longo do ensaio de retração por secagem, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa hibrida alcalina.....	166
Figura 79 – Índice de resistência das argamassas álcali-ativadas (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.	169
Figura 80 – Variação de massa das argamassas álcali-ativadas após os ciclos de molhagem e secagem (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.....	169
Figura 81 – pH e condutividade elétrica das soluções lixiviadas após os ciclos de molhagem e secagem (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.....	170
Figura 82 – Índice de resistência à compressão após imersão em água dos 3 dias até 28 dias (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa hibrida alcalina.	172
Figura 83 – Variação de massa após imersão em água dos 3 dias até 28 dias (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa hibrida alcalina.....	172
Figura 84 – Fotografias das soluções lixiviadas após um dia de imersão em água.	174
Figura 85 – pH e condutividade elétrica das soluções extraídas durante o ensaio de imersão em água, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa hibrida alcalina.	174
Figura 86 – Estimativa de emissões de (a) kgCO ₂ -eq e (b) kgSO ₂ -eq para UF de 1m ³ de argamassa.....	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos geopolímeros.....	30
Tabela 2 – Síntese dos álcali-ativados com precursores de baixo teor de cálcio.....	38
Tabela 3 – Síntese das características químicas e mineralógicas dos resíduos de beneficiamento do carvão mineral em natura.....	43
Tabela 4 – Síntese de pesquisas de materiais álcali-ativados à base de resíduo de mineração de carvão.....	46
Tabela 5 – Síntese dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer para fases minerais mais comuns nos resíduos de mineração.....	58
Tabela 6 – Composição química do cimento Portland.....	66
Tabela 7 – Laudo do cimento Portland.....	66
Tabela 8 – Laudo dos silicatos de sódio.....	69
Tabela 9 – Experimento fatorial Etapa A: efeito do cimento Portland.....	70
Tabela 10 – Relações molares teóricas e composição das pastas com PC.....	71
Tabela 11 – Experimento fatorial Etapa A: efeito do FGD.....	71
Tabela 12 – Relações molares e composição das pastas com FGD.....	71
Tabela 13 – Planejamento fatorial Etapa B: efeito da adição do CG.....	72
Tabela 14 – Dosagens dos aglomerantes com adição do CG.....	72
Tabela 15 – Caracterização da solução alcalina após o preparo.....	73
Tabela 16 – Dados de calor específico utilizados para o cálculo do calor acumulado.....	74
Tabela 17 – Pastas selecionadas para o ensaio de perda de massa ao fogo.....	78
Tabela 18 – Dosagens das argamassas estudadas e sua nomenclatura.....	79
Tabela 19 – Composição físico-química da lama da bacia de decantação antes e após tratamento (CS e CST).....	84
Tabela 20 – Concentração elementar na lama de bacia de decantação antes e após tratamento (CS e CST).....	85
Tabela 21 – Composição química do resíduo CG.....	90
Tabela 22 – Concentração elementar do resíduo CG.....	91
Tabela 23 – Concentração de silício e alumínio dissolvidos após o ataque alcalino (mg/l).....	96
Tabela 24 – Valores do Potencial Zeta das partículas resíduos e pH da solução.....	97

Tabela 25 – Variação do diâmetro de espalhamento das pastas álcali-ativadas com cimento Portland.	99
Tabela 26 - Tempos de início e final de pega para as pastas com substituição do CST por PC.	101
Tabela 27 – Síntese dos resultados da calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas e de cimento Portland.	105
Tabela 28 – Síntese dos resultados da calorimetria semi-adiabática das pastas com cimento Portland.	107
Tabela 29 – Tempos de início e final de pega para as pastas com FGD.	115
Tabela 30 – Síntese do ensaio de calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas com FGD.	117
Tabela 31 – Tempo de pega das pastas álcali-ativadas com adição de CG.	120
Tabela 32 – Síntese da calorimetria semi-adiabática para pastas com adição de CG.	122
Tabela 33 – Parâmetros de ajustes hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer.	143
Tabela 34 – Propriedades do estado fresco das argamassas.	150
Tabela 35 – Porosidade e distribuição de poros das argamassas aos 28 dias.	160
Tabela 36 – Sorptividade das argamassas aos 28 dias e Raio Kelvin.	162
Tabela 37 - Banco de dados das emissões de kgCO ₂ -eq e kgSO ₂ -eq.	175
Tabela 38 – Quantitativo de material para produção de 1m ³ /kg de argamassa.	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Álcali-ativado
AAM	Material álcali-ativado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CG	Resíduo de mineração de carvão granular – <i>coal gangue</i>
CS	Lama da bacia de decantação – <i>coal sludge</i>
CST	Lama da bacia de decantação calcinada – <i>coal sludge calcined</i>
DAM	Drenagem ácida de minas
FA	Cinza volante – <i>Fly Ash</i>
FGD	Gesso de dessulfurização
GGBS	Escória granulada de alto forno
Hf	Campo magnético hiperfino,
IEA	<i>International Energy Agency</i>
M/S	Ciclos de molhagem e secagem
Ms	Módulo de silício ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)
NaOH	Hidróxido de sódio
NaSi	Silicato de sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PC	Cimento Portland
PZ	Potencial Zeta
RA (%)	Intensidade das fases de ferro em relação ao ferro total na amostra
RM	Lama vermelha – <i>Red Mud</i>
ROM	<i>Run-of-mine</i> – carvão mineral bruto direto da mina
RSC	<i>Real Society of Chemistry</i>
SA	Solução alcalina
SIECESC	Sociedade da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
VPU	Velocidade de pulso ultrassônico
WCI	<i>World Coal Institute</i>
ΔEQ	Desbodramento quadrupolar
Γ	Largura de linha Lorentiziana
δFe	Deslocamento isomérico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	JUSTIFICATIVA.....	24
1.2	OBJETIVOS.....	25
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	26
2	SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS	27
2.1	DEFINIÇÕES DOS SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS.....	27
2.2	MECANISMOS DE REAÇÃO.....	30
2.2.1	Álcali ativação	30
2.2.2	Cimentos híbridos alcalinos	33
2.3	FATORES CONDICIONANTES DA REAÇÃO ALCALINA.....	37
2.4	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	40
3	RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO	41
3.1	PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL.....	41
3.2	CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO ...	42
3.3	APROVEITAMENTO DO RESÍDUO EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS	44
3.4	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	49
4	ESTUDO DO FERRO EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS	50
4.1	EFEITO DO FERRO NA MICROESTRUTURA ÁLCALI-ATIVADA.....	50
4.2	ESTUDOS COM SULFETOS E SULFATOS DE FERRO.....	51
4.3	TRANSFORMAÇÃO DO SULFETO DE FERRO EM MEIO ALCALINO....	52
4.4	CONCEITUALIZAÇÃO DO EFEITO MÖSSBAUER.....	53
4.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	57
4.6	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	61
5	PROGRAMA EXPERIMENTAL	62
5.1	MATERIAIS.....	63
5.1.1	Resíduos de mineração de carvão	63
5.1.2	Cimento Portland - PC	65
5.1.3	Gesso de dessulfurização – FGD	67
5.1.4	Aditivos naturais	68
5.1.5	Reagentes alcalinos	68
5.1.6	Agregados miúdos – areia natural	69
5.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS ...	70

5.2.1	Dosagem das pastas álcali-ativadas	70
5.2.1.1	<i>Planejamento experimental da análise do efeito das fontes de cálcio</i>	<i>70</i>
5.2.1.2	<i>Planejamento experimental para análise do efeito da adição de CG.....</i>	<i>72</i>
5.2.2	Preparo das pastas álcali-ativadas.....	73
5.2.3	Mini espalhamento.....	73
5.2.4	Tempo de pega.....	74
5.2.5	Calorimetria semi-adiabática	74
5.2.6	Resistência à compressão	75
5.2.7	Congelamento da reação	75
5.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	75
5.3.1	Caracterização química dos resíduos.....	75
5.3.2	Distribuição de partículas e área superficial específica	75
5.3.3	Potencial Zeta - PZ.....	76
5.3.4	Dissolução alcalina.....	76
5.3.5	Difração de Raio X - DRX.....	76
5.3.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR...	77
5.3.7	Perda de massa ao fogo – P.F.	77
5.3.8	Espectroscopia Mössbauer	78
5.3.9	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	79
5.4	ESTUDOS DAS ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS	79
5.4.1	Dosagem das argamassas	79
5.4.2	Preparo das argamassas.....	80
5.4.3	Resistência mecânica.....	81
5.4.4	Velocidade de pulso ultrassônico – VPU.....	81
5.4.5	Coeficiente de absorção capilar - Sorptividade	81
5.4.6	Retração por secagem.....	82
5.4.7	Porosimetria por intrusão de mercúrio - PIM	83
5.4.8	Ensaio de durabilidade.....	83
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS LAMA DA BACIA DE DECANTAÇÃO – CS/CST	84
6.1.1	Análise química – CS/CST.....	84
6.1.2	Análise mineralógica – CS/CST	85

6.1.3	Análise de FTIR – CS/CST	87
6.1.4	Análise de perda de massa ao fogo – CS/CST	88
6.1.5	Análise granulométrica – CST	89
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO CIRCUITO GRANULAR – R2 (CG)	90
6.2.1	Análise química – CG	90
6.2.2	Análise mineralógica – CG	91
6.2.3	Espectroscopia de FTIR – CG	92
6.2.4	Perda de massa ao fogo – CG	93
6.2.5	Distribuição granulométrica – CG	94
6.2.6	Dissolução alcalina dos resíduos	95
6.2.7	Potencial Zeta das matérias primas	96
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS	98
6.3.1	Estudo de pastas com substituição de CST por cimento Portland	98
6.3.1.1	<i>Mini Espalhamento das pastas produzidas com cimento Portland</i>	99
6.3.1.2	<i>Tempo de pega das pastas produzidas com cimento Portland</i>	101
6.3.1.3	<i>Calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas e de PC</i>	104
6.3.1.4	<i>Calorimetria semi-adiabática das pastas híbridas alcalinas com PC</i>	106
6.3.1.5	<i>Resistência à compressão das pastas híbridas alcalinas com PC</i>	109
6.3.2	Estudo de pastas com substituição do CST pelo FGD	113
6.3.2.1	<i>Aspecto visual das pastas produzidas com FGD</i>	113
6.3.2.2	<i>Análise do estado fresco das pastas álcali-ativadas com FGD</i>	114
6.3.2.3	<i>Calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas com FGD</i>	116
6.3.2.4	<i>Resistência à compressão das pastas álcali-ativadas com FGD</i>	117
6.3.3	Estudo de pastas álcali-ativadas com adição de CG	119
6.3.3.1	<i>Tempo de pega das pastas com adição de CG</i>	120
6.3.3.2	<i>Calorimetria semi-adiabática das pastas com adição de CG</i>	122
6.3.3.3	<i>Resistência à compressão das pastas com adição CG</i>	123
6.3.4	Considerações Parciais do estudo de pastas	125
6.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PASTAS	126
6.4.1	Difração de raio X das pastas álcali-ativadas	126
6.4.2	Espectro de FTIR das pastas álcali-ativadas	131
6.4.3	Análise do MEV e EDS das pastas álcali-ativadas	136

6.5	ANÁLISE DO EFEITO DO ÍON DE FERRO NAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS.....	139
6.5.1	Perda de massa ao fogo das pastas	139
6.5.2	Espectrograma Mössbauer dos resíduos	140
6.5.3	Espectrograma Mössbauer das pastas álcali-ativadas	144
6.5.4	Análise do íon ferro durante a reação alcalina.....	146
6.5.5	Considerações Parciais da análise da microestrutura	148
6.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ARGAMASSAS	149
6.6.1	Estado fresco das argamassas.....	149
6.6.2	Velocidade de pulso ultrassônico - VPU.....	152
6.6.3	Módulo de elasticidade dinâmico	154
6.6.4	Resistência mecânica das argamassas	156
6.6.5	Porosidade das argamassas.....	159
6.6.6	Sorptividade das argamassas.....	162
6.6.7	Retração por secagem das argamassas	165
6.6.8	Análise da retração por secagem das argamassas álcali-ativadas....	167
6.6.9	Durabilidade das argamassas.....	168
6.6.9.1	<i>Ensaio de durabilidade – ciclos de secagem e molhagem.....</i>	<i>168</i>
6.6.9.2	<i>Ensaio de durabilidade – imersão em água</i>	<i>171</i>
6.6.10	Estimativas de emissões de gases do efeito estufa	175
7	CONCLUSOES.....	178
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	181
	REFERÊNCIAS.....	182
	APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DO ESTUDO DE PASTAS	206
	APÊNDICE B – CÁLCULO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE	211
	APÊNDICE C – DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTOGRAMAS DE FTIR.....	212
	APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA DO ESTUDO DE ARGAMASSA.....	216

1 INTRODUÇÃO

Tem-se estudado nos últimos 50 anos o potencial de utilização dos cimentos álcali-ativados ou geopoliméricos, como alternativas para redução das emissões de CO₂ geradas pela indústria de cimento (TURNER; COLLINS, 2013; MELLADO *et al.*, 2014). O desenvolvimento dos materiais álcali-ativados se iniciou em meados do século XX, com abordagens voltadas para compreensão da ativação alcalina de escórias de alto forno, enquanto os geopolímeros foram desenvolvidos mais tarde por Davidovits. As pesquisas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2007; GARCIA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013a) para esses materiais alternativos mostram avanços significativos no entendimento dos mecanismos de reação e propriedades mecânicas, principalmente quando se utilizam as escórias (GGBS), as cinzas volantes (FA) e o metacaulim (MK).

Precusores com baixo teor de cálcio e reagentes alcalinos, como silicatos e hidróxido de sódio vem sendo investigados em sistemas de ativação alcalina. A reação química é composta por três etapas principais: dissolução, condensação e polimerização, resultando numa rede de aluminossilicatos amorfos (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015). Os materiais álcali-ativados apresentam vantagens quanto ao desempenho, como elevada resistência mecânica (MOBILI *et al.*, 2016), durabilidade a sulfatos e ácidos (SLATY *et al.*, 2015; KHAN; SARKER, 2020; AMRAN *et al.*, 2021; MARVILA *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2022) e o potencial do uso de resíduos industriais e regionalmente disponíveis (PROVIS, 2018). Em contrapartida, as principais desvantagens dos materiais álcali-ativados, são a baixa trabalhabilidade (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2011; XIE; OBADA, 2016; MOBILI *et al.*, 2016; SAMSON; CYR; GAO, 2017), a alta retração por secagem (MA; YE, 2015; MOBILI *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2019) e a necessidade de elevada alcalinidade e cura térmica para o endurecimento (NATH *et al.*, 2016).

A adição do cimento Portland aos cimentos ativados alcalinamente altera as reações químicas, pois a sinergia, entre a hidratação das partículas do cimento Portland e os cátions alcalinos, induz a elevação interna da temperatura, acelerando os mecanismos de reação, e o endurecimento em temperatura ambiente (25 °C ±5 °C) (SUWAN; FAN, 2014). Esses sistemas, chamados híbridos alcalinos, apresentam maior calor liberado durante a reação, principalmente devido à hidratação das fases C₃S (alita) e C₃A (aluminato tricálcico) do cimento Portland. A maior energia liberada

modifica os mecanismos de reação: dissolução do alumínio e silício vítreos presentes no aluminossilicato e, os processos de condensação e polimerização (PALOMO *et al.*, 2007; GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011, 2018; GARCIA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2018).

A redução significativa dos tempos de endurecimento pode ser um obstáculo ao uso de cimentos híbridos alcalinos na construção civil, e um dos desafios seria estabelecer limites para a incorporação do cimento Portland. Ou, ainda, buscar produtos que aumentem o tempo de endurecimento, sem prejudicar o processo de polimerização, ou levar à perda de resistência mecânica. Sendo assim, o uso de aditivos controladores de reação pode ser um ponto a ser explorado, e entre esses aditivos estão os à base de sacarose. A adição de sacarose pode auxiliar no aumento dos tempos de endurecimento, uma vez que os grupos hidrolisados de açúcar tendem a se adsorver nas partículas de aluminossilicatos, atrasando, dessa forma, sua dissolução (RATTANASAK; PANKHET; CHINDAPRASIRT, 2011; KARTHIK; SUDALAIMANI; VIJAYAKUMAR, 2017a).

Pesquisas recentes demonstram o potencial de utilizar em cimentos álcali-ativados fontes de aluminossilicatos provenientes de resíduos industriais, e que não são materiais suplementares na produção de cimento Portland. Cita-se como exemplo as lamas vermelhas (BAYAT *et al.*, 2018) e os resíduos de mineração de carvão (CHENG *et al.*, 2018, FRASSON; PINTO; ROCHA, 2019). Contudo, devido à natureza química e mineralógica desses novos precursores, os processos de reação e desenvolvimento da microestrutura, dos materiais álcali-ativados, podem diferir dos à base de materiais suplementares mais consagrados (cinza volante e escória de alto forno).

Os resíduos do beneficiamento de carvão mineral tem sido objeto de destaque nos últimos anos (HUANG *et al.*, 2018; CHENG *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019; KOSHY *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2022). Esse material é utilizado como um novo precursor de aluminossilicato em sistemas álcali-ativados, devido ao grande potencial para mitigação dos problemas ambientais (das áreas de mina e depósitos de resíduos) e de suas características físico-químicas. O resíduo da mineração de carvão necessita de tratamento mecânico (moagem para partículas mais finas) e calcinação (geralmente em temperatura de 700 °C), aprimorando a sua reatividade em meio alcalino.

A relevância da valorização do resíduo da mineração de carvão está atrelada ao fato de que o carvão mineral é um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo. O carvão é responsável por cerca de 40% da geração energética, tendo como maiores produtores China, EUA, Índia (IEA, 2016). No contexto regional, a produção de carvão mineral bruto (ROM) em Santa Catarina foi de mais de 12 milhões de toneladas no ano de 2021 (SIECESC, 2023). Estima-se que cerca de 60% do ROM extraído no Brasil seja rejeito, sendo descartado em aterro. Implicando em grande volume de resíduos gerados anualmente, sem contar nos aterros de rejeitos formados ao longo de décadas de extração de carvão. Estudos realizados (AMARAL FILHO *et al.*, 2013; WEILER; AMARAL FILHO; SCHNEIDER, 2014, 2016) na região sul do Brasil mostraram a possibilidade de separação do resíduo para diversas finalidades, inclusive como pozolanas (SILVA; de NONI JUNIOR; PETERSON, 2013).

Nos processos de beneficiamento do carvão mineral brasileiro, são possíveis obter quatro tipos de resíduos: os R1, R2 (CG), R3 (que são granulares e apresentam elevados teores de pirita) e a lama da bacia de decantação (que apresenta argilominerais e carbono em sua composição e são consideravelmente finos). Os resíduos brasileiros são compostos de óxidos de silício e alumínio, e por menores teores de óxido de ferro (cerca de 10%), a principal fase mineralógica em que o íon de ferro se encontra é a pirita (sulfeto de ferro) (SILVA *et al.*, 2011a; CUTRUNEO *et al.*, 2014; FRASSON; PINTO; ROCHA, 2019).

A pirita nos resíduos da mineração de carvão, sobretudo nos granulares (R1, R2 e R3), pode ser um impedimento para o uso do material, uma vez que a calcinação do resíduo transforma a mineral pirita em gás SO_2 (ZHANG *et al.*, 2014). Outro ponto relevante em relação à pirita é o seu potencial de oxidar em contato com umidade, liberando íons de Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ (SILVA *et al.*, 2011b). Sendo assim, o entendimento da transformação dessa fase após a reação alcalina é relevante.

O íon de ferro, dependendo de sua natureza mineralógica, pode desempenhar diferentes funções nos sistemas álcali-ativados, como modificar a microestrutura devido à sua incorporação no N-(F)A-S-H (KAZE *et al.*, 2017), criar novos produtos (DAUX *et al.*, 1997) ou permanecer inerte na fase mineral inicial (LEMOUGNA *et al.*, 2013; KAZE *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2019). Destaca-se que as fases mais cristalinas, como a hematita, tendem a não reagir após à reação alcalina (LEMOUGNA *et al.*, 2013), enquanto o ferro presente em argilominerais ou fases mais solúveis podem interagir com a matriz formada (PEYS *et al.*, 2022). A incorporação do ferro nos

produtos de reação ocorre pela substituição do Al^{3+} tetraédrico pelo Fe^{3+} tetraédrico devido à similaridade de cargas iônicas (DAVIDOVITS; DAVIDOVITS, 2020).

É importante notar que, do levantamento bibliográfico, as principais fases de ferro estudadas são a hematita (OBONYO *et al.*, 2014), a goetita (LASSINANTTI GUALTIERI *et al.*, 2015), a magnetita (KUMAR *et al.*, 2016) e a forsterita ferrosa (HU *et al.*, 2019). As pesquisas que envolvem a influência dos sulfetos de ferro em materiais álcali-ativados são relativamente recentes, e limitadas (MARTINS *et al.*, 2021), seus principais avanços estão relacionados à resistência mecânica (KIVENTERÄ *et al.*, 2016; CIHANGIR *et al.*, 2018), estabilidade química (CIHANGIR *et al.*, 2012) e lixiviação de metais pesados (CAPASSO *et al.*, 2019).

Tendo em vista o contexto estabelecido, a originalidade desta pesquisa foi o desenvolvimento de sistemas álcali-ativados híbridos que possibilitem o uso de resíduos de mineração de carvão, e o entendimento da interação da fase sulfeto de ferro no processo de reação alcalina. A pesquisa teve como foco a análise da microestrutura e do desempenho mecânico dos sistemas álcali-ativados. Esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas eficientes e sustentáveis dos resíduos de mineração de carvão, que minimizam os problemas ambientais causados pela indústria de extração de carvão.

1.1 JUSTIFICATIVA

Justifica-se essa pesquisa por três principais aspectos, (i) de sustentabilidade, (ii) de desenvolvimento tecnológico e (iii) de entendimento da microestrutura.

Quanto à sustentabilidade, o desenvolvimento de ligantes álcali-ativados à base de resíduos industriais contribui com a questão da redução das emissões de CO_2 . Já que é sabido que as emissões de CO_2 devido à produção de cimento Portland aumentaram cerca de 1,5% entre 2015 e 2021, conforme o relatório da agência internacional de energia (IEA, 2023). O desenvolvimento de materiais álcali-ativados colabora com o potencial de utilização de resíduos industriais regionalmente disponíveis, no caso dessa tese os resíduos do beneficiamento de carvão mineral.

Quanto ao desenvolvimento tecnológico, em um estudo prévio (FRASSON, 2017) desenvolvido no laboratório ValoRes foi observado que os resíduos de mineração de carvão apresentaram: capacidade pozolânica e potencial de uso como aluminossilicatos em cimentos álcali-ativados. No entanto, materiais álcali-ativados

produzidos com esses resíduos não apresentam endurecimento em condições ambientais (temperatura de $25\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$), necessitando de cura térmica para endurecerem. Por isso, é importante analisar a influência da substituição de resíduos de mineração por fontes de cálcio (cimento Portland e FGD) no desenvolvimento microestrutural e desempenho mecânico de materiais álcali-ativados submetidos à cura em temperatura ambiente.

Quanto ao entendimento da microestrutura, o uso dos resíduos de mineração de carvão como precursores em materiais álcali-ativados é recente. No entanto, para a utilização desses resíduos em grande escala há necessidade de estudos profundos quanto ao desenvolvimento microestrutural. Já que dependendo da região de extração do carvão mineral, as propriedades físico-químicas e mineralógicas podem ser diferentes. Deve-se avaliar a influência principalmente das fases de ferro (como a pirita) presente nos resíduos brasileiros no desenvolvimento microestrutural. Já que a calcinação de resíduos ricos em sulfeto de ferro pode não ser viável ambientalmente, além de que o sulfeto durante a reação alcalina pode se oxidar provocando alterações na microestrutura, no desempenho mecânico e na durabilidade dos sistemas álcali-ativados.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi analisar o impacto do ferro da mineral pirita na microestrutura de cimentos híbridos alcalinos à base de resíduos de mineração de carvão. Os objetivos específicos são:

- Formular e otimizar composições de sistemas híbridos alcalinos à base de resíduo de mineração de carvão;
- Avaliar a influência do cálcio nos mecanismos de reação dos sistemas híbridos alcalinos;
- Avaliar o efeito da adição do resíduo de mineração sem calcinação nos mecanismos de reação;
- Analisar a microestrutura das pastas álcali-ativadas e a influência dos sulfetos de ferro nos produtos de reação formados;

- Avaliar o desempenho mecânico, variação dimensional, sorptividade e porosidade das argamassas álcali-ativadas;

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese tem sete capítulos. No primeiro capítulo, é apresentado o contexto, as justificativas, a originalidade e os objetivos da tese. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica dos cimentos álcali-ativados, focando em precursores com baixo teor de cálcio. A apresentação da síntese sobre os resíduos de mineração de carvão está no terceiro capítulo, contextualizando os impactos ambientais, características físicas e químicas, processos de tratamento e pesquisas em relação à valorização desse resíduo industrial. O quarto capítulo se concentra na apresentação da questão do ferro em materiais álcali-ativados e da técnica de espectroscopia Mössbauer. Os materiais e a metodologia utilizados estão descritos no quinto capítulo. Os resultados e discussões estão no sexto capítulo. O sétimo capítulo apresenta as principais conclusões dessa tese e as propostas para futuros trabalhos.

2 SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS

2.1 DEFINIÇÕES DOS SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS

Os cimentos álcali-ativados foram desenvolvidos com maior relevância nos anos 1940, com o estudo de reação alcalina de escórias de alto forno. Glukhovsky foi o primeiro a investigar os ligantes usados em construções antigas, e desenvolveu um novo tipo de material, denominado solo-cimento (*soil-cement*), solo por sua similaridade com uma rocha moída e cimento por sua capacidade cimentícia. Contudo, esses materiais são atualmente denominados cimentos álcali-ativados (*alkali-activated cement*) ou ligantes álcali-ativados (*alkali-activated binders*) (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALAL, 2008).

Os cimentos álcali-ativados são sintetizados por meio de reações químicas entre silicatos de cálcio (ou de alumínio) com reagentes alcalinos. São classificados em três principais categorias: (i) os ricos em cálcio $[\{Me\}_2-O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O]$, a reação alcalina de escórias é um exemplo; (ii) os de baixo teor de cálcio $[\{Me\}_2-O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O]$, um exemplo é o uso de metacaulim e cinzas volantes; (iii) e os cimentos híbridos alcalinos (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015). Esses últimos são compostos de aluminossilicatos misturados com cimento Portland (PC) em até 30% de PC (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2016).

Salienta-se a terminologia desses materiais, uma vez que Provis (2018) considera o geopolímero uma subclasse dos álcali-ativados, que, após a reação química, forma géis de aluminossilicato amorfo, como, por exemplo, N-A-S-H e o C-A-S-H. No entanto, há controvérsias, uma vez que Davidovits (1976) apresentou os geopolímeros e verificou que esses materiais são formados pela despolimerização (dos aluminossilicatos), poli condensação e solidificação da rede polimérica em solução alcalina. A geopolimerização resulta em macromoléculas inorgânicas tridimensionais, altamente ordenadas e estáveis de fórmula empírica $(Mn\{-SiO_2\}_z\{-AlO_2\}_n.wH_2O)$ (DAVIDOVITS, 1991). Davidovits (2018) salienta que o processo de álcali-ativação é a primeira etapa da geopolimerização, denominada *alkalination* (alcalinação), onde o produto final deve ser a estrutura polimérica estável, na qual a água não é quimicamente ligada.

Na formação dos sistemas de baixo teor de cálcio ($[\{Me\}_2-O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O]$), os precursores são fontes de aluminossilicatos, sendo os predominantes a cinza volante, e o metacaulim. Aluminossilicatos de baixo teor de cálcio apresentam,

em sua composição, teores significativos de óxidos de silício e alumínio (MA; HU; YE, 2013; BIGNOZZI *et al.*, 2014; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2017; SAMSON; CYR; GAO, 2017). Esses óxidos são os principais elementos que formam os produtos de reação, e sua natureza mineralógica tem influência no comportamento mecânico dos materiais álcali-ativados.

Fernández-Jiménez *et al.* (2017) apontam que os precursores de estruturas vítreas mais polimerizadas, de tipo Q^4 (mAl) (cinza volante), requerem maior alcalinidade do que os materiais com estruturas Q^1 e Q^2 (escórias de alto forno) para se dissolverem. Os autores observam que a reação de cinzas volantes requer energia inicial, que, em muitos casos, é fornecida pela cura térmica em temperaturas relativamente altas. Esse comportamento também foi demonstrado por Sindhunata *et al.* (2006) e Granizo, Palomo e Fernández-Jiménez (2014).

No entanto, o metacaulim ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) é um precursor de baixo teor de cálcio, com estrutura desorganizada, amplamente utilizado para a produção de materiais álcali-ativados (SUN *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2022; AHMAD *et al.*, 2022). São produzidos pela ativação térmica da caulinita em temperaturas entre 600 °C e 700 °C . Nesse processo, ocorre a desidroxilação das ligações de hidrogênio, formando camadas de alumina e sílica mais desordenadas (KOLEZYNSKI; KRÓL; ZYCHOWICZ, 2018).

O processo de reação alcalina do metacaulim é caracterizado pela desconstrução das ligações de Al-O e Si-O, polimerização e estabilização das redes poliméricas. A temperatura de cura influencia as etapas de desconstrução e polimerização do metacaulim. Yao *et al.* (2009) constataram que os processos de reação são lentos em 20 °C e muito acelerados em 50 °C . A temperatura ideal de cura foi próxima a 35 °C , pois a taxa de reação da etapa de desconstrução permitiu a polimerização das espécies desconstruídas de maneira acelerada e sem inibir o processo de reação química. Dado que, numa taxa de dissolução elevada, houve rápida polimerização dos produtos de reação na superfície das partículas, inibindo a continuidade da reação (YAO *et al.*, 2009).

Os reagentes alcalinos são fontes de álcalis e cátion metálicos que propiciam a dissolução dos aluminossilicatos. Os mais tradicionais são reagentes químicos industriais, como os hidróxidos (MeOH) e silicatos ($\text{Me}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$), o Me é o cátion alcalino (sódio ou potássio) (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008) Durante a reação química os íons de OH^- são os catalisadores das reações, enquanto

os Me^+ balanceiam as cargas iônicas. O sódio (Na^+) é o cátion alcalino mais utilizado na reação química, pois o íon de sódio, em comparação com o de potássio, permitirá uma maior dissolução das partículas dos aluminossilicatos. De acordo com Panagiotopoulou *et al.* (2006), o sódio tem menor tamanho de Raio de Van der Waals, e, estabiliza os monômeros de silicato na solução, aumentando, desta forma, a taxa de dissolução dos aluminossilicatos.

Conforme Sindhunata *et al.* (2006), os silicatos alcalinos fornecem fonte de sílica solúvel. Os autores (SINDHUNATA *et al.*, 2006) observaram que as concentrações de alumínio e silício dissolvidos dos aluminossilicatos, ao se utilizar os silicatos solúveis, foram maiores do que nas soluções alcalinas contendo apenas álcalis. Esse comportamento ocorreu devido à maior despolimerização de Si-O-Al e Si-O-Si da superfície dos materiais precursores, levando a um aumento na nucleação e polimerização.

Outro aspecto importante do silicato de sódio é o módulo de sílica (M_s), determinado pela relação molar de óxido de silício para o óxido de sódio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), que podem alterar as propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido. A redução do M_s , através da adição de NaOH, tende a diminuir a viscosidade da solução e aumentar a alcalinidade.

Criado *et al.* (2008) demonstraram, através dos sinais de ^{29}Si RMN (ressonância nuclear magnética), monômeros (Q^0) e dímeros (Q^1) de espécies de silicato em menores relações de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (0,5 e 0,7), essas espécies reagiram mais facilmente com os aluminatos, obtidos pela dissolução das partículas de aluminossilicatos. Em relações maiores que um, foram observados trímeros de silicatos cíclicos, que inibiram a reação. Sindhunata *et al.* (2006) afirmam que a relação ideal de M_s é de 1,4, uma vez que a adição de silicato solúvel aumentou a intensidade da reação alcalina. Contudo, valores muito altos reduziram a capacidade do sistema de reatividade, o que implicou em atrasos nos tempos de pega. Davidovits (2013) ressalta que o módulo de silício entre 1,45 e 1,8 é ideal, para a produção de cimentos geopoliméricos. Pois o módulo de silício menor do que 1,45 é altamente perigoso (corrosivo) para o usuário, podendo dificultar sua utilização no local de trabalho.

A água será o meio no qual os reagentes alcalinos serão preparados, seja na obtenção de soluções de NaOH ou na composição de silicatos de sódio. A água é indispensável para proporcionar os meios de dissolução e hidrólise, além da

trabalhabilidade no estado fresco no início da reação química. Contudo, após a formação da microestrutura, parte da água não estará quimicamente ligada aos produtos de reação e permanecerá livre na estrutura porosa, o que pode implicar numa grande retração por secagem. De acordo com Bignozzi *et al.* (2013), o maior teor de água diminui o pH do meio e, conseqüentemente, diminuiu as taxas de reação. Em cimentos álcali-ativados, as relações de água para aglomerante (a/a) costumam variar entre 0,2 e 0,5 (BIGNOZZI *et al.*, 2014; SLATY *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2018).

A maioria dos cimentos álcali-ativados, produzidos com precursores de baixo teor de cálcio, necessita de cura térmica para acelerar as reações. Dada a baixa reatividade dos aluminossilicatos, uma vez que os óxidos de silício e alumínio estão em fases semicristalinas. Contudo, a adição de fontes de cálcio tende a favorecer o endurecimento dos materiais em temperatura ambiente, dispensando o uso de energia externa.

2.2 MECANISMOS DE REAÇÃO

2.2.1 Álcali ativação

A Figura 1 contrapõe ambos os processos de reação, a ativação alcalina (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006) e a geopolimerização (DAVIDOVITS, 1976). O processo de reação é composto, basicamente, por três etapas principais: hidrólise e dissolução (despolimerização) das camadas de poli(siloxo) dos aluminossilicatos, (ii) a condensação das espécies (nesse estágio inicia-se a pega do material), e (iii) a polimerização e crescimento dos produtos de reação, implicando no aumento da resistência mecânica. Davidovits (1976) aponta que os produtos finais são estruturas poliméricas de (Me)-poli (sialato-siloxo), nas quais a água não está quimicamente ligada. A classificação dos geopolímeros está apresentada na Tabela 1, dividida em três grupos conforme a relação de Si/Al.

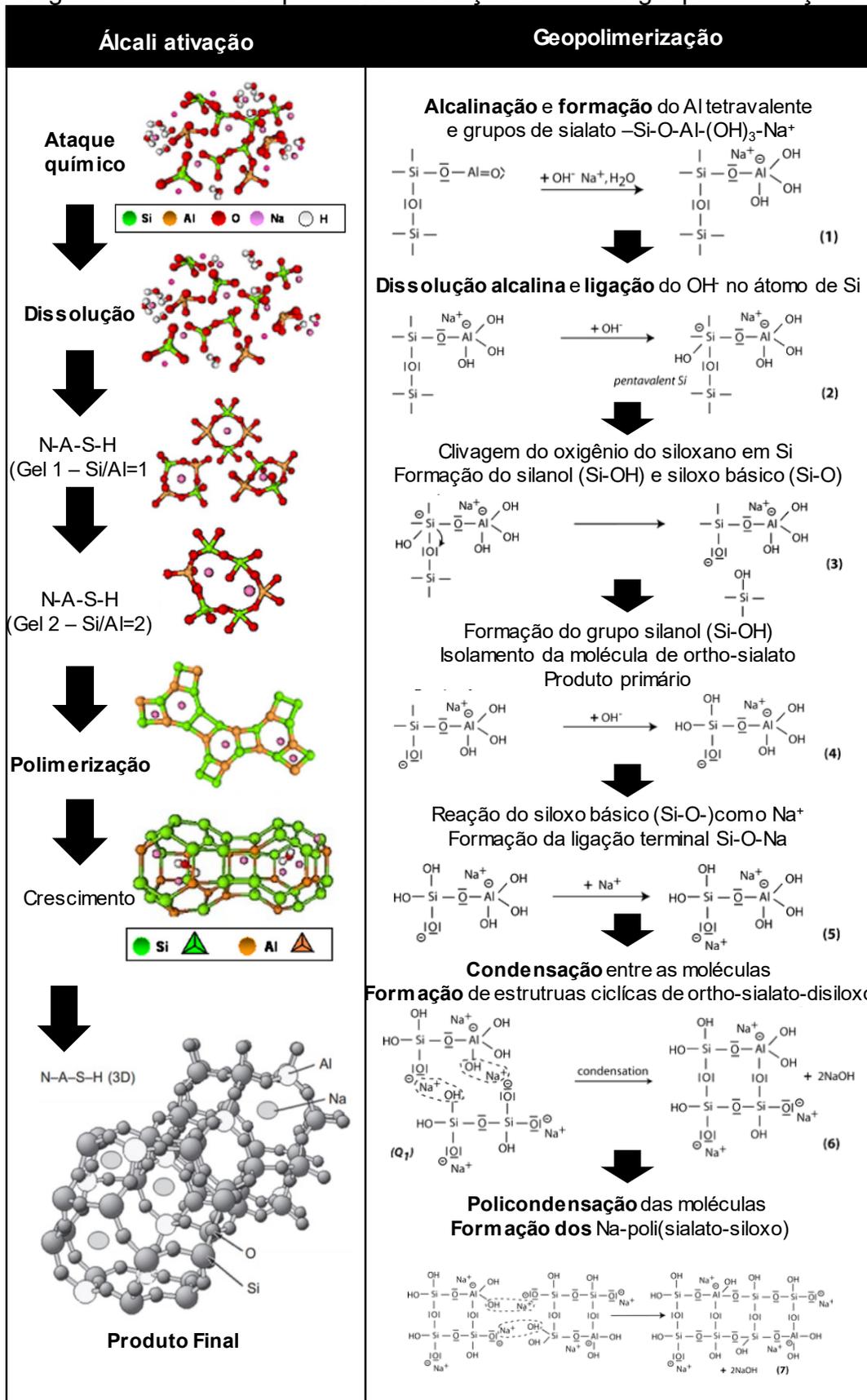
Tabela 1 - Classificação dos geopolímeros.

Família	Si: Al	Fórmula
Poli (sialato)	1: 1	$M_n (-Si-O-Al-O-)_n$
Poli (sialato-siloxo)	2: 1	$M_n (-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$
Poli (sialato-disiloxo)	3: 1	$M_n (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$

Legenda: M – cátion alcalino e n – grau de polimerização.

Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

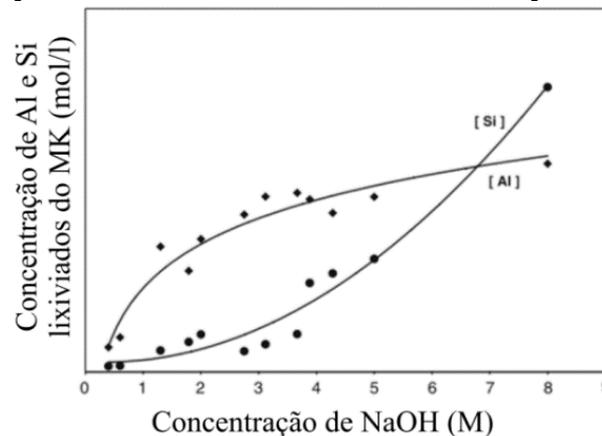
Figura 1 – Modelo do processo de reação alcalina e geopolimerização.



Fonte: adaptado de Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011); Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015); Geopolymer institute (2023)

A teoria da ativação alcalina, em oposição à geopolimerização, propõe que o produto final é a precipitação e polimerização do gel Me-A-S-H (Me pode ser Na⁺ ou K⁺). A reação começa com a dissolução dos aluminossilicatos e a hidrólise das espécies dissolvidas. Nessa etapa, as hidroxilas serão catalisadoras, dissolvendo as ligações covalentes de Al-O e Si-O semicristalino. A maior alcalinidade, ou concentração do NaOH, tende a dissolver mais íons de Al e Si, embora a tendência de dissolução entre esses íons (Al e Si) seja diferente, conforme mostra a Figura 2 (SAGOE-CRENTSIL; WENG, 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

Figura 2 – Relação entre alcalinidade e a concentração de íons dissolvidos.



Fonte: adaptado de Sagoe-Crentsil e Weng (2007).

Após a reação alcalina descrita por Fernández-Jiménez *et al.* (2006), as espécies dissolvidas, na forma de monômeros, se ligam e formam anéis, que se aglomeram e precipitam em forma de gel. Num primeiro estágio é formado gel metaestável rico em alumínio (Si/Al ~1 — Gel 1), pois as ligações de Al-O se dissolvem mais facilmente do que as de Si-O, a pega do material inicia nessa etapa (GRANIZO *et al.*, 2014). Nos primeiros momentos da reação, o alumínio apresenta um certo grau de ordem estrutural, com a formação de unidades Q⁴ (4Al) e Q⁴ (3Al), confirmando a formação do Gel 1 (SAGOE-CRENTSIL; WENG, 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

O modelo de carga parcial (*partial charge model*) proposto por Sagoe-Crentsil e Weng (2007) pode prever a reatividade química do íon metálico, durante os processos de dissolução, hidrólise e condensação. Os autores, através do modelo e dos espectros de RMN, demonstram que a maior presença de espécies de [Al(OH)₄]⁻ acelerou o processo de condensação. As espécies de aluminatos são mais reativas

que os silicatos, devido à carga parcial, tamanho atômico e aos quatro grupos de OH⁻. Conforme os autores, o processo de condensação foi composto por duas etapas: a primeira foi a rápida condensação entre espécies de aluminatos e silicatos, relacionada ao endurecimento e pega do material, e a segunda etapa foi a lenta condensação entre as espécies de silicatos, associada ao ganho de resistência mecânica.

No terceiro estágio da reação, conforme modelo de Fernández-Jiménez *et al.* (2006) há formação de gel com maior teor de silício (Si/Al ~2 — Gel 2), evidenciados pela análise dos espectros de ²⁹Si NMR, indicando a presença de unidades de Q⁴ geradas pela substituição do silício pelo Al³⁺ tetraédrico, se posicionando nas lacunas deixadas na estrutura, de acordo com Rahier *et al.* (1996) a relação ideal entre Na₂O/Al₂O₃ é de 1.

No processo de álcali-ativação o principal produto de reação é gel de aluminossilicato de sódio (Me)-A-S-H (Me: cátion alcalino), uma rede tridimensional de aluminossilicato de sódio amorfo. Em que o silício é encontrado em diversas unidades, com predominância de grupos tetraédricos de Q⁴ (2Al) e Q⁴ (1Al), ligados por pontes de oxigênio com grupos de alumínio tetraédricos. A carga negativa formada pelos Si⁴⁺ e Al³⁺ tetraédrico é compensada pela presença do cátion alcalino (Na⁺ ou K⁺) (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2015), a estrutura é representada na Figura 1.

2.2.2 Cimentos híbridos alcalinos

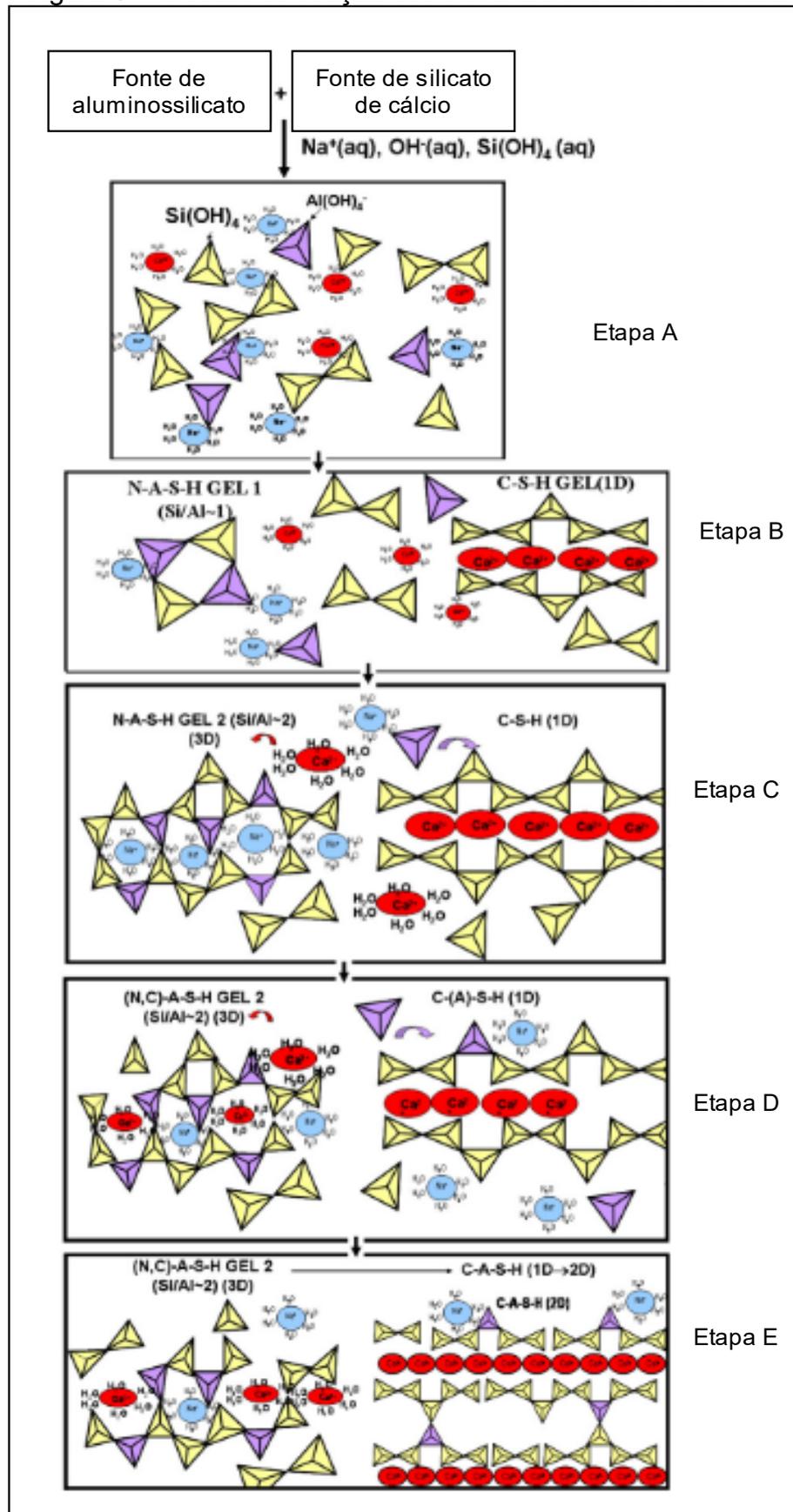
O mecanismo de reação dos cimentos híbridos alcalinos consiste na sinergia entre o processo de hidratação do cimento Portland, e os mecanismos de reação alcalina dos aluminossilicatos. Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez e Palomo (2013a) apresentaram um modelo de reação de cimentos híbridos (FA (70%) e PC (30%)), demonstrado na Figura 3, no qual os mecanismos de reação consistem em cinco estágios, sendo eles:

- Estágio A: dissolução dos aluminossilicatos, provenientes das cinzas volantes (FA), e dos silicatos de cálcio (cimento Portland - PC), por meio da ruptura das ligações de T-O-T (T: Si ou Al), e de Ca-O e Si-O, levando a uma variedade de espécies no meio;

- Estágio B: formação de N-A-S-H (GEL 1), rico em alumínio proveniente da reação alcalina da FA; e C-S-H, formados pelo Ca^{2+} e as espécies de silicatos resultados da dissolução do PC;
- Estágio C: com a maior dissolução do silício, há formação de N-A-S-H (Gel 2), rico em silício. Nos C-S-H há um aumento na polimerização devido à presença do silício. Os estágios B e C podem ocorrer simultaneamente;
- Estágio D: os íons de Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ começam a se difundir na matriz já endurecida. O cálcio, que não se ligou ao C-S-H, interage com o N-A-S-H, formando o (N, C)-A-S-H. Entretanto, o alumínio se conecta na estrutura de C-S-H, em posições de ponte, formando o C-A-S-H. A presença do alumínio tetraédrico leva a formação de cadeias bidimensionais de C-A-S-H, esse estágio ocorre nas amostras com 28 dias;
- Estágio E: o cálcio continua a se difundir através da matriz porosa e interagir com o (N, C)-A-S-H, o efeito polarizador do Ca^{2+} pode distorcer as ligações de Si-O-Al, induzindo a tensões e podendo romper o produto formado. Mais silício e alumínio são incorporados no gel C-A-S-H em posições de pontes, esse estágio ocorre em materiais com um ano.

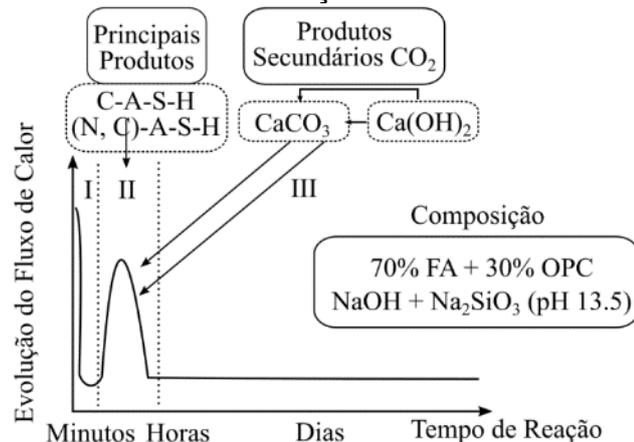
Com base nas análises de calorimetria isotérmica e microestrutural (DRX e FT-IR), Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez e Palomo (2013b) elaboraram um modelo de cinética de reação, conforme mostra a Figura 4. O maior pico de calor ocorreu logo que as partes entraram em contato, em questão de minutos (Período I) indicando a dissolução das partículas do aluminossilicato e do cimento Portland. Com o decorrer do processo houve surgimento do segundo pico intenso (em menos de duas horas), relacionado com a precipitação dos géis de reação (C-A-S-H + (N, C)-A-S-H) (Período 2), não deve ser descartada a produção de carbonatos e outras fases secundárias nessa etapa.

Figura 3 – Modelo de reação dos cimentos híbridos alcalinos.



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez e Palomo (2013a).

Figura 4 – Modelo de cinética de reação dos cimentos híbridos alcalinos.



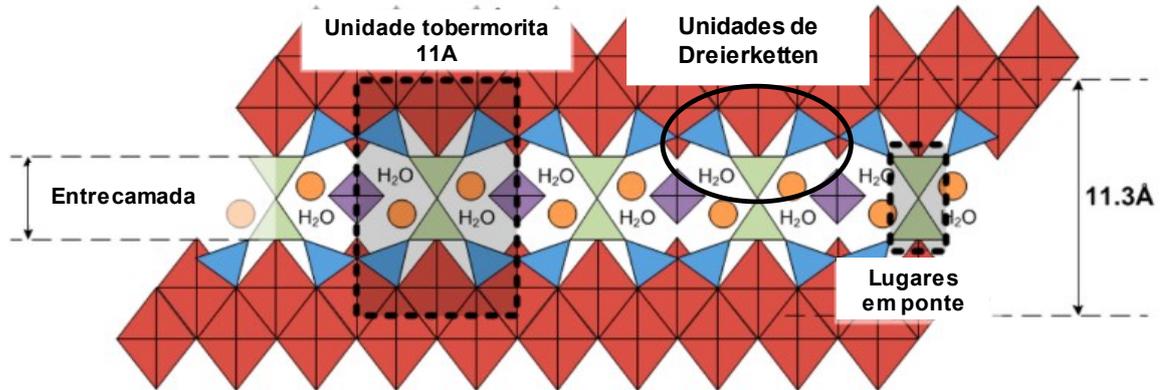
Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Fernández-Jiménez e Palomo (2013b).

Os produtos de reação formados por meios dos sistemas híbridos alcalinos, de cimento Portland e FA são géis de redes de aluminossilicato de sódio amorfo (explicados no item anterior) e C-A-S-H. A tobermorita é um dos modelos estruturais aplicados ao C-S-H, que consiste em um plano de cálcio octaédrico ligado por suas arestas, e fixadas em cada face do plano em cadeias de sílica tetraédricas, as moléculas de água separam os planos. No entanto, os materiais híbridos alcalinos apresentam estruturas de C-A-S-H, em que o alumínio será incorporado em posição de pontes, tornando a estrutura bidimensional (GARCIA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013a).

Puertas *et al.* (2011) evidenciaram, por meio de BMEV/EDS, FT-IR e RMN, que esses géis apresentam baixo teor de Ca/Si (1,1) em relação ao C-S-H (2,19), e com o incremento no teor de Al, houve aumento do tamanho da principal cadeia formada, favorecendo o entrelaçamento da cadeia linear e reduzindo a relação Ca/Si. O gel C-A-S-H tem estrutura similar a tobermorita 11Å, em que o alumínio tetraédrico foi incorporado em posição de ponte, portanto, exibindo unidades de Q² (1Al) e baixas unidades de Q³.

Myers *et al.* (2013) modelaram a estrutura dos C-A-S-H, a Figura 5 mostra que a estrutura é composta de cadeias repetidas de silicatos tetraédricos (cadeias de dreierketten), nesse caso a cada dois silicatos há um de alumínio em posição de ponte. O alumínio tetraédrico se posicionou também nas ligações entre as camadas, indicando que o gel se tornou bidimensional. O modelo é validado pelas análises de ²⁷Al e ²⁹Si RMN no qual foi evidenciado a formação de unidades de Q² (1Al) que indicaram alta incorporação de alumínio na estrutura.

Figura 5 – Estrutura de tobermorita 11Å relacionada ao C-A-S-H.



Fonte: adaptado de Myers *et al.* (2013).

2.3 FATORES CONDICIONANTES DA REAÇÃO ALCALINA

As propriedades mecânicas e os tempos de endurecimento dos materiais álcali-ativados são influenciados pela natureza do aluminossilicato, teor e natureza do reagente alcalino e as condições de cura. Os cimentos álcali-ativados compostos com aluminossilicatos com estruturas vítreas, como as cinzas volantes, requerem maior alcalinidade e energia (calor) inicial para acelerar a reação química (NATH *et al.*, 2016).

As relações molares dos óxidos são fatores condicionantes para a álcali-ativação, principalmente as $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5,5-6,5), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,8-1,2) e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (7-10) (RASHAD, 2013). O papel do alumínio é auxiliar no endurecimento, reduzindo o tempo de pega, enquanto o silício desempenha papel crucial no desenvolvimento da resistência mecânica (LI; SUN; LI, 2010).

A Tabela 2 apresenta síntese dos materiais álcali-ativados (AA) e híbridos alcalinos, limitada ao tipo de precursor (de baixo teor de cálcio) e pesquisas publicadas nos últimos 6 anos. De maneira geral, os materiais álcali-ativados, à base de precursores de baixo teor de cálcio, foram curados em temperaturas relativamente altas (50-80°C) e elevada alcalinidade, visando o endurecimento e ganho de resistência. Enquanto, os materiais com adição de fontes de cálcio não necessitaram de cura em elevada temperatura, tornando viável a aplicabilidade desses sistemas no seu local de aplicação.

Tabela 2 – Síntese dos álcali-ativados com precursores de baixo teor de cálcio.

Referências	Precursores	Reagente Alcalinos	Temperatura de Cura
Samson, Cyr e Gao (2017)	Cinza Volante Metacaulim Escória de alto forno	SA: NaOH+NaSi = Ms 1,5	Ambiente
Cheng <i>et al.</i> (2018)	Resíduo de carvão	SA: NaOH + NaSi = Ms 0,7 a 1,3 (NaOH 8M/10M/12M/14M/16M) ¹	20 °C e UR 95%
Huang <i>et al.</i> (2018)	Resíduo de carvão Escória de alto forno	SA: NaOH + NaSi = Ms 0,9 (NaOH 4,8M) ¹	20 °C e UR 95%
Kan <i>et al.</i> (2019)	Cinzas Volante: (i) baixo e (ii) alto teor de cálcio Metacaulim	NaOH (6M) NaSi (Ms = 3,2)	Ambiente por 24h 80 °C por 24 horas
Capasso <i>et al.</i> (2019)	Cinza Volante Resíduo de Zinco- cobre	SA: NaOH + NaSi = 0,7 (NaOH 10M) ¹	60 °C por 72h
Sun <i>et al.</i> (2020)	Metacaulim	SA:NaOH + NaSi = Ms 1,4	20 °C – UR 95%
Khan e Sarker (2020)	Cinza Volante Escória de alto forno	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,0 (NaOH 8M) ¹	20 °C e UR 65%
Alventosa e White, (2021)	Metacaulim Ca(OH) ₂	SA: NaOH (10M) + NaSi	Ambiente
Zhu <i>et al.</i> (2021)	Metacaulim Escória de alto forno	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,5	Ambiente 24h 50 °C
Bocullo <i>et al.</i> (2021)	Cinza Volante	NaOH (42M, 24M, 19M, 12M)	20 °C por 24h + 80 °C por 24h
Wei <i>et al.</i> (2021)	Cinza Volante Escória de alto forno	SA: NaOH + NaSi = Ms 0,8 (NaOH 12M) ¹	-5 °C, 0 °C, 5 °C e 20 °C
Guo <i>et al.</i> (2022)	Resíduo de Carvão Cinzas Volantes	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,2, 1,6, 2,0 FGD	N.I.
Ferreira <i>et al.</i> (2022)	Resíduo Mineração ferro Metacaulim	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,3 (NaOH 10M) ¹	N.I.
Zhao <i>et al.</i> (2022)	Resíduos de carvão Escória de alto forno	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,2	Ambiente
Long <i>et al.</i> (2023)	Cinzas Volante de incineração de resíduos	NaOH + NaSi	80 °C e UR de 90% (24h)

Legenda: SA – solução alcalina composta de NaOH e NaSi, Ms – relação molar de SiO₂/Na₂O, N.I. – não informado, UR – umidade relativa, NaSi – silicato de sódio, Ambiente – temperatura de 25±5 °C.
1concentração do hidróxido de sódio diluído na solução alcalina.

Fonte: elaborada pela autora (2023).

Samson, Cyr e Gao (2017) verificaram que o tempo de pega de materiais produzidos com metacaulim foi em média de 310 minutos, no entanto, os AA com FA não endureceram em condições de cura ambiente (20 °C). A adição de escórias de alto forno propiciou a redução nos tempos de pega de ambos os sistemas. Os autores relacionam esse comportamento à dois fatores: (i) a relação SiO₂/Al₂O₃, quanto menor a relação, menor o tempo de pega, e, (ii) ao teor de cálcio presente na mistura, já que

o cálcio se dissolveu facilmente liberando íons de Ca^{2+} , que se associaram com os silicatos para formar os C-A-S-H, reduzindo assim os tempos de endurecimento.

As propriedades mecânicas e tempos de endurecimento dos materiais álcali-ativados são modificados pela adição de cálcio. As fontes de cálcio mais utilizadas são: o cimento Portland (PC) (PANGDAENG *et al.*, 2014; NATH; SARKER, 2015), as escórias de alto forno (GGBS) (HUANG *et al.*, 2018), o cimento aluminoso (CAC) (REIG *et al.*, 2016; Rivera *et al.*, 2016), o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (CHEN; SUTRISNO; STRUBLE, 2018) e o gesso (MATALKAH *et al.*, 2019), com os teores de adição variando entre 5% a 90%.

A adição de cimento Portland aos materiais álcali-ativados forma os sistemas híbridos alcalinos, que apresentam a vantagem do endurecimento em temperatura ambiente. Nos sistemas híbridos alcalinos, a liberação do calor da reação química do cimento Portland aumenta a energia do sistema, favorecendo a reação da cinza volante, acelerando os mecanismos de reação (GARCIA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013b). A temperatura dos materiais álcali-ativados aumenta devido à reação química das fases aluminato tricálcico (C_3A) e silicato tricálcico (C_3S) do cimento Portland (SUWAN; FAN, 2014). O mecanismo de reação descrito proporciona a diminuição dos tempos de início e final de pega (PANGDAENG *et al.*, 2014; NATH; SARKER, 2015; SUWAN; FAN; BRAIMAH, 2016).

O endurecimento dos materiais híbridos alcalinos ocorre em poucos minutos, e está ligado à maior formação da matriz polimérica, uma vez que a adição de cálcio aumenta a dissolução de alumínio. Sabe-se que as espécies de aluminatos reagem rapidamente aos silicatos, acelerando a nucleação e polimerização (CHEN *et al.*, 2017). Os tempos de pega são alterados com a adição de cimento Portland, já que teores altos (20 — 75%) de PC levam 45 min até o final de pega. (PANGDAENG *et al.*, 2014; SUWAN; FAN, 2014). Em teores inferiores a 20%, o final de pega é percebido em questão de horas (> 1 hora), mas nas primeiras 5 horas de reação (NATH; SARKER, 2015; SUWAN; FAN; BRAIMAH, 2016).

A resistência mecânica é outro aspecto relevante influenciado pela adição de cimento Portland. A resistência mecânica aumenta pela maior formação da matriz polimerizada (géis de aluminossilicato amorfo) e pela co-existência de géis C-A-S-H (SUWAN; FAN; BRAIMAH, 2016). O aumento da resistência está relacionado com a maior densidade da matriz formada, já que por meio de imagens de MEV é verificada

matriz mais homogênea, densa e com menor teor de partículas de precursores não reagidas (PANGDAENG *et al.*, 2014; NATH; SARKER, 2015).

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A revisão teórica sobre os materiais álcali-ativados concentrou-se em cimentos à base de precursores com baixo teor de cálcio e suas interações com cimento Portland. A reatividade dos precursores (observada por análises químicas e pela liberação de calor) é fator determinante para o processo de reação. Precursores com baixa reatividade (como as cinzas volantes) necessitam de elevada concentração dos reagentes alcalinos, ou cura térmica para endurecer.

A revisão aponta que o uso de cimento Portland (ou outras fontes de cálcio) tende a fornecer a energia inicial para o processo de reação alcalina. Os materiais híbridos alcalinos endurecem em temperatura ambiente, o calor liberado pela hidratação do cimento Portland favorece a dissolução dos aluminossilicatos, e acelera a condensação das espécies, resultando na formação dos produtos de reação. Os materiais híbridos alcalinos utilizam elevados teores de cimento Portland (até 30%), levantando dúvidas quanto à sustentabilidade do material.

A revisão da literatura sobre os álcali-ativados delimita alguns fatores da pesquisa, assim como a experiência prévia da autora (2023). O reagente alcalino usado foi uma mistura de NaOH com o silicato de sódio, para ajustar o módulo de silício ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) para 1,7, esse módulo é *user-friendly*, ideal para ambiente de trabalho (DAVIDOVITS, 2013). E para aumentar a resistência mecânica e endurecimento em condições ambientais ($25\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$), foi adotada a substituição parcial do precursor por fontes de cálcio.

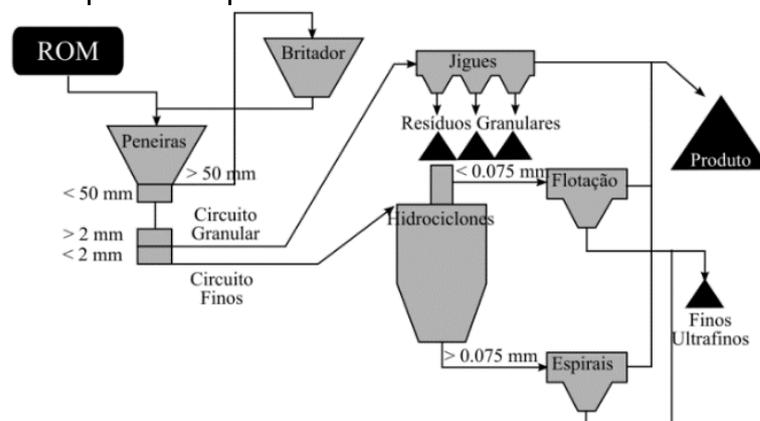
3 RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

3.1 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é a principal fonte de energia do mundo, e também a fonte que mais emite CO₂, os maiores produtores são a China, os Estados Unidos e a Índia (IEA, 2023). É composto de hidrocarbonetos que se formam a partir da decomposição de material orgânico, ao longo de milhões de anos. Os leitos desses minérios estão intercalados em rochas, como arenitos, folhelhos, siltitos e outros (WCI, 2009). Em 2021, a produção de carvão mineral bruto (ROM) atingiu mais de 12 milhões de toneladas (SIECESC, 2023). Estima-se que cerca de 60% do ROM extraído no Brasil seja rejeito, descartado em aterro.

O beneficiamento do carvão mineral bruto (ROM — *run-of-mine*) é feito por meio de separação gravimétrica, em que as impurezas são removidas. Os resíduos podem ser classificados em estéreis e rejeitos. Os primeiros são os materiais de cobertura, enquanto os rejeitos são provenientes do beneficiamento do carvão. O processo de beneficiamento é composto por moagem e peneiramento do ROM, seguido de separação por diferenças de densidade, em dois circuitos, o granular e o fino. A Figura 6 apresenta o esquema do processo de beneficiamento, os resíduos obtidos são os R1 (piritosos e granulares), R2/R3 (piritosos, argilosos e granulares) e finos e ultrafinos (carbonosos, piritosos e argilosos) (AMARAL FILHO, 2014).

Figura 6 – Esquema do processo de beneficiamento do carvão mineral.



Fonte: adaptado de Amaral Filho (2014).

Os principais danos ambientais causados pelos resíduos de mineração de carvão são: a drenagem ácida de minas (DAM) e a combustão espontânea dos resíduos. O mecanismo da DAM ocorre quando a água e o oxigênio penetram nas

pilhas de rejeitos, oxidando e alterando a natureza dos minerais presentes, sobretudo da pirita, resultando na liberação de sulfatos, ácidos e metais tóxicos. Essas espécies liberadas atingem corpos hídricos, alteram a fauna, flora e solo, estendendo-se para além das áreas de mineração (KEFENI; MSGATI; MAMBA, 2017). A oxidação da pirita em contato com a umidade e oxigênio ocorre devido a diversas reações químicas, resultantes em ácido sulfúrico, hidróxidos metálicos e outros (KONTOPOULOS, 1998) e liberação de metais pesados como o As, Zn, Cd, Cu, Ni, Mn (PÉREZ-LÓPEZ *et al.*, 2007).

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

Os resíduos de mineração de carvão são compostos por partículas sólidas e umidade elevada, devido ao processo de beneficiamento. São compostos, sobretudo, de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , como mostra a Tabela 3. Nota-se que a região de extração do carvão mineral influencia na composição mineralógica do resíduo, por exemplo, os resíduos gerados no Brasil, apresentam elevado teor de enxofre e ferro, além da presença da mineral pirita, diferente dos resíduos chineses.

Contudo, a análise da Tabela 3 mostra que os resíduos de mineração de carvão apresentam elevados teores de óxidos de silício e alumínio (> 60%), o que está relacionado à presença de argilo minerais, como a caulinita e muscovita. Essa característica é relevante, pois, com a otimização da ativação térmica e mecânica, é possível aplicar o resíduo de mineração de carvão em materiais cimentícios. O alto teor de material volátil pode ser uma desvantagem, sugerindo carbonos e material orgânico, que devem ser removidos por tratamentos químicos ou térmicos.

A análise térmica realizada por Zhang *et al.* (2014), do resíduo de beneficiamento de carvão mineral, revela que as transformações podem ser divididas em cinco zonas: a primeira relacionada à perda de água livre em 105 °C, a segunda com a sorção química do oxigênio entre 150 °C e 400 °C (quanto maior o teor de carbono, maior a sorção). A terceira zona está relacionada à combustão do material volátil entre 400 °C e 480 °C, a quarta com a desidroxilação da caulinita entre 400 °C e 600 °C, e, por fim, a quinta zona acima de 980 °C está relacionada à formação da mulita (ZHANG *et al.*, 2014). Contudo, devido à presença de pirita nos resíduos, pode haver a liberação de dióxido de enxofre (SO_2), altamente poluente, durante a calcinação.

Tabela 3 – Síntese das características químicas e mineralógicas dos resíduos de beneficiamento do carvão mineral em natura.

Propriedades	Cutruneo <i>et al.</i> (2014)	Cao <i>et al.</i> (2016)	Cheng <i>et al.</i> (2018)	Huang <i>et al.</i> (2018)	Frasson, Pinto e Rocha (2019)	Li <i>et al.</i> (2021)	Zhao <i>et al.</i> (2022a)
Localidade	Brasil	China	China	China	Brasil	China	China
% SiO ₂	44,57	39,08	56,56	59,73	47,11	52,92	55,14
% Al ₂ O ₃	18,06	31,06	36,78	20,16	21,03	16,62	40,96
% Fe ₂ O ₃	7,40	1,20	1,95	5,5	4,16	8,20	1,23
% CaO	1,30	0,38	0,62	1,96	0,22	7,71	0,41
% NaO ₂	0,62	0,16	0,42	0,23	-	0,58	0,09
% P ₂ O ₅	0,08	-	-	-	-	-	-
% SO ₃	6,21	-	-	-	5,50	2,13	0,43
% P.F.	17,82	26,60	-	8,24	19,35	0,96	19,82
Composição Mineralógica	Quartzo, caulinita, illita, pirita e calcita	Quartzo e caulinita	Quartzo, caulinita, muscovita e illita	-	Quartzo, caulinita e pirita	Quartzo, caulinita e muscovita	Quartzo, caulinita, muscovita e illita
Densidade (g/cm ³)	2,42	2,16	-	-	2,33	-	-

Fonte: elaborada pela autora (2023).

A pirita, contida nos resíduos de mineração de carvão, se transforma em gás SO₂ entre 400 °C e 450 °C, essa transformação é observada através do pico exotérmico em termogramas (TG/DTG e DSC). A presença de materiais carbonosos acelera a queima da pirita, uma vez que há maior elevação de temperatura (ZHANG *et al.*, 2014). Resíduos com pirita podem ter aproveitamento limitado, como aluminossilicatos em sistemas álcali-ativados, por precisarem de tratamento térmico para aumentar a reatividade.

O mecanismo de transformação da pirita durante a calcinação conforme observado por Liu *et al.* (2022) consiste na quebra da ligação iônica entre o enxofre (S) e o ferro (Fe), o gás SO₂ é liberado, e o oxigênio (O) substitui o enxofre se conectando ao ferro. A relação S/Fe nos óxidos formados é menor do que na pirita (antes da queima), tornando a substituição insuficiente, além de que o raio iônico do enxofre (S²⁻ = 0,18 nm) é maior do que o do oxigênio (O²⁻ = 0,14 nm). Esses dois fatores contribuem para o encolhimento do cristal e rearranjo da posição atômica, resultando na formação de nanoestruturas em novas fases. A transformação térmica da pirita passa pelas etapas de formação de magnetita e jarosita em 400 °C, e acima de 500 °C é formada a hematita, este mecanismo de transformação térmica da pirita é explicado por Liu *et al.* (2022).

3.3 APROVEITAMENTO DO RESÍDUO EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

A utilização dos resíduos de beneficiamento do carvão tem se tornado cada vez mais relevante nos últimos anos, devido à: sua composição química e mineralógica, ao elevado volume de produção desses subprodutos nas plantas de beneficiamento, e das implicações ambientais. Os principais avanços demonstram seu potencial como pozolanas (LI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011; CAO *et al.*, 2016) e aluminossilicatos em materiais álcali-ativados (CHENG *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018).

A Tabela 4 apresenta uma síntese das principais pesquisas que consideram o resíduo de mineração de carvão como um precursor em materiais álcali-ativados. Todas as pesquisas ativam os resíduos antes de sua utilização, seja por meio da moagem, da calcinação ou do tratamento com materiais alcalinos, como a lama vermelha e a escória de alto forno.

A análise da tabela revela que os resíduos utilizados apresentam partículas de tamanho inferior a 75 μm , o que é compatível com os principais materiais suplementares usados em materiais cimentícios. O tratamento mecânico dos resíduos brutos favorece a dissociação dos minerais interconectados como a caulinita e carbono, além de quebrar as ligações entre os tetraedros de silício polimerizados, resultando em uma caulinita de maior desordem estrutural (CAO *et al.*, 2016).

Na maioria das pesquisas analisadas na Tabela 4, os resíduos de mineração de carvão são submetidos à ativação térmica, visando a combustão do material volátil (carbono e orgânico) e a desidroxilação da caulinita. A desidroxilação da caulinita ocorre entre 500 °C–800 °C, com perda de parte do OH externo do [Al (O, OH)], e os números de coordenação do átomo de Al mudam de seis para cinco. Como resultado do aumento da temperatura, o OH externo e o OH interno instável são gradualmente removidos, e o átomo de Al apresenta um número de coordenação 4 (ZHAO *et al.*, 2022).

Notam-se diferentes técnicas de cura dos materiais álcali-ativados com resíduos de mineração de carvão entre as pesquisas revisadas na Tabela 4. Quando se usa temperatura ambiente, também se utilizam fontes de cálcio, que atuam como agente endurecedor, ou, então, adota-se elevada concentração dos reagentes alcalinos. Nas pesquisas com precursores sem adição de cálcio os materiais foram submetidos a cura térmica, acelerando a reação alcalina.

Entre os trabalhos revisados, é importante destacar o de Duan e Wang (2008), pioneiros na temática estudada. Eles verificaram que pastas álcali-ativadas ternárias (CG + gesso + Ca (OH)₂) formam produtos como C-S-H e etringita. Em seguida, é importante destacar o trabalho de Geng *et al.* (2017a), que avaliaram a reação alcalina da lama vermelha preparada por meio de calcinação (800 °C) e moagem adotando o CG como aditivo para evitar a aglomeração das partículas. A solução alcalina era composta por 5 M de NaOH e silicato de sódio. Os autores demonstraram o aumento na resistência mecânica em todas as idades, devido a essa metodologia de preparo, sendo 25 MPa aos 28 dias.

Em seu segundo estudo, Geng *et al.* (2017b) avaliaram dois métodos de preparo do pó de aluminossilicato: (i) a mistura dos resíduos brutos RM e CG, reação alcalina, e cura térmica a 80 °C por 24h; e (ii) a mistura dos resíduos, calcinação a 800 °C por 2h, ativação alcalina e cura ambiente. Conforme a análise de DRX e MEV, os principais produtos de reação foram os géis de aluminossilicatos de sódio amorfos. O método de preparo (i) do cimento álcali-ativado foi mais eficiente no aumento da resistência mecânica. Os valores aos 28 dias foram de 30 MPa (método i) e de 24 MPa (método ii). Contudo, Geng *et al.* (2017a, 2017b) não usaram o resíduo de mineração de carvão como principal precursor do cimento álcali-ativado em seus trabalhos.

Nos últimos 5 anos, foram observadas pesquisas mais intensas (CHENG *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018; FRASSON; PINTO; ROCHA, 2019; MA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2022) sobre a valorização do resíduo como principal precursor em materiais álcali-ativados.

Pode-se destacar dentre elas o trabalho exploratório de Cheng *et al.* (2018) que estudaram a reação alcalina de resíduos de mineração de carvão calcinados em 700 °C e curados em temperatura ambiente. Os autores constataram que, após a reação alcalina, houve a formação do halo amorfo, entre 20° e 30° (2θ), nos difratogramas de Raios-X, indicando a formação de N-A-S-H. A alcalinidade aumentou a resistência mecânica em todas as idades, atingindo um platô em 12 M (NaOH), com valores de 30 MPa e 60 MPa aos três dias e 28 dias. A maior alcalinidade do reagente químico aumentou a dissolução do Si e Al, e, conseqüentemente, a formação da microestrutura, implicando no aumento da resistência mecânica.

Tabela 4 – Síntese de pesquisas de materiais álcali-ativados à base de resíduo de mineração de carvão.

(Continua)

Referência	País	Tratamento	Cura	Relações Molares	Material	Reagentes alcalinos e adições
Duan; Wang (2008)	China	Calcinado CG - 600°C	Ambiente	Si/Al:2,57 Fe/Si:0,04 Ca/Si:0,32 Al/(Ca+Na):1,10	Pasta	NaSi (Ms= 1,0) Gesso dihidratado Ca(OH) ₂ NaOH (0,8M)
Geng <i>et al.</i> (2017a)	China	Moído: RM + CG Calcinado: RM + CG - 800°C/2 h	80°C/24h Ambiente	Si/Al:1-3 Al/(Na+K):0,8-1,6	Pasta	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,66 (NaOH 5M) ¹
Geng <i>et al.</i> (2017b)	China	Moído: RM + CG Calcinado: Rm + CG RM + CG - 800°C/2 h	80°C/24h Ambiente	Si/Al:1-3 Al/(Na+K):0,8-1,6	Pasta	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,66 (NaOH 5M) ¹
Huang <i>et al.</i> (2018)	China	Moído 400m ² /kg Calcinado 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C por 2 h	Ambiente	Si/Al:5,03 Fe/Si:0,03 Ca/Si:0,04 Al/(Ca+Na):1,4	Argamassa	SA: NaOH + NaSi = Ms 0,9 (NaOH 4,8M) ¹ Cal Escória a/a 0,45
Cheng <i>et al.</i> (2018)	China	Moído Calcinado 700°C por 2 h	Ambiente, UR 95%	Si/Al:2,61 Fe/Si:0,01 Ca/Si:0,01	Pasta	SA: NaOH + NaSi = Ms 0,7 a 1,3 (NaOH 8M/10M/12M/14M/16M) ¹ a/s 0,28, 0,30, 0,32, 0,34, 0,36, 0,38, 0,40
Ma <i>et al.</i> (2019)	China	Moído Calcinado 700°C por 2h	Ambiente, UR 95%	Si/Al:2,61 Fe/Si:0,01 Ca/Si:0,01 Al/(Ca+Na):1,70	Argamassa	Escória SA: NaSi + NaOH = Ms 1,3, 1,4 e 1,5 a/s 0,46
Zhao <i>et al.</i> (2019)	China	Moído < 45µm	30°C, 45°C, 60°C, 75°C e 90°C por 24 horas	Si/Al:2,76 Fe/Si:0,01 Ca/Si:0,01 Si/Na:0,2-0,6	Pasta	NaSi, NaOH a/s 0,25, 0,27, 0,29, 0,31 e 0,33
Koshy <i>et al.</i> (2019)	China	Moído < 75µm Calcinado 950°C por 6h	80°C por 2h + 80°C, 300°C, 500°C e 800°C por 2h	Si/Al:3,55 Fe/Si:0,03 Ca/Si:0,09 Al/Na: 0,47-0,94	Pasta	Lama vermelha Cinza volante a/s 0,36 NaSi

Tabela 4 – Síntese de pesquisas de materiais álcali-ativados à base de resíduo de mineração de carvão.

(Conclusão)

Referência	País	Tratamento	Cura	Relações molares	Material	Reagentes alcalinos e Adições
Liu <i>et al.</i> (2019)	China	-	Ambiente: autógena ou oxidante Térmica 60°C	Si/Al:7,97 Ca/Si:0,01	Concreto	Escória CV SA: NaOH + NaSi (Ms 1,5) a/s 0,46
Frasson, Pinto e Rocha (2019)	Brasil	Moído < 75µm Calcinado 700°C por 1 hora	Térmica 50°C por 24h	Si/Al:3,08 Fe/Si:0,03 Ca/Si:0,01 Al/Na:0,62-1,13	Pasta e Argamassa	SA: NaOH + NaSi = Ms 1,5 a/SA de 1:1
Ma <i>et al.</i> (2020)	China	D ₅₀ = 10,5 µm Calcinado em 700°C por 2 h	Ambiente, UR 75%	Si/Al:2,61 Fe/Si:0,01 Ca/Si:0,01	Argamassas e Concretos	1: 1 (CG: Escória) SA: NaSi + NaOH = Ms 1,3 (NaOH 12,5M) ¹ Na ₂ SO ₄ NaCl a/s 0,40
Li <i>et al.</i> (2021)	China	Moído < 150 µm Calcinado em 600°C, 700°C, 800°C e 900 °C por 2 h	Ambiente	Si/Al:3,95 Fe/Si:0,06 Ca/Si:0,16	Pasta	1: 1 (CG: Escória) SA: NaOH + NaSi = Ms 1,4 a/a de 0,60
Zhao <i>et al.</i> (2022)	China	Moído < 75µm Calcinado em 600°C, 700°C, 800°C e 900 °C. Tempo de calcinação 1, 2, 3 e 4 h	Ambiente por 24 h + a vapor em 65°C por 3, 6 e 24h.	Si/Al:2,28 Fe/Si:0,01 Ca/Si:0,01	Pasta	SA: NaOH + NaSi = Ms de 1,1, 1,2, 1,3 e 1,4. a/a de 0,30, 0,32, 0,34 e 0,36

Legenda: CG - resíduo de mineração de carvão coletados das pilhas de rejeitos, RM - lama vermelha, Ms - módulo de sílica (SiO₂/Na₂O), a/a - relação água para aglomerante, a/s - relação água para sólido, M - concentração molar, NaSi - silicato de sódio, cura ambiente refere a temperatura de 25°C±5°C, CV - cinzas volantes, UR - umidade relativa do ambiente. Relações molares Si – SiO₂, Al – Al₂O₃, Fe – Fe₂O₃, Ca – CaO, Na – Na₂O. SA – solução alcalina composta de NaOH e NaSi. ¹concentração do hidróxido de sódio diluído na solução alcalina.

Fonte: elaborada pela autora (2023).

Destaca-se que Huang *et al.* (2018) avaliaram a substituição do CG por escório de alto forno (fonte de cálcio) nas modificações da microestrutura e resistência mecânica de materiais álcali-ativados com CG calcinados à 700 °C e curados em temperatura ambiente. A resistência à compressão foi superior a 37 MPa em 28 dias, com 50% de GGBS em massa, enquanto com 100% de CG foi um pouco maior que 15 MPa. Conforme os autores, o meio alcalino, combinado com o GGBS e aluminossilicatos, proporcionou a formação do gel C-S-H e de C-A-S-H, ambos responsáveis pelo desempenho mecânico dos materiais.

Ainda em relação às misturas binárias de resíduos com escória, Ma *et al.* (2019) estudaram a retração por secagem de argamassas álcali-ativadas à base de CG calcinado (700 °C por duas horas) e escórias. Os autores mostraram que a adição de escórias reduz o tamanho médio dos poros de 21,9 nm (100% CG) para 11,6 nm (50% GGBFS). A retração por secagem aumentou devido à adição das escórias, sendo cerca de 50% (2500 microstrain) maior do que em cimentos Portland (500 microstrain). A redução do módulo de sílica da solução ativadora reduziu a retração, em $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,1 a retração por secagem de cimentos binários com 50% de escórias foi próxima de 1000 microstrain.

Frasson, Pinto e Rocha (2019) foram os primeiros a estudar e desenvolver cimento álcali-ativados com resíduos de minerações de carvão no Brasil. Os autores analisaram a reação de três tipos de resíduos de beneficiamento de carvão mineral, ambos calcinados a 700 °C. No entanto, ao contrário dos outros estudos, a cura térmica foi realizada a 50 °C por 24 horas. As pastas álcali-ativadas com lama de bacia de decantação calcinada (CST) atingiram cerca de 70 MPa aos 28 dias, enquanto os resíduos granulares apresentaram resistência de 25 MPa.

Contudo, os resíduos analisados nas pesquisas da Tabela 4 apresentam baixo teor de ferro e enxofre, menores que 5% e 1%, respectivamente. Os autores se concentraram no desenvolvimento de materiais álcali-ativados, analisando a microestrutura e resistência mecânica, sobretudo com outros precursores. Não foram identificadas fases de ferro (hematita, szomolnokita e outras), nem pirita na maioria dos resíduos avaliados na revisão. Exceto no trabalho de Frasson, Pinto e Rocha (2019) em que a pirita foi detectada pela difração de raio X, e os resíduos apresentaram elevado teor de ferro e enxofre em sua composição química. A calcinação desse resíduo, sobretudo do CG proveniente do Brasil, pode emitir elevados teores de gás SO_2 , limitando seu uso.

3.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A análise da literatura neste capítulo revela o grande potencial para a valorização dos resíduos de mineração de carvão, sobretudo como precursor em materiais álcali-ativados. Esse material é composto por óxidos de alumínio e silício, em fases como caulinita e quartzo. A caulinita é termicamente transformada em temperaturas entre 600°C e 800°C, aumentando a reatividade do resíduo em meio alcalino.

Dessa forma, esse material é usado na obtenção de pozolanas ou como precursores em materiais álcali-ativados (AA). Os AA produzidos com esse resíduo apresentam um bom desempenho mecânico, e, geralmente, são produzidos com elevada alcalinidade e adições significativas de escória (adição de cálcio).

Considerando a revisão dos resíduos de mineração de carvão aplicados em materiais álcali-ativados, alguns parâmetros desta pesquisa foram delimitados. A temperatura de calcinação do resíduo foi de 700 °C durante 2 horas, e também a dimensão das partículas menores que 75 µm.

4 ESTUDO DO FERRO EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

4.1 EFEITO DO FERRO NA MICROESTRUTURA ÁLCALI-ATIVADA

Os recentes progressos em cimentos álcali-ativados com uso de resíduos de mineração mostram a necessidade de compreender se a natureza mineralógica e química do ferro pode interferir no desenvolvimento da microestrutura e do desempenho mecânico. Os principais aluminossilicatos, que contém ferro, estudados na literatura são as cinzas vulcânicas (Fe_2O_3 de 12% a 14%) (LEMOUGNA *et al.*, 2013), os solos lateríticos (Fe_2O_3 3% a 20%) (OBONYO *et al.*, 2014) e as lamas vermelhas (Fe_2O_3 de 23% a 52%) (CHOO *et al.*, 2016; KAYA; SOYER-UZUN, 2016; ASCENSÃO *et al.*, 2017; KANG; KWON, 2017).

Contudo, o íon de ferro só participará da reação química se estiver presente em argilomineral (ferrita) ou em fases solúveis, enquanto fases estáveis em meio alcalino não se modificam (PEYS *et al.*, 2022). As principais fases mineralógicas nas quais o ferro é encontrado, são, a hematita (Fe_2O_3) (ONBONYO *et al.*, 2014; LASSINANTTI GUALTIERI *et al.*, 2015; KAYA; SOYER-UZUN, 2016), a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) (OBONYO *et al.*, 2014; ASCENSÃO *et al.*, 2017), a magnetita (Fe_3O_4) (TIGUE *et al.*, 2018), a augita ($(\text{CaMg}_{0.74}\text{Fe}_{0.25})\text{Si}_2\text{O}_6$) (LEMOUGNA *et al.*, 2013) e a forsterita ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$) (KAZE *et al.*, 2017).

O íon de ferro apresenta diferentes estados de oxidação (Fe (II) e Fe (III)) e coordenação química (tetraédrico e octaédrico). O ferro incorporado nos produtos de reação dos materiais álcali-ativados está no estado de oxidação Fe^{3+} , com configuração estrutural similar ao Al^{3+} tetraédrico (PEYS *et al.*, 2022).

Kaze *et al.* (2017) verificaram que o íon de ferro, presente na fase goetita dos solos lateríticos, foi incorporado no produto de reação, formando o N-(F)A-S-H. Conforme os autores, picos intensos em $1015\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ nos espectrogramas de FT-IR são vibrações simétricas de Si-O-T (T pode ser Fe, Al ou Si). Os óxidos de silício, alumínio e férrico foram formadores da matriz álcali-ativada. Picos menos amplos em $475\text{-}487\text{ cm}^{-1}$ e $568\text{-}597\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos a Fe-O-T, o qual provavelmente indicaram alongamento e deformações das ligações de Fe-O.

Kaya e Soyer-Uzun (2016) avaliaram o efeito do ferro na dissolução das partículas de aluminossilicato pela análise dos espectrogramas de FT-IR. A ligeira alteração na principal banda de vibração ($900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), característica da ativação alcalina, indicou que não houve a completa dissolução do aluminossilicato.

Contudo, fases mais cristalinas, como a hematita e a forssferita, permanecem inertes após a reação alcalina, preenchendo os vazios e poros, como demonstrado por Lemouagna *et al.* (2013), Kaze *et al.* (2017) e Hu *et al.* (2019).

Davidovits; Davidovits; Davidovits (2012) sugerem um geopolímero composto por ferro-sialatos de fórmula empírica $(\text{Na}, \text{C}, \text{K})(-\text{Fe}-\text{O})_x(-\text{Si}-\text{O}-(\text{Al}-\text{O})_{1-x})(-\text{Si}-\text{O})_y$. Nesse caso, o íon de Fe^{3+} tetraédrico substitui o Al^{3+} nos sialatos (ferro-sialatos), devido à similaridade da carga iônica (Davidovits; Davidovits, 2020).

Apesar dos progressos no entendimento do papel das fases de ferro no desenvolvimento dos álcali-ativados, sobretudo quando o ferro se encontra nas fases de hematita, goetita e forssferita, há poucas pesquisas sobre os sulfetos e sulfatos. A transformação das fases, provenientes de resíduos de mineração com enxofre e ferro, em alcalino é relevante, e pode afetar o desempenho mecânico e a durabilidade.

4.2 ESTUDOS COM SULFETOS E SULFATOS DE FERRO

O estudo de resíduos com teores de sulfetos em cimentos álcali-ativados é relativamente recente, e o uso desses materiais como principais precursores é pouco pesquisado (MARTINS *et al.*, 2021). As principais pesquisas buscam a produção de tijolos (CHEN *et al.*, 2011; AHMARI; ZHANG, 2012), de aglomerantes (CIHANGIR *et al.*, 2012; KIVENTERÄ *et al.*, 2016; NUNO *et al.*, 2019) e de agregados (CIHANGIR *et al.*, 2018; CAPASSO *et al.*, 2019). No entanto, as pesquisas são mais intensas nas análises de resistência mecânica (KIVENTERÄ *et al.*, 2016; CIHANGIR *et al.*, 2018; CAPASSO *et al.*, 2019), de estabilidade química (CIHANGIR *et al.*, 2012) e de lixiviação de metais pesados (CAPASSO *et al.*, 2019; KIVENTERÄ *et al.*, 2019).

Os sulfatos liberados pela oxidação da pirita causam a expansão de materiais convencionais de cimento Portland, resultando em fissuras. Pereira *et al.* (2016) avaliaram o efeito da pirita em argamassas de cimento Portland sujeitas a ataques por sulfatos. Os autores evidenciaram retração nos primeiros 40 dias de análise, devido à presença da mineral pirita (10%). No entanto, após esse período a argamassa expandiu e aos 90 dias, apresentou a dimensão inicial. De acordo com Pereira *et al.* (2016), os produtos de oxidação da pirita provocaram um aumento do volume da amostra de 3,05 cm³ a 6,04 cm³ por mol de sulfeto. Esse fenômeno se dá pela formação do hidróxido de ferro. Os sulfetos liberados pela oxidação do mineral reagem com os compostos do cimento Portland e formam etringita (PEREIRA *et al.*, 2016).

Ao se utilizar os sulfetos como aglomerantes em materiais álcali-ativados, é possível notar a manutenção do pH alcalino e a alta lixiviação de sulfatos. Cihangir *et al.* (2012) observaram tal comportamento em cimento álcali-ativado à base de escórias de alto forno com sulfetos provenientes da mineração de cobre e zinco. Segundo os autores, o baixo teor de cálcio presente no material álcali-ativado, favoreceu a formação de C-S-H com relação Ca/Si baixa. E, mesmo se o C-S-H for atacado por ácidos (devido à oxidação dos sulfetos), o silício funciona como uma camada protetora, impedindo que os sulfatos interagissem com o cálcio (CIHANGIR *et al.*, 2012).

Kiventerä *et al.* (2016) analisaram o potencial de uso de sulfetos provenientes de resíduos da mineração de ouro, como aluminossilicatos em materiais álcali-ativados em situações binárias com escórias de alto forno. Os autores demonstraram que a adição da GGBS e a maior alcalinidade (NaOH 15 M), propiciou incremento na resistência à compressão confinada, atingindo cerca de 30 MPa aos 28 dias com adição de 50% de GBFS. Mas, sem escórias, não ultrapassa 5 MPa, a adição da escória propiciou maior teor de fase amorfa que irá reagir e formar microestrutura mais densa e estável (KIVENTERÄ *et al.*, 2016).

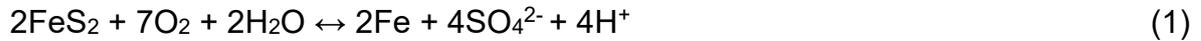
Ainda em relação a mineral pirita, foi demonstrado que essa fase permaneceu inerte após a reação alcalina, Nuno *et al.*, (2019) avaliaram a pirita proveniente da mineração de cobre e zinco.

4.3 TRANSFORMAÇÃO DO SULFETO DE FERRO EM MEIO ALCALINO

Os resíduos de beneficiamento de carvão mineral apresentam o íon de ferro incluso em silicatos (ilita, clorita), sulfetos (pirita), carbonatos, sulfatos, óxidos (hematita) e hidróxidos (goetita). A pirita é o principal mineral portador de ferro em resíduos de mineração de carvão (SILVA *et al.*, 2011a).

A pirita pertence a um sistema cúbico, contendo quatro unidades de FeS_2 , no qual os íons de ferro, de número de coordenação 6, ocupam os vértices e centro das faces, enquanto o enxofre é de coordenação tetraédrica (MINDAT, 2023a). A pirita reage com a água, dissolvendo o oxigênio molecular para formar íons de sulfatos e cátion de Fe^{3+} , reação é descrita na Equação (1). Na continuidade de sua oxidação, em meios de pH menores que 4, podem ocorrer ainda reações químicas ou biológicas,

devido à presença de bactérias como a *Gallionella ferrugínea* (CUTRUNEO *et al.*, 2014).



Caldeira *et al.* (2003) constataram que na reação da pirita em soluções alcalinas houve a neutralização do ácido formado e manutenção do pH em condições favoráveis para a precipitação do ferro. A reação da pirita em meios alcalinos à base de hidróxidos de sódio resultou na formação de óxido/hidróxidos, como a hematita (Fe_2O_3) e FeOOH , na fase aquosa ou na superfície da pirita. Caldeira *et al.* (2003) afirmam que a reação da pirita em NaOH foi composta pela oxidação e hidrólise do Fe^{2+} , que se oxidou para Fe^{3+} ou complexos solúveis de ferrugem. Esse último se transformou em óxido de ferro, a ferrugem é termicamente instável comparada com a magnetita e outros óxidos Fe^{3+} (CALDEIRA *et al.*, 2003).

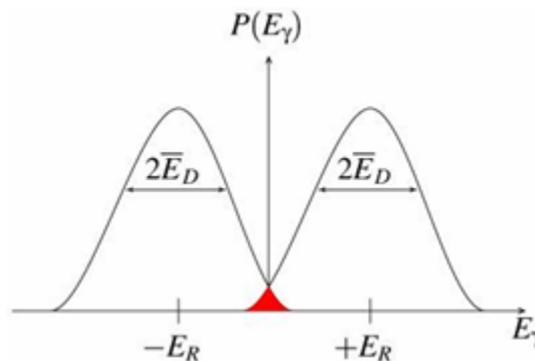
4.4 CONCEITUALIZAÇÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

O uso de técnicas convencionais como a difração de Raio X e a espectroscopia de FTIR pode ser ineficiente para avaliar o efeito do ferro na microestrutura. Além de que em materiais com elevado teor de ferro as técnicas, como a ressonância nuclear magnética, não são viáveis devido à natureza magnética desse metal. Por isso, pesquisas (LEMOUGNA *et al.*, 2013; PEYS *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2022) que avaliam o efeito do ferro na microestrutura de materiais álcali-ativados adotam a técnica espectroscopia Mössbauer.

O efeito Mössbauer é um fenômeno que envolve a emissão e absorção de fótons de raios gama sem recuo, descoberto por Rudolf Mössbauer em 1957 (BRITANNICA, 2023a). O entendimento do efeito Mössbauer está associado ao efeito Doppler, que descreve a mudança na frequência das ondas em função linear a velocidade de aproximação da fonte emissora. Desta forma, os núcleos dos átomos emitem energia eletromagnética por meio de ondas fóton de raios gama, que estão sujeitas ao desvio Doppler. A mudança na frequência de emissão dos raios gama, depende da velocidade a qual o núcleo se move em direção ao ponto observador (BRITANNICA, 2023b).

Os núcleos, ao serem emitidos ou absorvidos, tendem a recuar devido à conservação do momento. A energia de recuo (E_r) do raio gama emitido é menor que a transição nuclear, mas, para ser ressonantemente absorvido, a perda de energia de recuo deve ser superada. Os átomos estão se movendo devido ao movimento térmico aleatório, e a energia de raios gama tem uma dispersão (E_d) causada pelo efeito Doppler. Para serem ressonantes, as energias precisam se sobrepor, conforme demonstrado na área vermelha da Figura 7, adaptada da *Real society of chemistry* (RSC, 2023).

Figura 7 – Sobreposição ressonante de átomos livres.



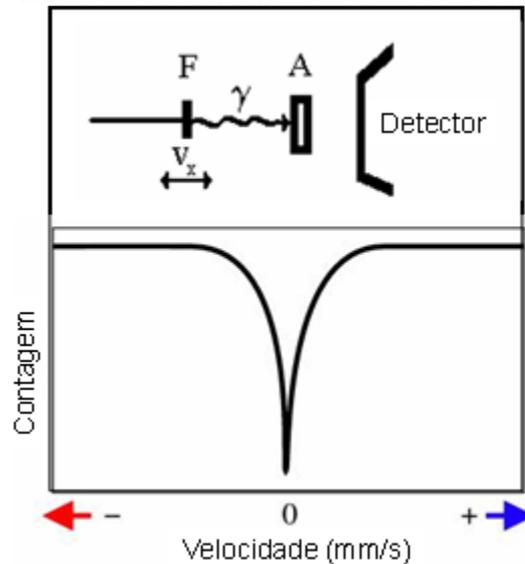
Fonte: adaptado de *Real Society of Chemistry* (2023).

Mas, Mössbauer descobriu que os átomos em uma matriz sólida têm massa efetiva do núcleo muito maior, tornando a massa de recuo toda a massa do sistema, portanto, E_d e E_r muito pequenos. Se a energia dos raios gama for suficientemente pequena, o recuo do núcleo é muito baixo para ser transmitido como fônon, e todo o sistema recua, consistindo num fenômeno sem recuo (energia de recuo zero). E se um núcleo emissor estiver numa matriz sólida, o raio gama emitido e absorvido são a mesma energia e ressoam (RSC, 2023).

A técnica de ^{57}Fe Mössbauer é a mais comumente utilizada, já que o isótopo (^{57}Fe) possui estado excitado muito baixo e de longa duração. A técnica consiste em observar as mudanças nas interações hiperfinas, que podem ser detectadas pelo uso do efeito Doppler. Onde uma fonte radioativa (raios gama) é oscilada em velocidade de mm/s para perto e longe da fonte observadora. As frações de mm/s comparadas com a velocidade da luz fornecem as mínimas mudanças de energia, que modificam as interações hiperfinas. A fonte oscilante pode modificar a energia do raio gama em pequenos aumentos. A energia modulada é a energia de transição nuclear no

absorvedor. Os raios gama são absorvidos por ressonância e tem-se um pico, como mostra a Figura 8 (RSC, 2023).

Figura 8 – Detalhes da técnica de espectroscopia Mössbauer, (a) esquema do ensaio onde uma fonte (F) oscila diferentes velocidades (V_x) próximo a um meio absorvedor (A) de raios gama emitidos (γ), (b) Espectro Mössbauer simples com escala de velocidade de movimento da fonte absorvedora.



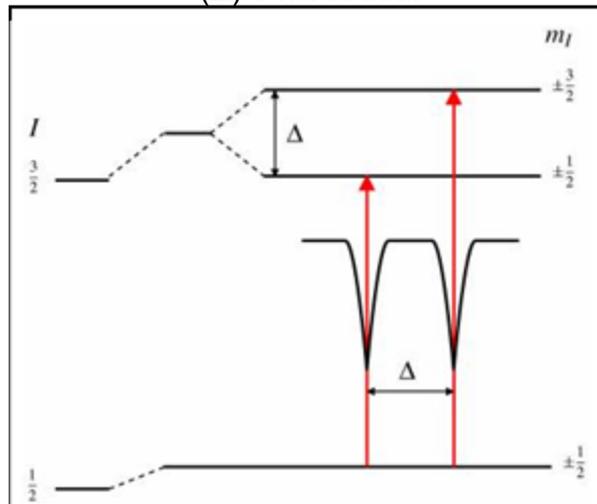
Fonte: adaptado de *Real Society of Chemistry* (2023).

Por meio dos ajustes hiperfinos dos espectros Mössbauer são obtidos os parâmetros de deslocamento isomérico (δFe — *isomer shift*), desdobramento quadrupolar (ΔEQ — *quadrupole splitting*) e desdobramento magnético hiperfinos (H_f), (GARG, 2016). O deslocamento isomérico resulta da diferença entre o estado excitado e o fundamental da energia de interação eletrostática, levando a uma interação — monopólio (Coulomb), alterando os níveis de energia nuclear. No espectro Mössbauer é detectado pelo deslocamento entre o pico de absorção em relação ao zero da velocidade, o deslocamento isomérico permite identificar os estados de valência dos átomos. O ferro apresenta os seguintes deslocamentos característicos Fe^{2+} de 0,7 a 1,4 mm/s, Fe^{3+} de 0,3 a 0,5 mm/s e Fe^0 de -0,1 a 0,1 mm/s (SILVA, 1977).

A divisão quadrupolar ocorre quando o núcleo ^{57}Fe estiver em um ambiente em que existe gradiente de campo elétrico não nulo, formando uma interação quadrupolar. Estados nucleares com spin $I \leq \frac{1}{2}$ são esféricos e, não apresentam deslocamento quadrupolar, enquanto spin ≥ 1 apresentam momento quadrupolar não nulo. As medidas do desdobramento quadrupolar podem fornecer informações sobre o estado de valência dos íons, sendo os ΔEQ para o Fe^{3+} entre 0,2 e 0,5 mm/s e Fe^{2+}

entre 1,0 e 3,0 mm/s (SILVA, 1977). A Figura 9 apresenta o esquema para um espectro com desdobramento quadrupolar, onde a diferença do desdobramento (Δ) está mostrada.

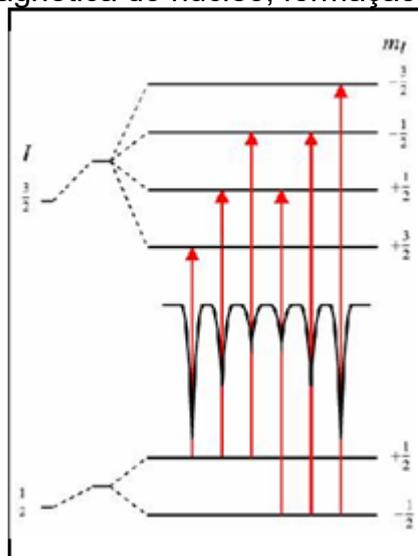
Figura 9 – Desdobramento quadrupolar para spin $3/2$ e $1/2$, a magnitude da divisão (Δ) é mostrada.



Fonte: adaptado de *Real Society of Chemistry* (2023).

O último parâmetro é a divisão magnética ou interação hiperfina magnética (H_f) ou desdobramento Zeeman, que ocorre devido à interação entre o momento de dipolo m e um campo magnético H . A Figura 10 apresenta o esquema do espectro Mössbauer característico de ferro magnético, onde seis picos são observados.

Figura 10 – Divisão magnética do núcleo, formação de seis picos (sexteto).



Fonte: adaptado de *Real Society of Chemistry* (2023).

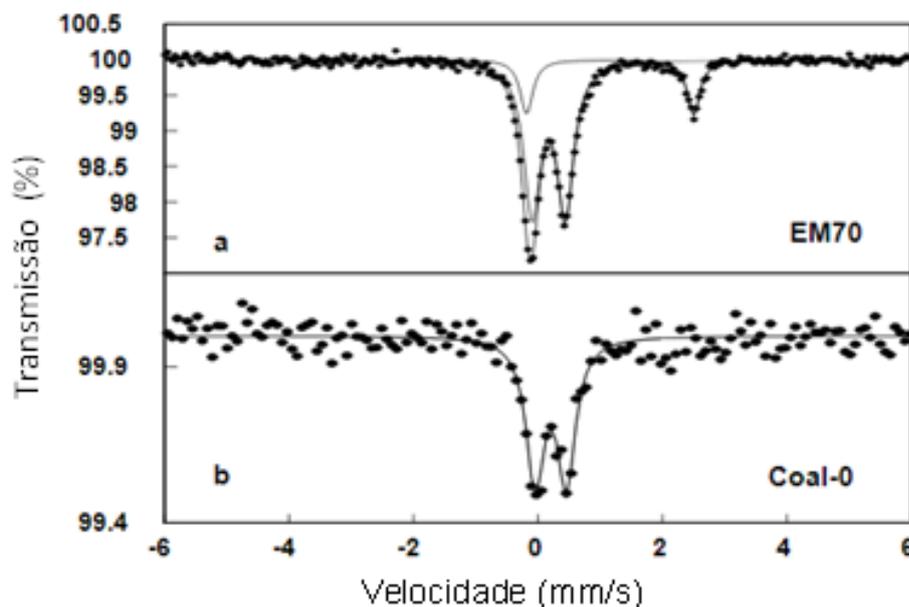
4.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer tem sido amplamente aplicada na investigação do ferro, seu estado de oxidação e estrutura químicas, nas áreas de geologia (EVANS *et al.*, 1982; AUDLEY *et al.*, 1986), de mineração (MONTANO; BOMMANAVAR; SHAH, 1981; WAGNER *et al.*, 1994, AHMED *et al.*, 2006) e em aluminossilicatos (BANCROFT; MADDOCK; BURNS, 1967; HELLER-KALLAI; ROZENSON, 1981; MURAD; WAGNER, 1989; SILVA; COSTA, 2001; PAESANO *et al.*, 2004; CÓTICA *et al.*, 2006).

Os espectros Mössbauer das amostras de carvão detectam as fases pirita (FeS_2) e a szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A Figura 11 apresenta o espectro Mössbauer de uma amostra de carvão, os autores (AHMED *et al.*, 2006), ajustaram os parâmetros hiperfinos para dois dubletos, o dubleto com δFe mais próximo de zero são característicos da pirita, enquanto o segundo dubleto é o sulfato ferroso.

Destaca-se que nos espectros Mössbauer de cinzas de carvão (TANEJA; JONES, 1984) são observados sextetos característicos de hematita (ferro magnético), dubletos associados com argilominerais, além da pirita e sulfatos ferrosos. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos das principais fases de ferro encontradas em carvão e seus subprodutos.

Figura 11 – Espectro Mössbauer de uma amostra de carvão (EM70) e de seu produto de lavagem (Coal-0).



Fonte: adaptado de Ahmed *et al.* (2006).

A caulinita pode ter o ferro incorporado em sua estrutura em lugares octaédricos, apresentando dubletos no espectro Mössbauer com parâmetros IS de 0,35 mm/s e QS de 0,50 a 0,65 mm/s. Sugerindo que o ferro é trivalente (IS < 0,30 mm/s) e com estruturas distorcidas octaédricas (MURAD, 1998; MURAD; WAGNER, 1989). O ferro da metacaulinita (caulinita calcinada) se transforma, já que o espectro de Mössbauer apresenta uma divisão quadrupolar muito grande (QS > 1,0 mm/s), indicando maior distorção da estrutura.

Tabela 5 – Síntese dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer para fases minerais mais comuns nos resíduos de mineração.

Fase	δFe (mm/s)	ΔEQ (mm/s)	Hf (kOe)	REF
Pirita	0,29 – 0,31	0,53 a 0,62	-	Ahmed (2003, 2006)
Szomolnokite	1,21 - 1,35	2,45 – 2,60	-	
Hematita	0,36 - 0,38	-0,18 – 0,12	508 - 515	Taneja; Jones (1984)
*Fe ³⁺	0,31 – 0,37	0,54 – 0,70	-	
Caulinita	0,35	0,69	-	Murad (1998)
Metacaulinita	0,28	1,4	-	

Legenda: * Ferro presente em argilominerais.

Fonte: elaborada pela autora (2023).

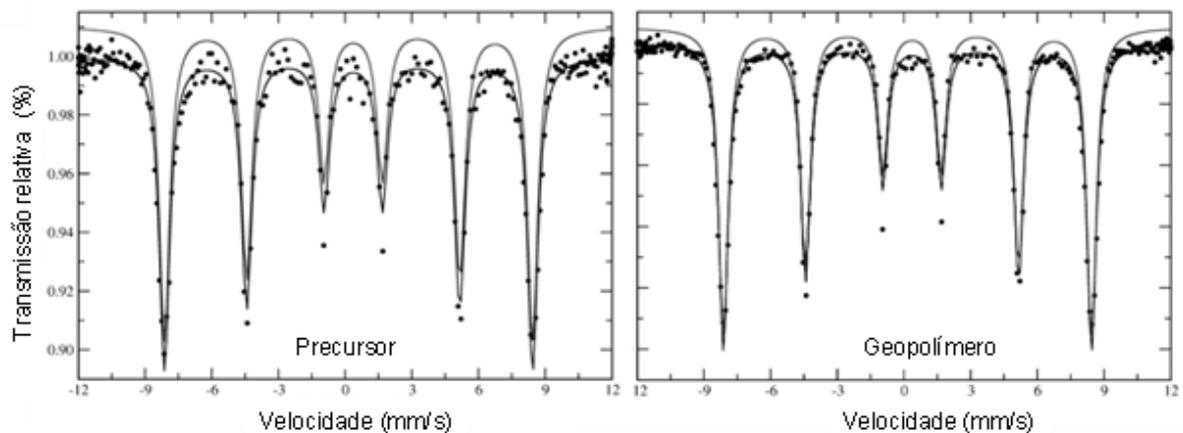
Essa técnica é aplicada para entender o comportamento do ferro na formação da microestrutura de materiais álcali-ativados (GOMES *et al.*, 2010; LEMOUGNA *et al.*, 2013; PEYS *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2022), já que alguns precursores podem conter elevado teor de ferro. Avanços consideráveis são observados quanto ao efeito do ferro, nas fases de hematita, goetita e forsterita, comuns aos precursores cinza volante, escória de alto forno e lama vermelha.

Gomes *et al.* (2010) observaram a evolução da microestrutura de um material álcali-ativados com metacaulim rico em ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 56\%$). Os autores constataram que não houve mudanças na fase de ferro após a reação alcalina, foi observado um sexteto característico da hematita, como mostra a Figura 12.

Lemougnat *et al.* (2013) analisaram a transformação do ferro, presente em cinzas vulcânicas ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 12\%$), decorrente da reação alcalina, os espectros Mössbauer estão apresentados na Figura 13. Os autores detectaram nos materiais antes da reação alcalina dois dubletos de Fe^{2+} , associados com a forsterita e a augita, e um dubleto de Fe^{3+} com deslocamento isomérico que indicou estrutura octaédrica ($\delta\text{Fe} > 0,40$ mm/s). Esse último dubleto estava associado com o ferro férrico em fases amorfas, que não foram detectadas pela difração de Raio X. Após a reação alcalina os autores observaram que a fase forsterita não teve seus parâmetros Mössbauer

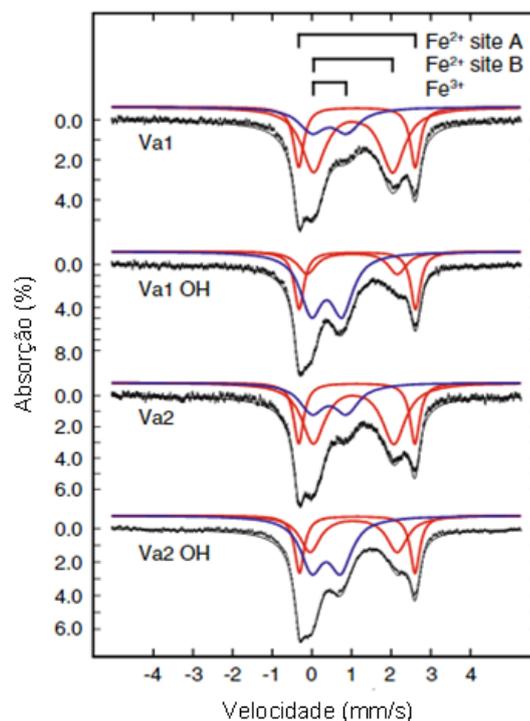
modificados, enquanto a augita reagiu parcialmente, liberando o Fe^{2+} que se oxidou para Fe^{3+} . A contribuição estatística do Fe^{3+} incrementou após a reação alcalina, e o deslocamento isomérico mudou para valores próximos de 0,3 mm/s. Essas observações indicaram que houve aumento do teor de ferro com estrutura tetraédrica, e esse metal estava incluso nos produtos de reação alcalina (LEMOUGNA *et al.*, 2013).

Figura 12 – Espectros Mössbauer para precursor rico em ferro e o material sintetizado.



Fonte: adaptado de Gomes *et al.* (2010).

Figura 13 – Espectros Mössbauer de cinzas vulcânicas antes e após a reação alcalina.



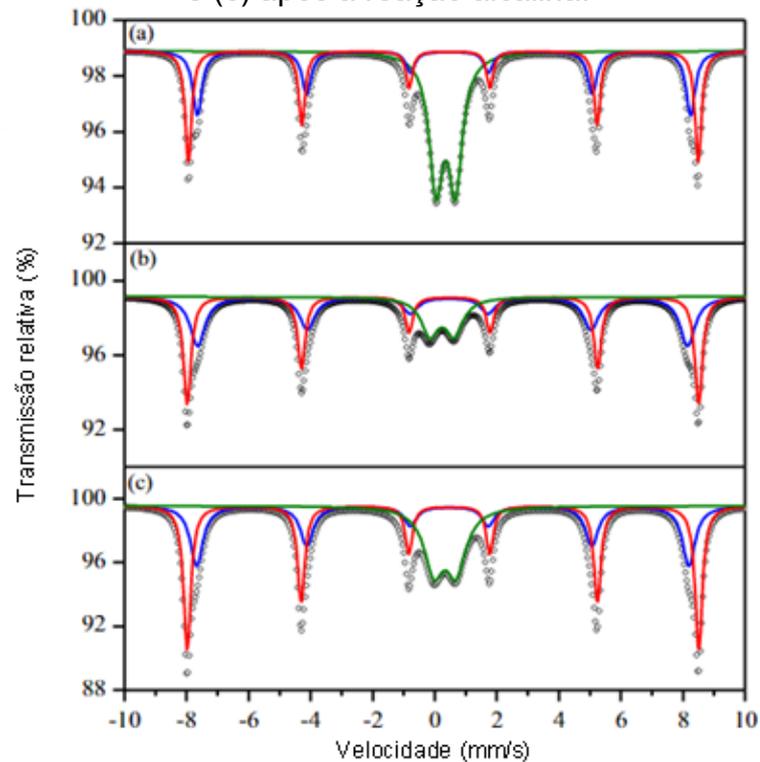
Fonte: adaptado de Lemounga *et al.* (2013).

Peys *et al.* (2019) observaram que as escórias foram compostas majoritariamente por íons ferrosos (Fe^{2+} $\delta\text{Fe} > 1$ mm/s) em vez do íon férrico (Fe^{3+} $\delta\text{Fe} < 1$ mm/s). Os parâmetros Mössbauer foram muito largos, principalmente o desdobramento quadrupolar ($1 \leq \Delta\text{EQ} \leq 2,5$ mm/s), e indicaram que ambos os ferros férrico e ferroso estavam em fases vítreas da escória. Após a reação alcalina os autores observam os parâmetros do Fe^{3+} foram modificados, o valor de δFe ficou próximo de 0,4 mm/s e o ΔEQ de 0,70 mm/s. Essa redução no valor da divisão quadrupolar indicou que as espécies ligadas ao Fe^{3+} estavam simetricamente distribuídas, sugerindo a incorporação do ferro férrico na estrutura polimerizada (PEYS *et al.*, 2019).

Hu *et al.* (2019) observaram as espécies de ferro presentes na lama vermelha antes e após a reação alcalina por meio da espectroscopia Mössbauer. A Figura 14 apresenta os espectros Mössbauer, os autores evidenciaram a presença de dois sextetos característicos da hematita, em todos os espectros, e um dubleto (linha verde) atribuído a Fe^{3+} . O deslocamento isomérico obtido do espectro Mössbauer para a lama bruta indicou que o ferro férrico apresentou coordenação octaédrica (δFe maior que 0,4 mm/s), e o tratamento da lama (em 5M NaOH) transformou o ferro para coordenação tetraédrica ($\delta\text{Fe} < 0,3$ mm/s). A reação alcalina da lama tratada transformou o ferro férrico novamente, o deslocamento isomérico foi maior que 0,34 mm/s o ferro tem coordenação octaédrica, e essa mudança indicou a incorporação do ferro na rede octaédrica da estrutura do aluminossilicato (HU *et al.*, 2019).

Ferreira *et al.* (2020) analisaram o efeito da adição de resíduos de mineração de ferro (IOT) como agregados em materiais álcali-ativados à base de metacaulim, o ferro foi observado por meio da espectroscopia Mössbauer. Os autores verificaram que o ferro-metacaulim apresentou o Fe^{3+} de estrutura mais distorcida ($\Delta\text{EQ} > 1,00$) e coordenação tetraédrica ($\delta\text{Fe} = 0,20$ mm/s), do que a ferro-caulinita que apresentou ΔEQ de 0,60 mm/s. E o ferro férrico presente no IOT se encontrou em fases magnéticas, como a hematita e goetita.

Figura 14 – Espectros Mössbauer de lama vermelha (a) bruta, (b) tratada com álcalis e (c) após a reação alcalina.



Fonte: adaptado de Hu *et al.* (2019).

4.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O resíduo de mineração de carvão é composto por pirita, um sulfeto de ferro, que, em condições de umidade e oxigenação, pode se transformar. Nas áreas de rejeitos, ocorre a drenagem ácida de minas, liberando íons de sulfatos, ferro e diminuindo o pH do meio. A pirita oxida e hidrolisa em meio alcalino (pH >12), precipitando óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} na superfície das partículas.

Dado que é complexo usar técnicas como o FTIR e DRX para detetar as fases de ferro antes e depois da reação alcalina, a técnica de Espectroscopia Mössbauer pode ser usada.

A técnica de espectroscopia Mössbauer, através dos parâmetros hiperfinos calculados, permite identificar e quantificar estatisticamente as fases de ferro. Fornecendo informações quanto ao estado de valência do íon ferro e seu número de coordenação.

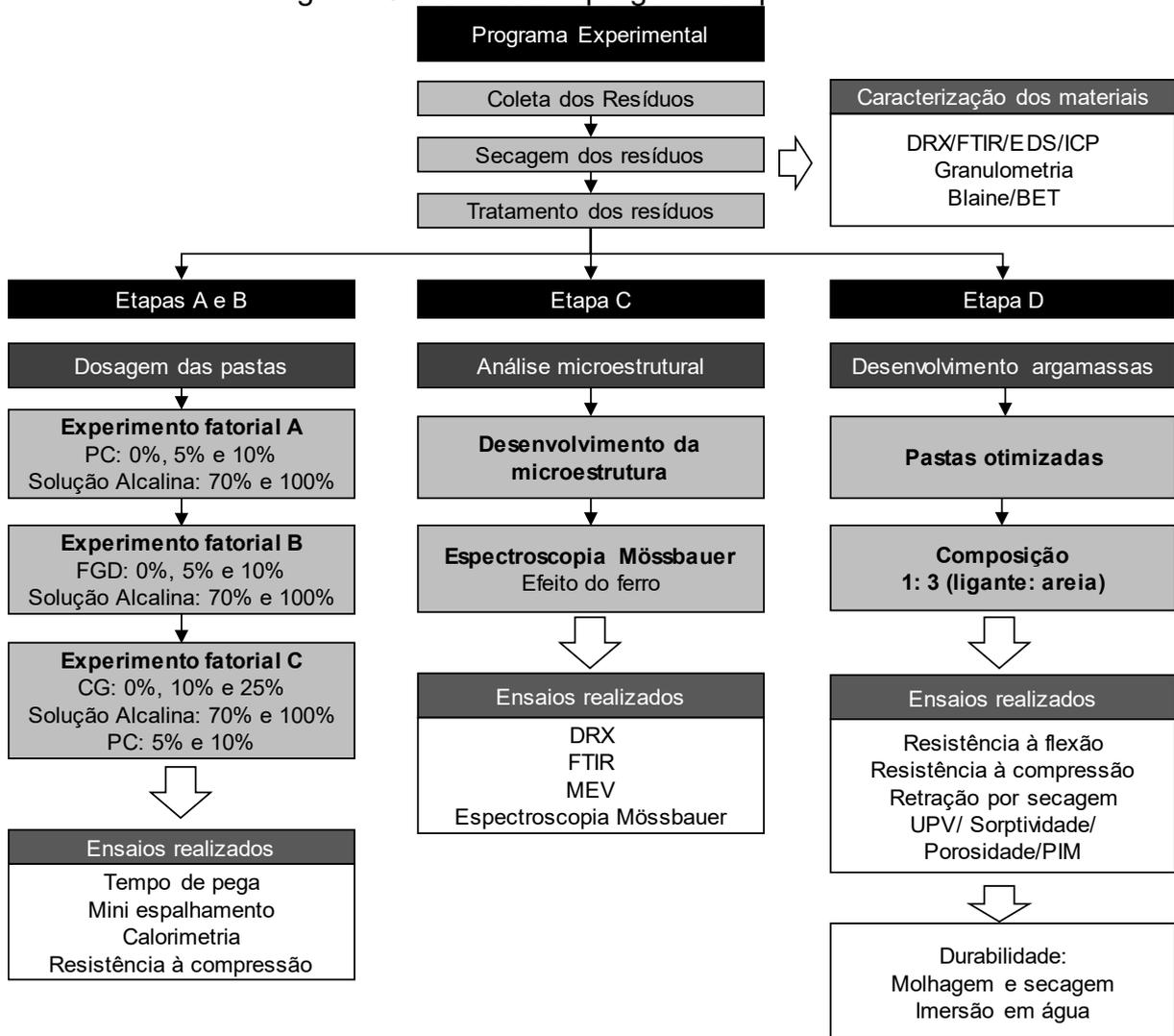
5 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Considerando o levantamento referencial dos capítulos anteriores e a experiência prévia da autora (2023) com materiais álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão. A pesquisa teve como limitações o módulo de silício (Ms) da solução alcalina (1,7) e o principal precursor (lama da bacia de decantação calcinada). Em relação à lama, limitou-se a temperatura de calcinação (700 °C por 2 horas) e a dimensão das partículas (menores que 75 µm).

As fontes de cálcio utilizadas foram o cimento Portland e o gesso de dessulfurização, esse último na sua forma anidrita. O estudo foi desenvolvido no laboratório ValoRes (Valorização de resíduos e materiais sustentáveis) do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. A pesquisa foi dividida em quatro etapas e estão sintetizadas na Figura 15, sendo elas:

- ETAPA A: Determinação das composições das pastas álcali-ativadas, com adição de cálcio, via cimento Portland ou gesso de dessulfurização;
- ETAPA B: Determinação do efeito da adição do resíduo CG sem calcinação nas pastas híbridas alcalinas;
- ETAPA C: Análise microestrutural das pastas desenvolvidas, efeito das fases de ferro na microestrutura formada;
- ETAPA D: Desenvolvimento de argamassas álcali-ativadas, análise das propriedades mecânicas, de sorptividade, porosidade e retração.

Figura 15 - Síntese do programa experimental.



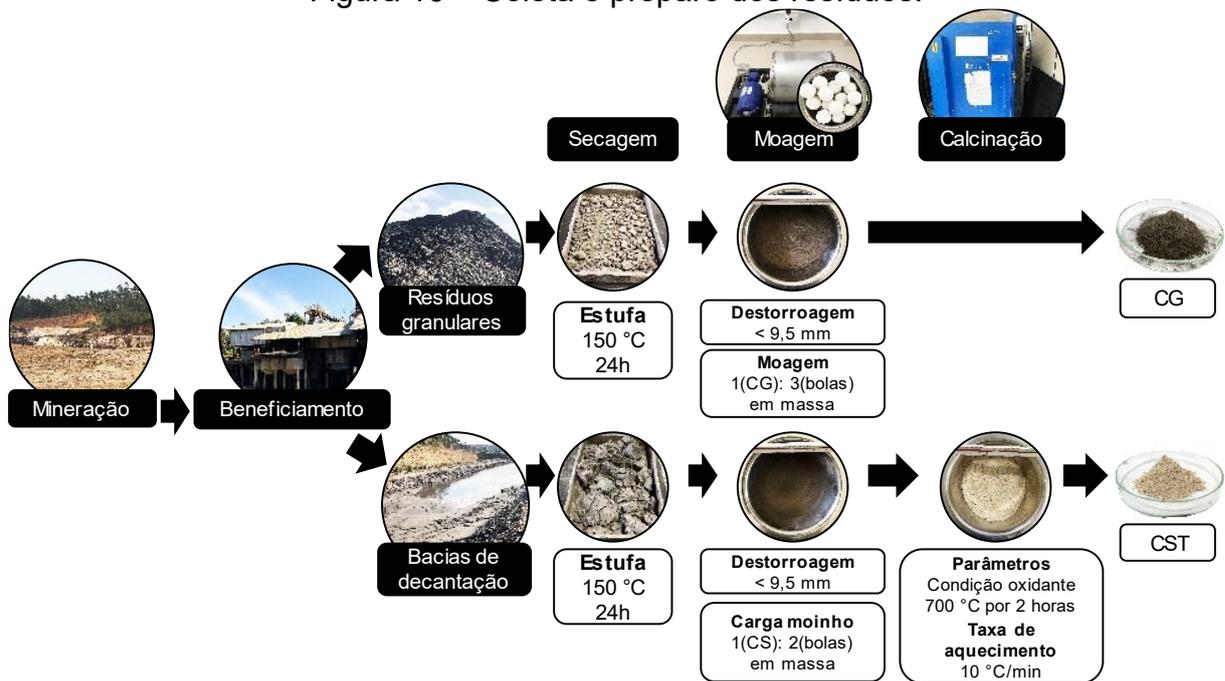
Fonte: da autora (2023).

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Resíduos de mineração de carvão

Os resíduos foram coletados em uma área de mineração em Urussanga, Santa Catarina. A extração do carvão mineral ocorre na camada Barro Branco, membro Siderópolis da Formação Rio Bonito da bacia do Paraná. Cerca de 5% do ROM é rejeito fino, enquanto 45% são resíduos do circuito granular descartados em barragens. Foram coletados dois tipos de resíduos da mineração do carvão: a lama da bacia de decantação e o R2, resíduo granular. A Figura 16 mostra o processo de geração, coleta e tratamento dos resíduos para uso em materiais álcali-ativados.

Figura 16 – Coleta e preparo dos resíduos.



Fonte: da autora (2023).

A coleta da lama da bacia de decantação, por medida de segurança, ocorreu nas bordas das bacias, em até 50 cm para o interior e numa profundidade máxima de 50 cm, foram coletados cerca de 150 kg de material em natura. O tratamento da lama consistiu em: secar o material em estufa por 24 horas a 150 °C, destorroar a lama para partículas menores que 9,5 mm, moer em moinho de bolas com carga de 1: 2 (em massa) de CS: bolas (de alumina) durante 30 minutos, separar as partículas na peneira malha 200 (<75 µm), calcinar a lama em mufla numa taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C e manter o patamar por 2 horas.

A Figura 17 apresenta a lama, no estado natural e após os tratamentos mecânicos e térmicos. A lama apresentava aspecto viscoso e de elevada umidade, e após a secagem houve formação de grumos duros e resistentes ao impacto. Com a moagem a lama se tornou um material muito fino de coloração grafite (cinza-escuro), após a calcinação a cor da lama se tornou rosa-claro, indicando a queima dos materiais carbonosos.

Os resíduos granulares R2 (renomeados como CG nesta pesquisa) foram coletados no final do processo de beneficiamento, com o auxílio de uma pá, foram coletados cerca de 50 kg de material úmido. Nas semanas antecedentes a coleta houve um longo período sem chuvas, o que possibilitou a coleta dos materiais quase sem umidade. A Figura 18 apresenta o processo de tratamento do resíduo R2, que

consistiu em: secar o CG em estufa a 150 °C por 24 horas, separar o material para partículas menores que 9,5 mm, moer o material seco em moinho de bolas com carga de 1:3 (em massa) de CG: bolas (de alumina) durante 50 minutos e separar as partículas na peneira de massa 200 ($< 75 \mu\text{m}$).

Destaca-se que o moinho de bolas utilizado foi de escala laboratorial com tambor de aço inox de 28 cm de diâmetro e volume aproximado de 25 litros, o motor tinha rotação de 90 RPM. As bolas eram de alumina com diâmetro médio de 37 mm e massa de 105 gramas.

Figura 17 – Processo de tratamento da lama da bacia de decantação (a) lama bruta, (b) lama seca, (c) lama moída, (d) lama calcinada (CST).



Fonte: da autora (2023).

Figura 18 – Processo de tratamento do CG (a) seco, (b) moído, (c) separado $< 75 \mu\text{m}$.



Fonte: da autora (2023).

5.1.2 Cimento Portland - PC

O cimento CP V-ARI NBR 16697 (ABNT, 2018) foi utilizado como fonte de cálcio nos materiais álcali-ativados. Esse cimento é constituído de clínquer (90%) sem significativas adições minerais, que interfiram no processo de reação alcalina. O cimento da marca Cauê teve sua composição química determinada por Fluorescência de Raio X em um espectrômetro EDX-7000 da Shimadzu. A Tabela 6 apresenta a composição química e as fases mineralógicas calculadas pelas equações de Bogue.

O teor de perda de massa ao fogo corresponde com a presença de carbonato de cálcio, que pela norma brasileira deve ser de no máximo 10% de material carbonático.

Tabela 6 – Composição química do cimento Portland.

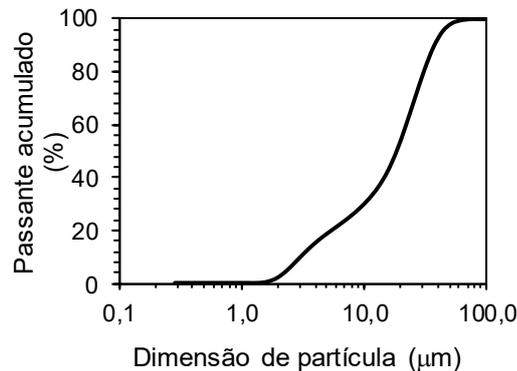
% Óxidos						%	% Mineralógica (Equações de Bogue)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P.F.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ AF	CaSO ₄
18,70	4,04	3,13	61,10	3,60	3,10	5,50	66,17	3,69	5,42	9,51	5,27

Legenda: P.F.: perda de massa ao fogo.

Fonte: da autora (2023).

A distribuição granulométrica do cimento Portland está apresentada na Figura 19, obtida pelo equipamento S3500 da Microtrac. O tamanho médio das partículas foi de 18,55 μm e cerca de 10% das partículas foram menores que 3,07 μm . As características mecânicas e físicas do cimento foram fornecidas pelo laudo técnico da empresa fabricante e estão demonstradas na Tabela 7.

Figura 19 – Distribuição granulométrica do cimento Portland.



Fonte: da autora (2023).

Tabela 7 – Laudo do cimento Portland.

Características Físicas e Mecânicas		Valores
Finura (%)	# 200	0,2
	# 325	1,6
	Blaine (m ² /kg)	596,5
Tempo de Pega (min)	Início	262
	Fim	313
Resistência à Compressão (dia) (MPa)	1	22,1
	3	38,2
	7	43,1
	28	47,8
Densidade (g/cm ³)		3,08

Fonte: fabricante.

5.1.3 Gesso de dessulfurização – FGD

O gesso de dessulfurização (FGD) foi utilizado como fonte de cálcio visando acelerar os mecanismos de reação. Justifica-se o uso desse resíduo pelos fatos: de ser um sub-produto da cadeia industrial do carvão mineral, já que é proveniente de termelétricas, e pelo potencial de ser uma fonte de cálcio alternativa ao cimento Portland.

Optou-se em utilizar o resíduo na forma anidrita II (CaSO_4), sem as moléculas de água para manter a relação água para aglomerante no estudo de pastas. O preparo do FGD consistiu em: secagem do resíduo em estufa 50 °C por 72 horas, moagem em almofariz até partículas menores que 150 μm , calcinação à 650 °C por 4 horas, e peneiramento para partículas menores que 75 μm , a Figura 20 ilustra esse processo.

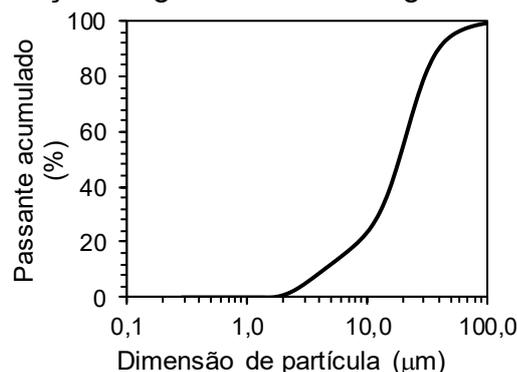
A distribuição das partículas do FGD foi caracterizada por meio da difração a laser, a Figura 21 apresenta o resultado. O FGD apresenta partículas de 1,0 μm até 51,0 μm e área superficial específica de 252,2 m^2/kg (Blaine). A principal fase mineralógica encontrada no gesso foi a anidrita (CaSO_4), conforme demonstrado na difração de raio X da Figura 22, com algumas contaminações de quartzo.

Figura 20 – Preparo do gesso de dessulfurização para obtenção de anidrita II, (a) material bruto, (b) FGD seco, (c) moído e (d) calcinado.



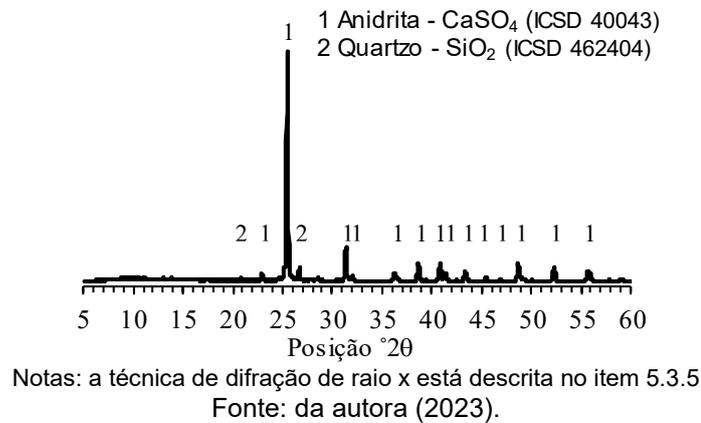
Fonte: da autora (2023).

Figura 21 – Distribuição da granulometria do gesso de dessulfurização.



Fonte: da autora (2023).

Figura 22 – Difratoograma de raio X para o gesso de dessulfurização tratado.



5.1.4 Aditivos naturais

O melaço da cana-de-açúcar comercial foi utilizado como aditivo natural, visando modificar as propriedades do estado fresco dos materiais álcali-ativados. O melaço é composto basicamente de 46% a 51% de sacarose (KARTHIK *et al.* 2019, 2017a, 2017b). Apresentando cor âmbar homogênea, com massa específica de 1,42 g/cm³ e pH de 6, a Figura 23 apresenta o aspecto visual do melaço.

Figura 23 – Aspecto visual do melaço de cana-de-açúcar.



Fonte: da autora (2023).

5.1.5 Reagentes alcalinos

Os reagentes alcalinos utilizados no estudo de pastas foram o hidróxido de sódio em micro pérolas da VETEC® com 97% de Na₂O, e o silicato de sódio em solução da DAV química. Enquanto para o estudo de argamassas se optou a escolher reagentes regionalmente disponíveis devido ao volume de material produzido, sendo o NaOH da Sodabel® em escamas com 99% de pureza, e o silicato de sódio em

solução da MQB chemical®. Os laudos dos silicatos de sódio estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Laudo dos silicatos de sódio.

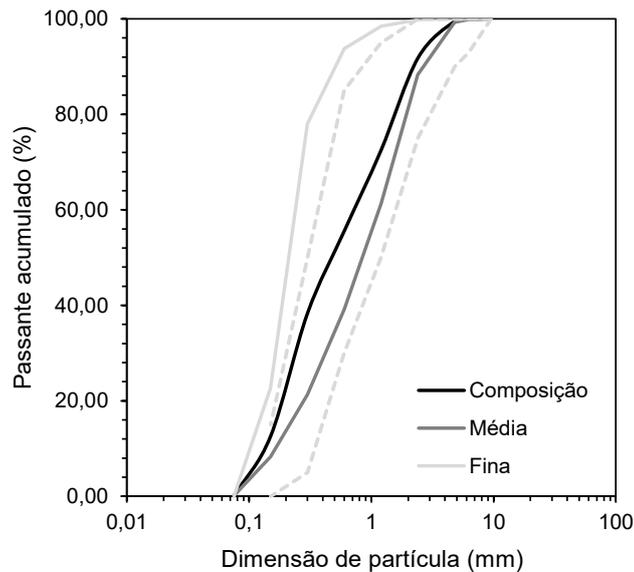
Empresa	% Na ₂ O	% SiO ₂	% Sólidos Totais	% Umidade	SiO ₂ /Na ₂ O (g/g)	Densidade a 25°C g/ml	Graus° Be	Aparência Física
DAV	12,69	30,36	43,05	56,95	2,39	1,506	48,71	Líquido Viscoso
MQB	14,72	31,78	46,50	53,50	2,16	1,570	52,65	Líquido Viscoso

Fonte: fabricantes.

5.1.6 Agregados miúdos – areia natural

O agregado miúdo utilizado para a produção de argamassas consistiu em composição de areia natural. O agregado foi composto de 30% de areia fina com 70% de areia média, o material final apresentou distribuição de partículas homogênea, como mostra a Figura 24. O módulo de finura da composição final do agregado foi de 2,09, com densidade de 2,58 g/cm³ e as dimensões das partículas entre 0,15 e 2,4 mm. A areia foi seca em estufa à 105 °C por 24 horas antes de sua utilização, de modo a eliminar a umidade do material.

Figura 24 – Distribuição granulométrica das partículas das areias.



Fonte: da autora (2023).

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS

O principal precursor utilizado na produção das pastas álcali-ativadas foi a lama da bacia de decantação calcinada (CST). A pesquisa de dissertação de mestrado (FRASSON, 2017) demonstrou o potencial de valorização desse resíduo, os resultados estão publicados (FRASSON; PINTO; ROCHA, 2019). Destaca-se do trabalho prévio que a lama tratada obteve o melhor desempenho mecânico dentre os outros resíduos de mineração, e a solução de silicato de sódio foi o reagente químico ideal para a produção de materiais álcali-ativados.

Nesta pesquisa experimentos fatoriais foram elaborados no estudo das pastas álcali-ativadas para a escolha das melhores composições da pasta de cimento.

5.2.1 Dosagem das pastas álcali-ativadas

5.2.1.1 *Planejamento experimental da análise do efeito das fontes de cálcio*

Na primeira etapa foi aplicado experimento fatorial N^3 , os fatores estudados foram, adição de melaço (0%, 0,5% e 1,0%), substituição do CST por cimento Portland (0%, 5% e 10%) e o teor de solução alcalina (70% e 100%), conforme mostra a Tabela 9. As variáveis resposta foram: resistência à compressão, mini espalhamento e tempo de pega. Na análise dos resultados foram elaborados gráfico Pareto de Efeitos com p-valor de 0,05.

Tabela 9 – Experimento fatorial Etapa A: efeito do cimento Portland.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Cimento Portland	0	5	10
Melaço	0	0,5	1,0
Solução Alcalina	70	-	100

Fonte: da autora (2023).

A Tabela 10 apresenta as relações molares teóricas e a composição das pastas álcali-ativadas. A relação água para aglomerante (CST e PC) foi mantida em 0,54, enquanto as relações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variaram entre 3,5 e 3,6, e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ próximas a 1,0. Para o cálculo da relação água para sólidos (a/s), foram considerados sólidos, os precursores (PC e CST) e o teor de sólidos da solução alcalina, que no caso das pastas foi de 46% aproximadamente.

Tabela 10 – Relações molares teóricas e composição das pastas com PC.

N.	Materiais (g)					Relações Molares			
	CST (g)	PC (g)	SA (g)	H ₂ O (g)	a/s	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	% CaO
1	100	-	70	16	0,41	3,50	14,41	0,75	1,09
2	95	5	70	16	0,41	3,53	14,41	0,79	4,11
3	90	10	70	16	0,41	3,56	14,41	0,82	7,13
4	100	-	100	-	0,37	3,50	10,08	1,08	1,09
5	95	5	100	-	0,37	3,53	10,08	1,12	4,11
6	90	10	100	-	0,37	3,56	10,08	1,18	7,13

Legenda: CST lama da bacia de decantação calcinada, PC cimento Portland, SA solução alcalina, a/s razão água para sólido.

Fonte: da autora (2023).

Nessa etapa também foi analisada a substituição do aluminossilicato CST por gesso de dessulfurização, como principal fonte de cálcio. A Tabela 11 apresenta o experimento planejado, os fatores analisados foram o teor de substituição do CST pelo FGD (0%, 5%, e 10%), e o teor de solução alcalina (70% e 100%). As relações molares das pastas, são mostradas na Tabela 12, a relação água para aglomerante foi de 0,54, enquanto a relação molar de SiO₂/Al₂O₃ ficou próxima de 3,5. O teor de sulfato presente no sistema aumenta com o incremento da substituição da CST por FGD. Ressalta-se que os materiais álcali-ativados compostos de CST e PC (ou FGD) estão denominados nesta tese de cimentos híbridos alcalinos.

Tabela 11 – Experimento fatorial Etapa A: efeito do FGD.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
FGD	0	5	10
Solução Alcalina	70	-	100

Fonte: da autora (2023).

Tabela 12 – Relações molares e composição das pastas com FGD.

N.	Materiais (g)					Relações Molares			
	CST (g)	FGD (g)	SA (g)	H ₂ O (g)	a/s	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	%SO ₃
1	100	-	70	16	0,41	3,50	14,41	0,75	2,65
2	95	5	70	16	0,41	3,51	13,09	0,83	4,03
3	90	10	70	16	0,41	3,51	13,09	0,87	5,41
4	100	-	100	-	0,37	3,50	10,08	1,08	2,65
5	95	5	100	-	0,37	3,51	11,87	1,19	4,03
6	90	10	100	-	0,37	3,51	11,87	1,25	5,41

Legenda: CST lama da bacia de decantação calcinada, FGD gesso de dessulfurização anidrita, SA solução alcalina, a/s razão água para sólido.

Fonte: da autora (2023).

5.2.1.2 Planejamento experimental para análise do efeito da adição de CG.

Na segunda etapa, os efeitos da adição de CG nos aglomerantes foram avaliados por experimento fatorial, conforme demonstrado na Tabela 13. Os fatores analisados foram: o teor de PC (5% e 10%), a relação solução alcalina (SA) para sólidos precursores (70% e 100%) e a adição de CG (0%, 10% e 25%) em relação ao aglomerante (CST+PC). O objetivo foi avaliar de maneira simples o efeito da adição de CG nas propriedades do estado fresco e resistência mecânica das pastas alcali-ativadas.

Tabela 13 – Planejamento fatorial Etapa B: efeito da adição do CG.

Fator	Níveis		
	-1	Médio	+1
PC (%)	5	-	10
SA (%)	70	-	100
CG (%)	0	10	25

Fonte: da autora (2023).

A Tabela 14 apresenta a dosagem utilizada para a execução do experimento fatorial. O teor da solução alcalina é calculado em relação aos aglomerantes (CST e PC), e razão água para aglomerante foi de 0,54. As relações molares dos aglomerantes e os teores de Fe_2O_3 (%) presentes nas misturas foram calculados. O teor de óxido de ferro aumenta discretamente conforme se aumenta o teor do CG, o que pode modificar a microestrutura das pastas.

Tabela 14 – Dosagens dos aglomerantes com adição do CG.

N.	Materiais (g)					Relações Molares				
	CST (g)	PC (g)	SA (g)	H ₂ O (g)	CG (g)	a/s	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	% Fe ₂ O ₃
1	95	5	70	16	-	0,41	3,53	14,41	0,79	3,11
2	95	5	70	16	10	0,38	3,55	14,41	0,73	3,53
3	95	5	70	16	25	0,34	3,57	14,41	0,66	4,15
4	90	10	70	16	-	0,41	3,56	14,41	0,82	3,11
5	90	10	70	16	10	0,38	3,58	14,41	0,76	3,53
6	90	10	70	16	25	0,34	3,60	14,41	0,68	4,15
7	95	5	100	-	-	0,37	3,53	10,08	1,12	3,11
8	95	5	100	-	10	0,35	3,55	10,08	1,04	3,53
9	95	5	100	-	25	0,32	3,57	10,08	0,94	4,15
10	90	10	100	-	-	0,37	3,56	10,08	1,18	3,11
11	90	10	100	-	10	0,35	3,58	10,08	1,09	3,53
12	90	10	100	-	25	0,32	3,60	10,08	0,98	4,15

Legenda: CST lama da bacia de decantação calcinada, PC cimento Portland, SA solução alcalina, CG resíduo grosseiro R2, a/s razão água para sólido

Fonte: da autora (2023).

5.2.2 Preparo das pastas álcali-ativadas

A solução alcalina foi preparada 24 horas antes das pastas, para permitir que a solução esfrie até a temperatura ambiente (25 ± 5 °C). O preparo da solução alcalina (SA) consistiu em dissolver o NaOH no silicato de sódio com auxílio de um agitador magnético, para a obtenção do módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 1,7. A Tabela 15 apresenta a composição química final da solução alcalina.

Tabela 15 – Caracterização da solução alcalina após o preparo.

Materiais	Adição NaOH g/100g	Composição ajustada		
		% SiO_2	% Na_2O	% H_2O
SA – pastas	7,40	28,71	17,43	53,86
SA – argamassas	5,89	30,64	18,60	50,76

Fonte: da autora (2023).

As pastas álcali-ativadas foram preparadas em uma sala com temperatura de 25 ± 5 °C e umidade relativa (UR) de $70\pm 5\%$, o preparo consistiu em: misturar os sólidos nas proporções pré-determinadas por 60 segundos; homogeneizar os materiais sólidos manualmente com 90% da solução alcalina por 120 segundos; misturar o açúcar natural com 10% de solução alcalina até a homogeneização; adicionar o aditivo natural na pasta e homogeneizar por 60 segundos.

No estado fresco os ensaios de mini espalhamento e tempo de pega das pastas foram realizados à 25 ± 5 °C e $70\%\pm 5\text{UR}$. Para os ensaios do estado endurecido, corpos de prova de 2 por 4 cm (diâmetro x altura) foram moldados e curados numa caixa em temperatura ambiente (25 ± 5 °C e $70\%\text{UR}$) por 24 horas. Posteriormente as amostras foram retiradas dos moldes, recobertas por filme PVC, e deixadas em uma caixa hermética à 25 ± 5 °C e $70\%\pm 5\text{UR}$ até as idades de ensaio.

5.2.3 Mini espalhamento

O ensaio de mini espalhamento (WEDDING; KANTRO, 1980) tem o objetivo de avaliar a trabalhabilidade dos aglomerantes álcali-ativados imediatamente após a mistura e em até 120 minutos. O ensaio consistiu em: preencher o tronco-cônico sob uma placa de vidro, remover o molde e observar o aglomerante fluir sobre a placa; passados 10 segundos, medir as distâncias ortogonais com auxílio de um paquímetro; calcular as médias. Por fim, devolver o material ao béquer inicial, deixar o material em

repouso (selado), por períodos de 10, 30, 60, 90 e 120 minutos, ou até que o material perca a trabalhabilidade, e repetir o processo.

5.2.4 Tempo de pega

O ensaio de tempo de pega normatizado pela NM 16607 (ABNT, 2018) é usualmente adotado para aglomerante de cimento Portland. O ensaio consistiu em: preencher os moldes, remover o material que transbordou sem comprimir o aglomerante, deixar em repouso por 10 minutos e iniciar as medidas de penetração da agulha. O início de pega foi determinado pelo tempo transcorrido desde a mistura do reagente com o aglomerante, até a distância entre a placa base e a agulha seja 6 ± 2 mm, com exatidão de 5 minutos. Enquanto o tempo de pega foi o tempo transcorrido até que a agulha penetre menos de 0,5 mm, com aproximação de 15 minutos.

5.2.5 Calorimetria semi-adiabática

O calor da reação foi avaliado por meio da calorimetria semi-adiabática, a evolução da temperatura foi medida nas primeiras 24 horas. Um calorímetro semi-adiabático de 6 canais do laboratório ValoRes foi utilizado no ensaio, com fio termopar tipo K (SANTOS; ROCHA; CHERIAF, 2007). Foram misturadas 400 gramas da pasta, as amostras estavam inicialmente a 20 ± 1 °C. O cálculo do calor acumulado seguiu o procedimento descrito na tese de Andrade (2008) do grupo Valores.

A Tabela 16 apresenta o calor específico dos componentes utilizados no cálculo do calor acumulado. Os valores adotados para o resíduo de mineração calcinado foi o de uma argila, dado suas similaridades mineralógicas, e para o resíduo bruto (R2) os valores de carvão, devido à presença de material orgânico e volátil.

Tabela 16 – Dados de calor específico utilizados para o cálculo do calor acumulado.

Material	Valores (kJ/kgK)	Referência
Cimento Portland	0,840	Andrade (2008)
Solução Alcalina	2,931	Cameo Chemicals (2023)
Resíduo de Mineração calcinado	0,920	Tool Box (2023)
Resíduo de Mineração bruto	1,260	Tool Box (2023)
Anidrita - FGD	1,089	Schaefer (2013)
Água	4,188	Andrade (2008)

Fonte: elaborada pela autora (2023).

5.2.6 Resistência à compressão

Amostras de 2 por 4 cm (diâmetro x altura) foram preparadas para o ensaio de resistência à compressão realizado nas idades de 1, 7 e 28 dias. Foram moldadas 6 réplicas, por idade e por mistura, totalizando 540 corpos de prova. A presa Instron com célula de carga de 50 kN foi utilizada numa velocidade de carregamento de 7000 N/s.

5.2.7 Congelamento da reação

O método “*solvent-exchange*” (troca de solvente) foi adotado para o congelamento da reação alcalina. A técnica consistiu em: coletar fragmentos das amostras, triturar para partículas menores que 10 mm, imergir em álcool isopropílico em relação 1: 10 (fragmento para álcool em gramas), agitar a solução por 10 minutos, e manter os materiais imersos por 36 horas em um recipiente fechado. Então, remover o excesso de isopropanol, secar os fragmentos em estufa a 50 °C por 2 horas, e moer para partículas menores que 75 µm. Ao fim do processo separar as amostras para os ensaios de caracterização microestrutural.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 Caracterização química dos resíduos

O ensaio de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) foi realizado nos resíduos de mineração e nas duas fontes de cálcio, o cimento Portland e o FGD. O objetivo foi analisar a concentração dos metais presentes nos materiais. A técnica de Fluorescência de Raio X com auxílio de um espectrômetro EDX 7000 da Shimadzu foi adotada para determinar a composição química dos materiais.

5.3.2 Distribuição de partículas e área superficial específica

Os resíduos em pó seco com partículas menores que 75 µm foram dispersos à seco por agitação, e determinou-se a área específica superficial BLAINE conforme

NBR 16372 (ABNT, 2015). Adicionalmente, as amostras em pó dos resíduos foram degasadas à 150°C por 1 hora para o ensaio de Brunauer-Emmett-Teller (BET) realizado no Quantachrome TouchWin™.

A Distribuição de partículas foi determinada pelas técnicas de granulometria a Laser pelo equipamento S3500 da Microtrac as partículas foram previamente sonificadas para evitar aglomerações. Realizou-se também o ensaio de granulometria pelo espalhamento de luz em meio aquoso com o equipamento LUMiSizer®. Essa última técnica detecta partículas de tamanho menor do que as obtidas pela granulometria a laser e as amostras de pó sólidos são diluídos em água destilada na concentração de 0,1%.

5.3.3 Potencial Zeta - PZ

O Potencial Zeta dos resíduos utilizados nessa pesquisa foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer Nano series (Malvern). Uma solução de água destilada com concentração de 0,1% do resíduo foi preparada. O pH e o potencial Zeta foram medidos em três condições: (i) apenas em água destilada (pH in natura do resíduo), (ii) água destilada e NaOH (10M) (pH próximo de 12) e (iii) água destilada e solução alcalina (pH próximo a 12).

5.3.4 Dissolução alcalina

O efeito da adição de cálcio na dissolução inicial de silício e alumínio dos resíduos (CST, CS e CG) foi determinado por meio da técnica de dissolução alcalina. Os resíduos foram substituídos por teores de 0%, 10% e 20% de cimento Portland. O ensaio consistiu em: adicionar um grama do composto (resíduo e PC) em 25 g de NaOH (10M); misturar em misturador magnético por 10 e 60 minutos; filtrar a solução a vácuo com filtro qualitativo (8 µm); diluir em água destilada e deionizada, na relação 1: 50 (solução para água — ml/ml); acidificar (pH <2) com HNO₃; analisar a concentração (mg/l) do alumínio e do silício por meio da absorção atômica.

5.3.5 Difração de Raio X - DRX

Os resíduos de mineração, bem como as pastas álcali-ativadas na forma de pós seco com partículas menores que 75 μm , foram submetidos ao ensaio de caracterização mineralógica. O difratômetro X'Pert Pro com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) foi utilizado para o ensaio. O intervalo de 5° até 70° 2 θ e passo de 0,02° foram aplicados. O software GSAS II foi utilizado para procurar as fases mineralógicas usando o banco de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

5.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

As bandas de vibrações das ligações químicas dos precursores e das pastas álcali-ativadas foram observadas por meio da espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR). O equipamento JASCO FT/IR-420 foi utilizado, as amostras foram escaneadas 64 vezes no modo de transmissão indo de números de ondas de 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas pelo método de KBr utilizando a relação 1: 150 mg de material (pó seco < 75 μm) para KBr.

A deconvolução do espectro de FTIR foi calculada na faixa de número de onda entre 800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , utilizando o software Fityk®. O objetivo foi identificar as vibrações de C-O, S-O, e Si-O, nessa região. A função gaussiana e o algoritmo de interação Levenberg Marquardt foram aplicadas, os sinais foram ajustados com R² de 0,999.

5.3.7 Perda de massa ao fogo – P.F.

O ensaio de perda de massa ao fogo foi realizado em diferentes temperaturas, os materiais selecionados foram os resíduos de mineração e as pastas descritas na Tabela 17, o ensaio foi adaptado da NBR NM 18 (ABNT, 2012). O efeito térmico em ambiente oxidante nos materiais foi avaliado, e relacionado com as mudanças químicas e mineralógicas dos materiais.

O ensaio consistiu em: secar as amostras (pó seco < 75 μm) em estufa a 40 °C por 24 horas, pesar 1,000 \pm 0,001 g dos materiais em cadinho cerâmico. A Figura 25 demonstra o método de ensaio utilizando uma mufla, que foi: aquecer as amostras em 10 °C/min até as temperaturas desejadas e manter por 90 minutos, resfriar as

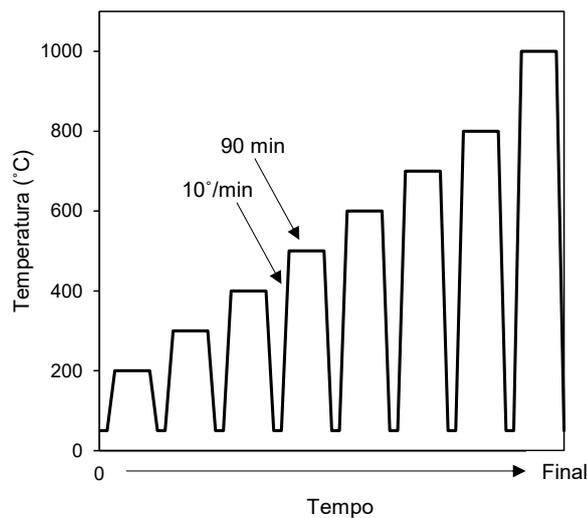
amostras até 50 °C, pesar, repetir o ciclo nas diferentes temperaturas desejadas. As temperaturas avaliadas foram: 50 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C. No final calculou-se a perda de massa pela média de três repetições por amostra.

Tabela 17 – Pastas selecionadas para o ensaio de perda de massa ao fogo.

N.	Materiais (g)				Razão Molar			
	CST	PC	CG	SA	Água	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃
100CST	100	-	-	70	16	3,50	0,75	3,11
0CG	95	5	-	70	16	3,53	0,79	3,11
25CG	95	5	25	70	16	3,57	0,66	4,15
95CG	-	5	95	70	16	3,80	1,06	4,16

Legenda: CST lama da bacia de decantação calcinada, PC cimento Portland, SA solução alcalina, CG resíduo grosseiro R2.
Fonte: da autora (2023).

Figura 25 – Esquema de elevação da temperatura do ensaio de P.F.



Fonte: da autora (2023).

5.3.8 Espectroscopia Mössbauer

Visando avaliar a influência dos íons de ferro na microestrutura das pastas álcali-ativadas foi utilizada a técnica espectroscopia Mössbauer. O ensaio foi executado nos precursores CST e CG, além de três pastas álcali-ativadas, variando-se a adição do CG as pastas foram 95CG, C25H5PC e H5PC (Tabela 17).

O ensaio foi realizado no espectrômetro Mössbauer do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que operou na geometria de transmissão, com aceleração constante para o transdutor de velocidade. A fonte utilizada foi a ⁵⁷Co

(Rh) com intensidade nominal inicial de 50 mCi. Foram utilizados aproximadamente 50 mg das amostras em pó, para maximizar o efeito Mössbauer, as medidas foram executadas em temperatura ambiente. A tese de Sarvezuk *et al.* (2011) fornece maiores detalhes do equipamento e da técnica de ensaio utilizada. As amostras estavam na forma de pó seco com partículas menores que 75 µm.

5.3.9 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A análise de microscopia eletrônica por varredura foi realizada em microscópio JEOL JSM-6390LV operando a 15 kV. Fragmentos das amostras (com partículas entre 2 mm e 4 mm) foram colados em filme de carbono e recobertas por uma fina camada de ouro. A análise de energia dispersiva de Raios-X (EDS) e mapa elemental das amostras foram realizadas.

5.4 ESTUDOS DAS ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS

5.4.1 Dosagem das argamassas

Foram selecionadas algumas composições das pastas para o desenvolvimento de argamassas álcali-ativadas, limitou-se o teor de solução alcalina em 70% do aglomerante (PC e CST). A Tabela 18 apresenta a dosagem das argamassas estudadas, foram escolhidos nove traços de materiais álcali-ativados e uma referência de cimento Portland.

Tabela 18 – Dosagens das argamassas estudadas e sua nomenclatura.

Nomenclatura	Composição								
	CST (g)	PC (g)	CG (g)	FGD (g)	SA (g)	Água (g)	AN (g)	Areia (g)	a/s
1 G0PC	100	-	-	-	70	34	-	300	0,52
2 H5PC	95	5	-	-	70	34	-	300	0,52
3 H10PC	90	10	-	-	70	34	-	300	0,52
4 NH5PC	95	5	-	-	70	34	1	300	0,52
5 FH5PC	95	5	-	1	70	34	-	300	0,52
6 C10H5PC	95	5	10	-	70	34	-	300	0,51
7 C25H5PC	95	5	25	-	70	34	-	300	0,49
8 H5FGD	95	5	-	5	70	34	-	300	0,52
9 100PC	-	100	-	-	-	52	-	300	0,52

Legenda: G argamassa sem adição de cimento Portland, H argamassas híbridas com adição de cálcio, PC cimento Portland, NA aditivo natural, F/FGD gesso de dessulfurização, C resíduo R2, a/s relação água para sólido, SA solução alcalina.

Fonte: da autora (2023).

A relação água para aglomerante foi de 0,52 e a relação aglomerante (CST e PC) para areia de 1: 3 em massa. A substituição da CST (lama calcinada) pelo cimento Portland (PC) foi de 0%, 5% e 10%. Na argamassa híbrida com 5% de PC foi adicionado 10 % e 25% de CG, com o objetivo de avaliar a influência desse resíduo nas propriedades das argamassas. E, foi verificado a influência da adição de 1% de aditivo natural ou FGD nas propriedades do estado fresco das argamassas híbridas com 5% de PC.

5.4.2 Preparo das argamassas

As argamassas foram produzidas com auxílio de um misturador mecânico, o processo consistiu em: homogeneizar os sólidos nas proporções determinadas por 60 segundos; adicionar a solução alcalina no recipiente e misturar o material por 30 segundos; adicionar a areia natural por mais 30 segundos; homogeneizar a argamassa por 60 segundos; descansar o material por 90 segundos; misturar a argamassa por mais 60 segundos.

O aditivo natural foi adicionado em 10% da solução alcalina, e então adicionado antes da areia. As argamassas foram preparadas em sala à 25 ± 5 °C com UR de $70\pm 5\%$, após a mistura foram executados ensaios no estado fresco e a moldagem dos corpos de prova. No estado fresco foram realizados os ensaios de índice de consistência conforme requisitos da norma NBR 13276 (ABNT, 2016), teor de ar incorporado e massa específica conforme NBR 13278 (ABNT, 2005).

Corpos de prova de diferentes dimensões foram moldados para os ensaios no estado endurecido, sendo cilíndricos de 50 × 100 mm (diâmetro x altura) para os ensaios de velocidade de pulso ultrassônico, absorção de água capilar e absorção de água. Moldes prismáticos de 40 × 40 × 160 mm para o ensaio de caracterização mecânica e de durabilidade, e de 25 × 25 × 285 mm para o ensaio de retração por secagem. Os moldes preenchidos foram curados por 24 horas nas mesmas condições ambientais que a mistura, e posteriormente, retiradas as amostras dos moldes, e deixadas curando em caixa à 25 ± 5 °C com UR de $70\pm 5\%$.

Considerando as réplicas para cada mistura foram moldados cerca de 30 corpos de prova cilíndricos, 180 corpos de prova para ensaios mecânicos e de durabilidade, e 30 corpos de prova prismáticos para o ensaio de retração por secagem.

5.4.3 Resistência mecânica

Os ensaios de resistência à tração na flexão e de resistência à compressão foram realizados conforme as recomendações da norma NBR 13279 (ABNT, 2005). A prensa Solo Test com duas velocidades de cargas de 50 ± 5 N/s e 500 ± 50 N/s foi utilizada para os ensaios de tração e compressão, respectivamente. A resistência à tração foi calculada pela média de três réplicas, e a resistência à compressão pela média de 6 réplicas, o ensaio foi realizado nas idades de 3, 7 e 28 dias. A estatística ANOVA foi realizada para os resultados de resistência mecânica com p-valor de 0,05.

5.4.4 Velocidade de pulso ultrassônico – VPU

As velocidades de pulso ultrassônico foram medidas adaptando a norma NBR 15630 (ABNT, 2008), o ensaio foi realizado em amostras cilíndricas (5×10 cm) de argamassas, nas idades 3, 7, 14, 21 e 28 dias. O princípio do teste consiste na propagação de ondas ultrassônicas pela matriz porosa, quanto maior a velocidade, mais densa é a matriz, indicando maior resistência mecânica e formação de microestrutura.

O equipamento Pundit Lab® (modelo 6,0) com transdutor de 200kHz de frequência foi utilizado para as medidas. As faces opostas dos corpos de prova foram desgastadas com lixa, e a medição ocorreu com a colocação de um gel na interface transdutor/corpo de prova. Foram medidas 16 leituras por corpo de prova em cada idade, e a média dessas leituras foi utilizada como a velocidade de onda, totalizando cerca 2400 dados coletados nesse ensaio.

O módulo de elasticidade dinâmico foi calculado por meio das velocidades de pulso ultrassônicos conforme demonstra a Equação (2). Onde v é a velocidade (km/s), μ razão de Poisson (0,2) e ρ é a densidade da amostra (kg/m^3) calculada pela razão entre a massa e o volume do corpo de prova.

$$E_d = v^2 \cdot \rho \cdot [(1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)] / (1 - \mu) \quad (2)$$

5.4.5 Coeficiente de absorção capilar - Sorptividade

O ensaio de absorção de água por capilaridade seguiu o protocolo do grupo Valores (SANTOS; ROCHA; CHERIAF, 2007). Na idade de 28 dias as amostras cilíndricas (5 × 10 cm) de argamassas foram secas em estufa a 50 °C por 72 horas, para remoção da umidade residual. O ensaio de absorção capilar consistiu em posicionar a superfície inferior do corpo de prova numa base ligada a um tubo Mariotte. Então em diferentes períodos (dos minutos iniciais até 24 horas) a variação da altura da água destilada no tubo Mariotte foi medida, que estava relacionada com a absorção de água capilar.

A sorptividade das argamassas foi calculada conforme Equação (3), onde V_t é o volume total absorvido (m^3), A é a área do corpo de prova em contato com a base (m^2), S é a sorptividade ($m \cdot s^{-1/2}$) e t é o tempo (h). A sorptividade em água destilada foi calculada pela média de três amostras por mistura.

$$V_t/A = S \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

O ângulo de contato aparente das argamassas foi estimado por meio do ensaio de absorção capilar com álcool etílico 99%. O ângulo de molhamento do álcool é zero em função do menisco capilar, resultando em molhamento completo. A Equação (4) demonstra o cálculo, onde α é o ângulo de contato aparente ($^\circ$), μ viscosidade dinâmica (Pa/s), σ_a/a_l tensão superficial (N/m) (água-ar e álcool-ar), a é água destilada e a_l álcool etílico.

$$\cos\theta = (S_a/S_{a_l})^2 \cdot [(\mu_a \cdot \sigma_a) / (\mu_{a_l} \cdot \sigma_a)] \quad (4)$$

Após o ensaio de absorção capilar, as amostras foram secas em estufa à 50 °C por 72 horas, para o ensaio de absorção de água (porosidade aberta) conforme NBR 9778 (ABNT, 2005), os resultados são as médias de três amostras por mistura.

5.4.6 Retração por secagem

A retração por secagem das argamassas foi medida conforme as recomendações da NBR 15261 (ABNT, 2005) nas idades de 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 e 60 dias após a mistura. As amostras com um dia foram medidas e pesadas, esses

parâmetros foram usados como referência inicial. As amostras foram colocadas em uma câmara à 23 ± 3 °C e $50\pm 5\%$ UR. A retração por secagem e a variação de massa foram calculadas por meio da média de três amostras por mistura.

5.4.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio - PIM

Fragmentos das argamassas aos 28 dias com aproximadamente 0,280 g foram selecionados para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). O equipamento AutoPore IV 9500 V1.09 foi utilizado para medir a distribuição dos poros de 0,1 a 50 μm , com pressão máxima de 413 MPa.

5.4.8 Ensaio de durabilidade

Dois testes de durabilidade foram realizados, os ensaios foram adaptações de Slaty *et al.* (2015), Hoy *et al.* (2017) e Arslan *et al.* (2019). O primeiro ensaio foi de ciclos de secagem e molhagem (s/m), o ensaio consistiu em: secar os corpos de prova a 50 °C por 24 horas, imergir em água destilada por 24 horas, pesar as amostras após a imersão em água, repetir o ciclo 5 vezes, trocando a água em cada ciclo. O ensaio de resistência à compressão foi realizado no primeiro ciclo e no quinto ciclo.

O segundo teste consistiu em imersão constante das amostras em água destilada desde os 3 dias. Nos períodos de 1, 7, 14, 21 e 25 dias após a imersão foi trocado o líquido. Quando as amostras completaram 28 dias foram submetidas ao ensaio de resistência mecânica.

As soluções de imersão das amostras de todos os testes tinham relação amostra: água de 1: 4 (em volume). O pH e a condutividade elétrica das soluções extraídas foram medidas no equipamento AZ EB *water quality* 86505. O índice de resistência mecânica foi calculado após os testes de durabilidade, conforme demonstra a Equação (5), onde I_c corresponde ao índice de resistência (MPa/MPa), c à resistência à compressão, d para as resistências após os testes de durabilidade (MPa) e r resistência das argamassas curadas normalmente até a idade de 28 dias (MPa).

$$I_c = f_{c(d)}/f_{c(r)} \quad (5)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em seis principais tópicos conforme os resultados obtidos nas diferentes etapas da pesquisa. Sendo: (i, ii) caracterizações física, química e mineralógica dos resíduos; (iii) determinação da dosagem ideal dos materiais álcali-ativados, com adição de fontes de cálcio para endurecimento em temperatura ambiente, e a análise da adição de resíduo CG sem tratamento térmico nas propriedades dos materiais álcali-ativados; (iv) análise microestrutural das pastas desenvolvidas; (v) avaliação do efeito do ferro; e por fim (vi) caracterização de argamassas álcali-ativadas com resíduos de mineração de carvão.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LAMA DA BACIA DE DECANTAÇÃO – CS/CST

6.1.1 Análise química – CS/CST

A Tabela 19 apresenta os teores dos principais óxidos que compõe a lama da bacia de decantação, antes (CS) e após a calcinação (CST). As partículas de CS apresentam elevado teor de óxidos de alumínio e silício, totalizando cerca de 70% do material, após a calcinação esse valor aumenta para cerca de 86%. Essas composições indicam teores significativos de minerais aluminossilicatos (caulinita e moscovita) e de silicatos (quartzo) no resíduo. A combustão dos materiais voláteis (carbono e material orgânico), durante a calcinação, tende a potencializar o teor de óxidos de silício e alumínio no resíduo tratado, cerca de 23% da massa inicial da CS é material volátil.

Tabela 19 – Composição físico-química da lama da bacia de decantação antes e após tratamento (CS e CST).

Material	Composição de óxidos (%)						P.F.	B.E.T.	ρ
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃				
CS	46,9	22,6	0,6	2,2	2,3	22,8	1667	2,36	
CST	58,2	28,2	1,2	3,1	2,6	3,3	901	3,00	

Legenda: P.F. perda ao fogo em 1000°C, B.E.T. área específica superficial em m²/kg, ρ massa específica obtida pelo método do picnômetro g/cm³.

Fonte: da autora (2023).

A lama também apresenta teores de óxido de ferro e enxofre, isso se deve as características do solo de onde o carvão bruto é extraído, sugerindo a presença de minerais de ferro, como, por exemplo, a pirita. As características químicas da lama

são similares às da lama utilizada no trabalho de dissertação, porém de outro lote de extração de carvão mineral (FRASSON, 2017). A composição química da lama de decantação calcinada é muito similar aos resíduos de carvão utilizados como aluminossilicatos para produção de materiais ativados alcalinamente encontrados na literatura (CHENG *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018).

A Tabela 20 apresenta os resultados da análise química por meio do plasma controlado pelo fluxo de gás argônio (ICP-OES). A lama sem calcinação (CS) apresenta elevado teor de carbono orgânico total, cerca de 7 g/kg, que após a calcinação é reduzido para 1 g/kg. A concentração de enxofre durante o processo de queima é reduzida após a calcinação, sugerindo a liberação de óxidos de enxofre durante o processo.

Tabela 20 – Concentração elementar na lama de bacia de decantação antes e após tratamento (CS e CST).

Material	Concentração de metais (mg/kg)								
	Si	Al	Ca	Fe	Ba	Zn	S	Sulfato	C
CS	14	123	193	632	5	5	140	615	6907
CST	14	1356	141	302	5	3	49	75	912

Legenda: C – carbono orgânico total e S – enxofre total.
Fonte: da autora (2023).

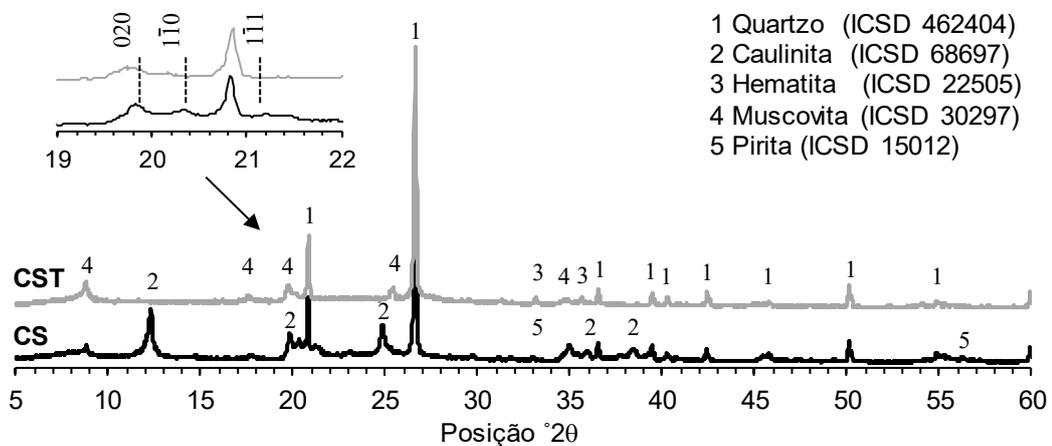
6.1.2 Análise mineralógica – CS/CST

A Figura 26 apresenta o difratograma de raio X para as amostras das lamas da bacia de decantação antes e após a calcinação. O resíduo é um material heterogêneo composto de argilominerais e silicatos. A lama bruta sem calcinação (CS) apresenta reflexões intensas características da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) em posições 2θ de $12,32^\circ$, $19,79^\circ$, $20,35^\circ$ e $21,19^\circ$, e também reflexões de moscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) principalmente em $20,68^\circ$. Essas duas fases minerais estão associadas com os principais argilominerais e aluminossilicatos encontrados nos resíduos, assim como observado na literatura (FRÍAS *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2016).

A lama calcinada (CST) apresenta reflexões características da moscovita, e do quartzo (SiO_2) no difratograma de raio X, semelhante a lama sem calcinação, evidenciando que essas fases não foram transformadas termicamente. No entanto, não são observadas reflexões de caulinita, sugerindo sua transformação térmica para uma fase metaestável, assim como também evidenciados por outros autores (CAO *et al.*, 2016; FRÍAS *et al.*, 2012).

Reflexões de hematita (Fe_2O_3) em posição 2θ de $33,16^\circ$ são notadas no difratograma de raio X para a CST. Portanto, pela análise de DRX e ICP se infere que a lama sem calcinação apresenta alguma fase de ferro, que não foi identificada nas reflexões do difratograma, mas que após a calcinação se transforma para o óxido de ferro (hematita). A pirita (FeS_2) pode ser o mineral presente em menor quantidade nesse resíduo, e sua calcinação provoca a queima do enxofre e a oxidação do ferro, similar ao observado por Zhang *et al.* (2014).

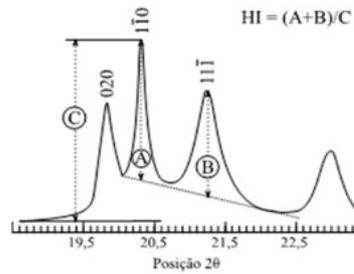
Figura 26 – Difratograma de raio X da lama de beneficiamento do carvão mineral antes e após tratamento (CS e CST).



Fonte: da autora (2023).

O índice de Hinckley (HI) foi calculado para a fase caulinita presente na lama de decantação, esse índice fornece o grau de desordem estrutural da caulinita. Chmielová e Weiss (2002) demonstraram o cálculo em seu trabalho, os parâmetros estão apresentados na Figura 27. O HI é calculado a partir do peso dos picos nas reflexões entre as posições 2θ de 19° e 24° associadas com as intensidades de (020), $(1\bar{1}0)$ e $(11\bar{1})$ da caulinita, que estão destacadas no difratograma. A lama não calcinada (CS) apresenta HI de 0,85 e indica caulinita com grau intermediário de desordem estrutural, conforme classificação de Chmielová e Weiss (2002). A lama calcinada (CST) apresenta HI nulo, não foram observados picos de caulinita, sugerindo formação de aluminossilicato de alta desordem estrutural após a calcinação. Comparativamente esses resultados são também encontrados na literatura para resíduos de mineração de carvão, com índice HI de 1,3 para a caulinita, indicando elevada ordem estrutural dessa fase (HAO *et al.*, 2022).

Figura 27 – Parâmetros para o cálculo do índice de Hinckley.



Fonte: da autora (2023).

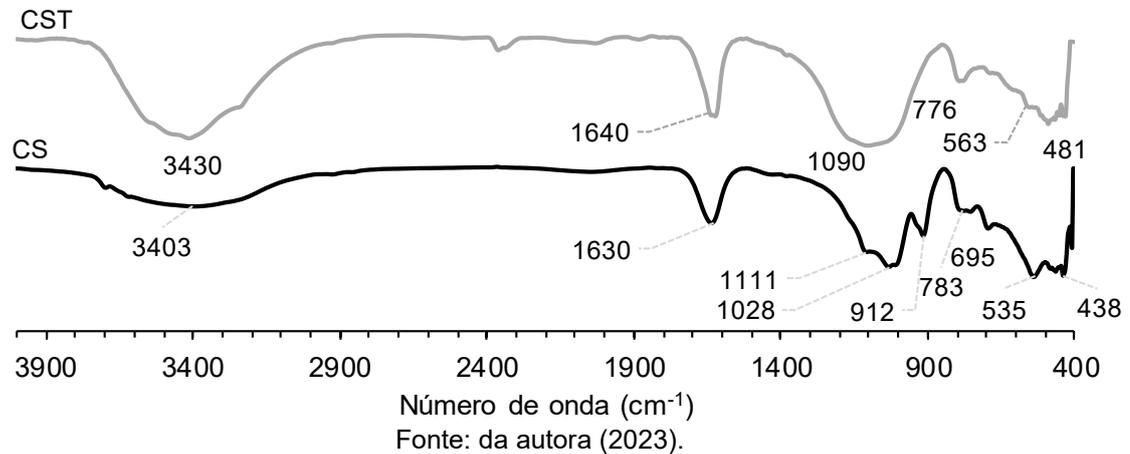
6.1.3 Análise de FTIR – CS/CST

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR para a lama antes e após a calcinação. Bandas de vibrações relacionadas à caulinita no resíduo bruto (CS) são identificadas, confirmando as observações do difratograma de raio X, são elas: bandas entre 3697 cm^{-1} e 3614 cm^{-1} associadas às vibrações de estiramento assimétricas do O-H externo (água estrutural) e interno (água interna) respectivamente (LI *et al.*, 2021); banda em 912 cm^{-1} relativa à vibração de dobramento da ligação Al-OH; e bandas em 535 cm^{-1} e 438 cm^{-1} associadas as ligações de Si-O-Al e Si-O, respectivamente (FRÍAS *et al.*, 2012). O resíduo bruto apresenta banda larga centrada em 3403 cm^{-1} indicando a presença de água não estrutural (CAO *et al.*, 2016). A presença de sulfatos pode ser notada pelas bandas de vibração de pequena intensidade em 695 cm^{-1} e 1111 cm^{-1} relacionadas com as ligações de S-O (CALDEIRA *et al.*, 2003).

Observa-se que a calcinação da lama de decantação modifica o espectro de FTIR, no qual as bandas de sulfato perdem intensidade, indicando a possível liberação do enxofre em forma de óxido durante a calcinação. Em relação à transformação térmica da caulinita, nota-se formação de banda larga centrada em 3430 cm^{-1} associada ao estiramento do O-H (água não estrutural) (LI *et al.*, 2021). A banda de Al-OH desaparece devido à eliminação das hidroxilas do argilomineral (CAO *et al.*, 2016). Há formação de uma banda larga centrada em 1090 cm^{-1} associada a Si-O, indicando a formação de sílica amorfa (TIRONI *et al.*, 2012). Todas essas observações demonstram a transformação da caulinita em uma fase mais amorfa, o que a torna mais reativa em meio alcalino, e potencializa esse material para ser utilizado como principal aluminossilicato em materiais álcali-ativados. Apesar de não ser identificadas fases de sulfato pela técnica de difração de raio X, as análises de ICP

e de FTIR indicam a presença de minerais com maior intensidade nas lamas antes da calcinação.

Figura 28 – Espectro de FTIR para a lama de beneficiamento do carvão mineral.



6.1.4 Análise de perda de massa ao fogo – CS/CST

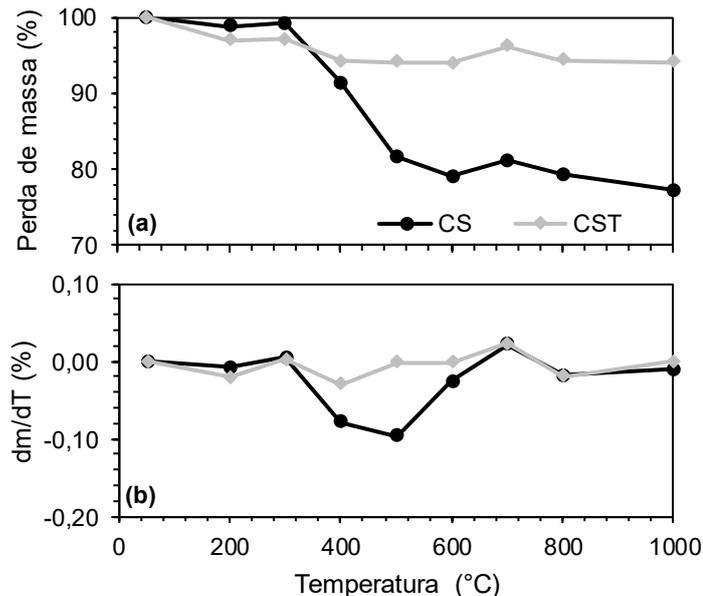
A Figura 29 apresenta a perda de massa ao fogo acumulada e a variação de massa nas temperaturas analisadas. A lama bruta (CS) perde cerca de 22% da massa total, enquanto o material calcinado (CST) só 6%. A variação da perda de massa fornece informações relevantes para avaliar as principais faixas de perda de massa, são identificadas quatro faixas de perda de massa.

A primeira perda de massa ocorre entre 50 °C e 200 °C associada com a perda de água livre. A segunda faixa de perda de massa, entre 200 °C e 400 °C, nota-se que até os 300 °C há incremento de massa, cerca de 0,5% e 0,2% para CS e CST, indicando a absorção química do oxigênio nas moléculas de carbono ($C+O_2 = CO_2$) (ZHOU *et al.*, 2012). Quanto maior o teor de carbono no resíduo, maior é o ganho de massa, já que o oxigênio tende a se ligar ao carbono (ZHANG *et al.*, 2015). Contudo, os materiais perdem 10% e 0,2% para CS e CST, respectivamente na faixa de temperatura entre 300 C e 400 °C, indicando a perda de materiais voláteis, carbono, enxofre e material orgânico (ZHANG *et al.*, 2015).

Em temperaturas acima de 400 °C há as faixas de transformação do argilomineral (ZHANG *et al.*, 2015), a lama bruta (CS) tem perda de massa de 3%, indicando a desidroxilação da caulinita (entre 400 °C e 800 °C). Já a lama calcinada (CST) não apresenta perda de massa nessa faixa, confirmando as análises de DRX e

FTIR, no qual a caulinita foi termicamente transformada. Essas transformações térmicas do resíduo de carvão mineral também são evidenciadas, por meio de outras técnicas de caracterização, nos trabalhos de Cao *et al.* (2016), Zhang *et al.* (2015) e Zhou *et al.* (2012).

Figura 29 – Perda de massa ao fogo da lama da bacia de decantação, (a) perda de massa acumulada, (b) variação da perda de massa.



Fonte: da autora (2023).

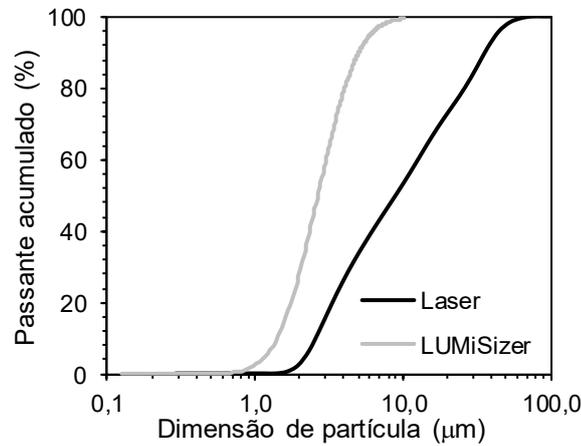
6.1.5 Análise granulométrica – CST

A análise da distribuição granulométrica foi realizada por meio de duas técnicas, a difração a laser com detecção entre 1 μm até 100 μm , e a LUMiSizer de limite de detecção de 100 nm até 100 μm . A Figura 30 apresenta as distribuições dos tamanhos de partículas da lama calcinada (CST). As dimensões médias das partículas variam conforme a técnica utilizada, pela difração a laser o D_{50} é de 9 μm e cerca de 90% das partículas são inferiores a 36 μm . Enquanto pela técnica de LUMiSizer o D_{50} foi de aproximadamente 3 μm com 90% das partículas menores que 6 μm . O tamanho de partículas obtidos pela técnica de difração a laser é similar ao observado na literatura (CHENG *et al.*, 2018).

Observa-se ainda que as partículas da lama calcinada são finas com dimensões mínimas detectadas de 700 nm e superfície específica (B.E.T) de 901 m^2/kg . O processo de moagem tende a incrementar a reatividade do resíduo por desentrelaçar minerais como a caulinita do carbono, além de quebrar as ligações

superficiais dos tetraedros de sílica polimerizada presentes no argilomineral (caulinita) (CAO *et al.*, 2016).

Figura 30 – Distribuição granulométrica da CST.



Fonte: da autora (2023).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO CIRCUITO GRANULAR – R2 (CG)

6.2.1 Análise química – CG

O material R2, denominado nessa pesquisa como CG, é proveniente do processo de materiais granulares (maiores que 75 μm) do beneficiamento do carvão mineral, que inerentemente tende a apresentar partículas maiores, maior heterogeneidade mineral e química do que a lama (CS). O CG é composto principalmente de óxidos de alumínio e silício, totalizando cerca de 68% dos óxidos totais, como mostra a Tabela 21. E, também, maiores teores de enxofre e ferro são observados para esse resíduo do que para a CS e CST, indicando teores de sulfatos e/ou sulfetos de ferro no resíduo. Essas observações são características dos resíduos provenientes da região sul de Santa Catarina (CUTRONEO *et al.*, 2014).

Tabela 21 – Composição química do resíduo CG.

Material	Composição de óxidos (%)					P.F.	B.E.T.	ρ
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃			
CG	47,1	21,0	0,2	4,2	5,5	19,4	427	2,30

Legenda: P.F. perda ao fogo em 1000°C, B.E.T. área específica superficial m²/kg, ρ é a massa específica método picnômetro g/cm³.

Fonte: da autora (2023).

A Tabela 22 apresenta a concentração de metais no resíduo CG, há maior concentração de ferro, enxofre e sulfatos do que a lama da bacia de decantação,

sugerindo maior presença de minerais de ferro. E o teor de carbono é de 8 g/kg, valor inferior à da lama sem calcinação.

Tabela 22 – Concentração elementar do resíduo CG.

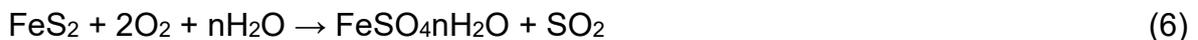
Material	Concentração de metais (mg/l)								
	Si	Al	Ca	Fe	Ba	Zn	S	Sulfato	C
CG	15	344	82	2065	7	34	237	130	8132

Legenda: C 0 carbono orgânico total e S – enxofre total
Fonte: da autora (2023).

6.2.2 Análise mineralógica – CG

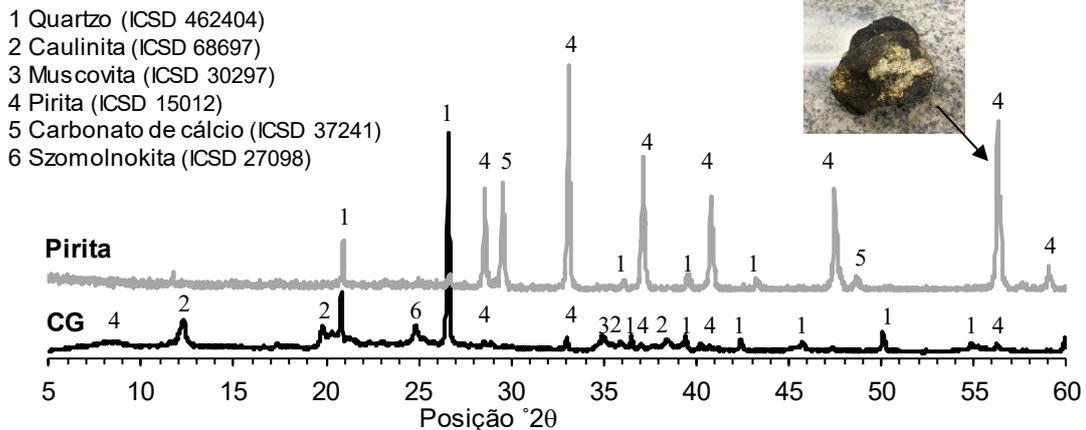
A Figura 31 apresenta o difratograma de raio X para o resíduo CG, que por ser proveniente de um processo de mineração apresenta composição heterogênea. São observadas reflexões características da caulinita em posição 2θ de $12,40^\circ$ e $19,88^\circ$, além de moscovita em $20,68^\circ$, assim como observado para a lama bruta. O resíduo CG apresenta reflexões de dois minerais de ferro, a pirita (FeS_2) e a szomolnokita ($\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})$).

A reflexão característica da pirita é observada na posição 2θ de $33,05^\circ$, esse mineral é inerente aos resíduos de carvão mineral extraídos no Brasil (CUTRUNEO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2010). Os resíduos com pirita podem levar a problemas ambientais sérios, como a drenagem ácida de minas, se não tratados e armazenados de maneira correta. A presença do sulfato ferroso hidratado se dá pela oxidação da pirita, já que a szomolnokita é um produto primário desse fenômeno (CUTRUNEO *et al.*, 2014), a Equação 6 mostra as reações.



Calculou-se o índice Hinckley de cristalinidade assim como foi calculado para a lama, o HI do CG foi de 1,0, indicando que a caulinita presente no CG tem maior grau de ordem estrutural do que na lama. Indicando resíduo de menor reatividade em meio alcalino. O valor de HI para o CG é próximo do valor encontrado na literatura (HAO *et al.*, 2022) para os resíduos de beneficiamento do carvão mineral.

Figura 31 – Difratoograma de Raio X para o resíduo CG.



Fonte: da autora (2023).

Uma amostra de pirita pura extraída da mesma região que os resíduos utilizados nessa pesquisa foi analisada, a pirita foi preparada de maneira a evitar a oxidação e umidade. O mineral foi moído em almofariz e separado para partículas menores que 75 μm . A amostra de pirita analisada apresenta coloração dourada principalmente no interior da amostra, recoberta por poeira de carbono.

Sabe-se que a estrutura da pirita consiste em quatro moléculas de FeS_2 associadas em cada célula unitária. Onde o ferro de coordenação-6 ocupa o centro e os vértices das faces, enquanto o enxofre tem coordenação-4 (MINDAT, 2023a). O difratograma de raio X da pirita apresenta reflexões características com maior intensidade em posições 2θ de $28,57^\circ$ (111), $33,10^\circ$ (200), $37,12^\circ$ (210), $40,80^\circ$ (211), $47,47^\circ$ (220) e $61,70^\circ$ (320).

6.2.3 Espectroscopia de FTIR – CG

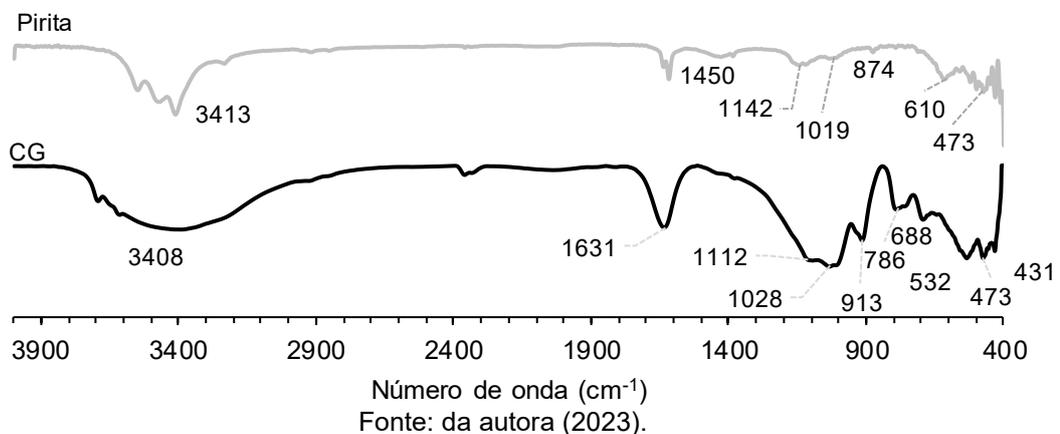
A Figura 32 apresenta o espectro de FTIR para o resíduo CG, três bandas principais associadas as hidroxilas e silicatos são identificadas. Vibrações em bandas características da caulinita são observadas em 3695 cm^{-1} e 3613 cm^{-1} (estiramento assimétrico de O-H), associadas a água estrutural e interna, respectivamente (LI *et al.*, 2021). Adicionalmente, as bandas em 913 m^{-1} (vibração de Al-OH) e em 532 cm^{-1} e 431 cm^{-1} bandas de vibrações de Si-O-Al e Si-O, respectivamente.

Foram identificadas vibrações de S-O (sulfatos) em 690 cm^{-1} e 1112 cm^{-1} , e em 415 cm^{-1} associadas aos grupos de ligação S-S nas estruturas da pirita (CALDEIRA *et al.*, 2003). As observações do espectro de FTIR para o CG, são muito

similares às da lama não calcinada, e indicam similaridade entre os resíduos, embora haja maior teor de sulfetos no CG.

Na amostra de pirita são observadas vibrações de menor intensidade entre 800 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} em relação ao resíduo CG, indicando menor presença de silicatos, como evidenciado pela difração de raio X. A intensidade da banda de carbonatos é maior do que para a lama. Bandas de maior intensidade, relacionadas aos sulfatos (S-O) são observadas em 1142 cm^{-1} e 1019 cm^{-1} , indicando a presença de szomolnokita (CHUKANOV, 2014).

Figura 32 – Espectrograma de FTIR para o CG e a pirita.



6.2.4 Perda de massa ao fogo – CG

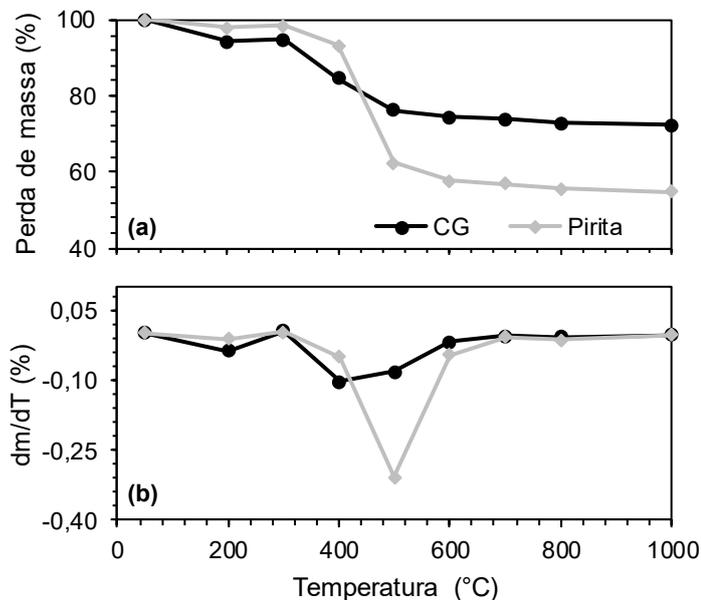
Os resultados da perda de massa ao fogo do resíduo CG e da pirita pura estão apresentados na Figura 33. A pirita pura tem perda de massa superior aos resíduos de mineração, cerca de 45%, enquanto o CG apresenta perda de massa de 27%. A maior perda de massa na pirita ocorre entre $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ associada principalmente com a decomposição térmica da mineral pirita (FeS_2) e a liberação de SO_x (ZHANG *et al.*, 2014). Na amostra de pirita pura não são observadas perda de massa significativas em outras faixas de temperatura.

As faixas de perda de massa para o resíduo CG são iguais às da lama da bacia de decantação (CS), entre $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorrem a queima de voláteis e a transformação da mineral pirita, nessa faixa o CG perde de cerca de 11%. A transformação térmica da pirita durante a queima é apresentada pelas Equações de 7 a 9, onde suas complexas reações químicas podem formar óxidos de ferro (hematita), sulfato férrico/ferroso, além de liberar consideráveis teores de gases de

enxofre. Em resíduos de mineração a transformação da pirita ocorre em temperaturas inferiores do que em pirita pura. Já que o sulfeto de ferro presente nos resíduos está localizado entre as camadas de argilominerais e carbono, e durante a queima favorece a elevação da temperatura localizada acelerando a combustão de sulfeto de ferro (ZHANG *et al.*, 2014).



Figura 33 – Perda de massa ao fogo do CG e da pirita, (a) perda de massa acumulada, (b) variação da perda de massa.

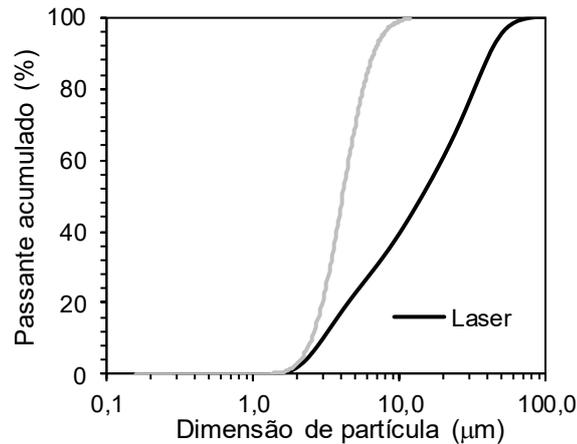


Fonte: da autora (2023).

6.2.5 Distribuição granulométrica – CG

A Figura 34 apresenta a distribuição granulométrica do resíduo CG, obtida por meio de duas técnicas, a granulometria a laser e LUMiSizer. As curvas granulométricas são homogêneas e similares aos resíduos de mineração de carvão utilizados como precursores em materiais álcali-ativados (CHENG *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019). O diâmetro médio das partículas obtido pela difração a laser é de 14 µm e cerca de 90% das partículas tem tamanhos inferiores a 42 µm.

Figura 34 – Distribuição granulométrica do resíduo CG.



Fonte: da autora (2023).

A análise da granulometria por LUMiSizer mostra que as partículas apresentam diâmetro médio de 4 µm e cerca de 90% são menores que 6 µm. A superfície específica do CG obtida pelo B.E.T é de 427 m²/kg, esse resíduo apresenta partículas maiores e menos finas que a lama da bacia de decantação (CS e CST).

Essas diferentes características granulométricas observadas para os dois resíduos CG e CST podem ser resultado da composição mineralógica. Já que ainda que o CG tenha sido submetido a um intervalo maior de moagem e maior carga de bolas, as partículas médias são superiores em dimensão do que as partículas do CST. Como observado pelas análises microestruturais, o resíduo CG tende a ter maiores teores de quartzo e pirita, enquanto as partículas de lama apresentam maior presença de caulinita. Sabe-se que as durezas desses minerais diferem, cerca de 6-7 Mohs para pirita e quartzo (MINDAT, 2023a, 2023b) e de 2 Mohs para a caulinita (MINDAT, 2023c). A maior dureza do quartzo e do sulfeto implicam em maior dificuldade de reduzir o tamanho das partículas do resíduo CG em relação à lama.

6.2.6 Dissolução alcalina dos resíduos

A Tabela 23 apresenta os resultados do teste de dissolução alcalina para os resíduos de mineração, o teste foi adaptado de Panagiotopoulou *et al.* (2006) e Sagoe-Crentsil e Weng (2007). Nesse trabalho, variou-se a substituição do CG e CST pelo cimento Portland, o ensaio foi realizado em dois intervalos de mistura em 10 e 60 minutos. A reação inicial dos álcali-ativados consiste na dissolução dos íons de silício e alumínio, levando a formação das espécies de silicatos e aluminatos, que se

hidrolisam para formar os monômeros (SAGOE-CRENTSIL; WENG, 2006). Portanto, potencializar a reatividade dos precursores favorece a dissolução, em meio alcalino, dos íons de silício e alumínio, principais formadores da rede estrutural.

Tabela 23 – Concentração de silício e alumínio dissolvidos após o ataque alcalino (mg/l)

Resíduo	% PC	Si		Al		Si/Al	
		10 min	60 min	10 min	60 min	10 min	60 min
CS	0	53,2	117,4	53,2	87,4	1,0	1,3
	10	95,7	148,1	62,0	80,4	1,5	1,8
	20	145,9	214,3	70,6	88,1	2,1	2,4
CST	0	128,4	210,2	-	205,0	-	1,0
	10	218,9	230,5	65,7	177,6	3,3	1,3
	20	186,2	362,8	73,5	192,8	2,5	1,9
CG	0	57,1	136,5	54,2	70,0	1,0	1,9
	10	78,8	161,4	53,7	70,3	1,5	2,3
	20	232,7	294,3	55,0	78,9	4,2	3,7

Fonte: da autora (2023).

A lama calcinada (CST) apresenta maior dissolução de silício e alumínio do que a não calcinada, com valores de cerca de 140% e 80% maiores, respectivamente. Esse comportamento foi também observado por Li *et al.* (2006) em resíduos de mineração de carvão calcinados em várias temperaturas. A maior liberação dos íons de Si e Al para a lama calcinada evidencia sua maior reatividade em meio alcalino, já que é um material composto principalmente por caulinita. As ações térmicas sofridas pelo argilomineral tendem a transformá-lo em uma fase metaestável (metacaulinita), em que as estruturas cristalinas armazenarão mais energia, e o Al^{3+} tende a mudar de coordenação octaédrica para tetraédrica de maior reatividade (PANAGIOTOPOULOU *et al.*, 2006).

A adição do cimento Portland (PC) incrementa a dissolução dos íons de silício em todos os resíduos, exceto para 20% de adição de PC na CST em 10 minutos de reação. Esse comportamento pode ser explicado por dois fatores: primeiro o próprio silício presente no cimento Portland que se dissolve das partículas, e segundo pelo incremento do calor durante a reação devido à hidratação das partículas do PC (C_3S e C_4AF). Há incremento na dissolução do alumínio com a adição do PC no CST e CS, principalmente nos 10 minutos iniciais de reação.

6.2.7 Potencial Zeta das matérias primas

Os resultados do ensaio de determinação do Potencial Zeta (PZ) nas partículas dos resíduos, lama calcinada (CST) e CG, e nas duas fontes de cálcio (PC e FGD) estão apresentados na Tabela 24. O PZ pode ser explicado como a carga que partículas ou moléculas adquirem. Nessa pesquisa, a concentração de eletrólitos na solução foi modificada (pela adição de hidróxidos e silicatos), para alterar o potencial zeta e o pH da solução.

Quando a solução dos materiais é preparada apenas com água destilada o pH varia muito, sendo ácido (entre 4 e 5) para os resíduos de mineração, neutro para o FGD e básico para o cimento Portland. Isso acontece devido aos diferentes íons dissolvidos dos materiais, o cimento Portland tende a ser mais alcalino devido à presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Enquanto os resíduos de mineração são inerentemente ácidos, visto que são formadores da drenagem ácida de minas, isso ocorre pela oxidação de sulfetos de ferro em meio aquoso, resultando na liberação de íons de Fe^{2+} , sulfatos e H^+ , que posteriormente podem formar o ácido sulfúrico. O resíduo CG, com solução mais ácida em água, apresenta Potencial Zeta positivo de 9 mV, a dissolução do Fe^{2+} ou outras espécies hidrofílicas na solução pode causar forças de hidratação repulsivas, tornando o material mais disperso na solução (VERGOUW *et al.*, 1998).

O resíduo CST, o qual é composto de metacaulinita, apresenta em solução de água destilada PZ negativo de 21 mV. Os valores do Potencial Zeta para as partículas de CST em água destilada são características da presença de filossilicatos (metacaulim), com valores similares ao metacaulim puro (SPOSITO *et al.*, 2021). Ao aumentar o pH (para 12), com NaOH e silicato de sódio, há incremento no módulo do Potencial Zeta para 23 mV e 33 mV, respectivamente. Similar a lama calcinada se observa para as partículas do resíduo CG, que o potencial Zeta vai de +9 mV para -30 mV devido às modificações dos eletrólitos.

Tabela 24 – Valores do Potencial Zeta das partículas resíduos e pH da solução

Solução		Material			
		CST	CG	FGD	PC
H ₂ O	PZ (mV)	-21,4 (0,1)	8,9 (0,3)	-4,1 (0,3)	-6,9 (0,5)
	pH	4,7	3,8	6,3	11,0
NaOH	PZ (mV)	-23,1 (3,2)	-21,8 (2,3)	6,1 (0,9)	-9,5 (0,5)
	pH	12,1	12,1	12,0	11,9
Solução Alcalina	PZ (mV)	-32,7 (1,6)	-30,1 (1,3)	-40,0 (2,7)	-40,1 (3,1)
	pH	11,8	11,8	11,9	11,9

Legenda: entre parênteses o desvio padrão de três amostras.

Fonte: da autora (2023).

A adição de eletrólitos tende a tornar mais negativo o PZ das soluções, devido a desprotonação dos silicatos e aluminatos presentes na superfície das partículas ou moléculas, o que as torna mais negativamente carregadas (GUNASEKARA *et al.*, 2015; SPOSITO *et al.*, 2021). Conforme Gunasekara *et al.* (2015) o potencial zeta mais negativo em elevado pH é associado a cargas negativas na superfície das partículas (maior desprotonação), sugerindo maior reatividade do material em meio alcalino.

A presença de silicatos de sódio solúveis pode auxiliar na formação de superfície carregada mais negativamente, que em conjunto com as espécies de silicatos ($[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ ou $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$) e aluminatos ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$) provenientes dos resíduos de mineração, principalmente da lama calcinada, influenciam na formação dos produtos da álcali-ativação (GUNASEKARA *et al.*, 2015). Ao se comparar os valores de potencial zeta com a dissolução alcalina, nota-se que o PZ é maior para a CST (-30 mV) assim como a dissolução alcalina de Si (87 ppm), em relação ao CG. Infere-se, portanto, que a análise do potencial zeta em diferentes meios de solução, pode auxiliar no entendimento da reatividade do aluminossilicato.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS

6.3.1 Estudo de pastas com substituição de CST por cimento Portland

Os resultados do experimento fatorial da etapa A, no qual o cimento Portland é a principal fonte de cálcio dos materiais álcali-ativados são apresentados no presente tópico. As tabelas estatísticas dos experimentos fatoriais estão apresentadas no APÊNDICE A. A denominação das composições analisadas encontra-se apresentada segundo o teor de substituição da lama pelo cimento Portland (PC) e pela adição de melação (NA), por exemplo, NH5PC significa 5% de cimento Portland e 1% de adição de NA, enquanto H5PC significa 5% de cimento Portland sem adição de melação.

A análise estatística dos resultados consistiu na aplicação do experimento fatorial para as variáveis resposta de: diâmetro de espalhamento, tempo de pega e resistência à compressão. Os fatores analisados foram: teor de cimento Portland (0%, 5% e 10%), teor de solução alcalina (70% e 100%), adição de melação (0%, 0,5% e 1,0%) e o intervalo de medição (3, 10 e 30 minutos). A principal informação estatística obtida é o gráfico de efeito Pareto, esse gráfico mostra os valores absolutos dos

efeitos padronizados, e a linha de referência auxilia na constatação da significância (com α de 0,05) dos efeitos na variável resposta.

6.3.1.1 *Mini Espalhamento das pastas produzidas com cimento Portland*

A Tabela 25 apresenta a variação do diâmetro de espalhamento em diferentes intervalos de medida (10 min, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min.). A Figura 35 apresenta o gráfico de Efeitos Pareto padronizados. Nota-se que os principais fatores que afetam significativamente o diâmetro de espalhamento são o teor de solução alcalina (SA), intervalo de medida e o teor de cimento Portland (PC). Sendo que pela análise dos coeficientes a solução alcalina influencia positivamente, ou seja, quanto maior o teor da SA maior será a variável resposta. A interação do teor de melão com o cimento Portland (PC x AN) induz a um efeito positivo com aumento do espalhamento, a Tabela A1 do APÊNDICE A apresenta os dados estatísticos ANOVA.

Tabela 25 – Variação do diâmetro de espalhamento das pastas álcali-ativadas com cimento Portland.

Grupos	Amostras	Diâmetro de espalhamento (mm)					
		Inicial	10'	30'	60'	90'	120'
100%SA	G0PC	90 (0,7)	88 (0,7)	82 (0,7)	85 (0,7)	81 (0,7)	81 (0,7)
	H5PC	83 (0,7)	82 (0,7)	74 (0,0)	72 (0,0)	62 (0,0)	55 (0,7)
	H10PC	82 (0,7)	86 (0,7)	74 (0,7)	56 (0,7)	38 (0,0)	-
	NH5PC	87 (0,7)	86 (0,7)	86 (0,7)	74 (0,7)	66 (0,7)	64 (0,7)
	NH10PC	78 (0,7)	79 (0,7)	73 (0,7)	52 (0,7)	38 (0,0)	-
70%SA	G0PC	89 (0,7)	87 (0,7)	81 (0,7)	84 (0,7)	80 (0,7)	79 (0,7)
	H5PC	75 (0,7)	70 (0,7)	54 (0,7)	38 (0,0)	-	-
	H10PC	83 (0,7)	65 (0,7)	38 (0,7)	-	-	-
	NH5PC	74 (0,7)	65 (0,7)	65 (0,7)	45 (0,7)	38 (0,0)	-
	NH10PC	91 (0,7)	82 (1,4)	38 (0,0)	-	-	-

Legenda: entre parênteses o desvio padrão de duas medidas por amostra, G0PC pasta álcali-ativada sem adição de cálcio, H (5,10) PC pasta álcali-ativada com substituição da lama por 5% e 10% de cimento Portland, NH (5,10) PC pasta álcali-ativada com 1% de adição de melão.

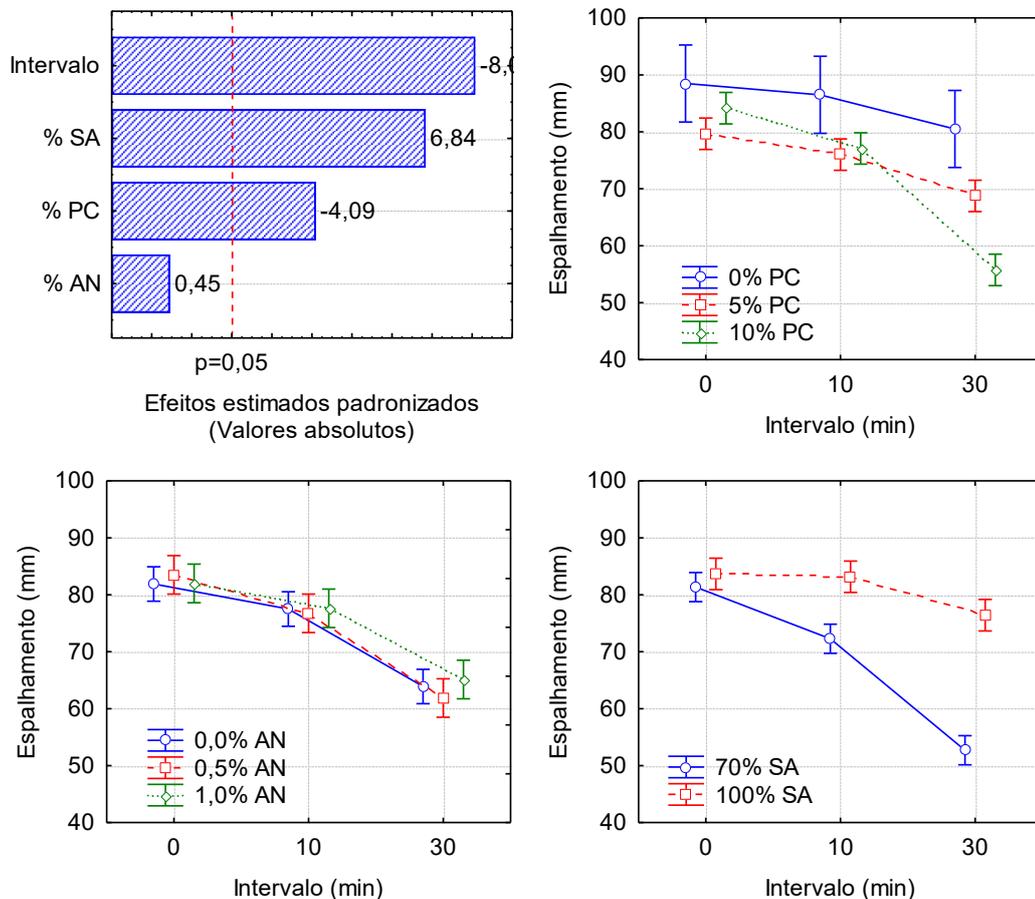
Fonte: da autora (2023).

A pasta álcali-ativada G0PC-70%SA, composta apenas de CST, tem manutenção do diâmetro de espalhamento por até 120 minutos, com valor de 78 mm. No entanto, o diâmetro de espalhamento é reduzido significativamente ao substituir a lama pelo cimento Portland, principalmente após os 10 minutos iniciais de reação. Nas

amostras H10PC o limite de fluidez (38 mm) é atingido mais rápido em ambos os teores de solução alcalina.

As adições de açúcar natural aumentam o diâmetro de espalhamento após os 10 minutos de reação, principalmente nas amostras com menor teor de cimento Portland e solução alcalina (H5PC-70%SA). Indicando que o melaço propicia maior fluidez e trabalhabilidade para as pastas álcali-ativadas. Huang *et al.* (2020) observaram resultados similares em materiais produzidos com CSA. O diâmetro de espalhamento é 16% maior para as amostras com o açúcar natural em relação à amostra sem essa adição, com valores próximos de 63 mm e 54 mm para NH5PC e H5PC, respectivamente. Já para as pastas com maior teor de cimento Portland e 100% de solução alcalina é observada extensão da fluidez por até 90 minutos nas amostras com melaço.

Figura 35 – Análise estatística do mini espalhamento para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial A: gráfico Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: da autora (2023).

6.3.1.2 Tempo de pega das pastas produzidas com cimento Portland

Os tempos de início e final de pega estão apresentados na Tabela 26 que está dividida entre o teor de solução alcalina, 100% (superior) e 70% (inferior). E na Figura 36 as curvas de penetração da agulha de Vicat estão demonstradas. Os dados estatísticos obtidos pela análise do experimento fatorial estão demonstrados nos gráficos Pareto da Figura 37 e nas Tabelas A2 e A3 (ANOVA) do APÊNDICE A. A análise estatística confirma que o teor de cimento Portland e solução alcalina afetam significativamente o tempo de início de pega, enquanto o final de pega é afetado apenas pelo teor de solução alcalina.

Tabela 26 - Tempos de início e final de pega para as pastas com substituição do CST por PC.

Grupos	Amostras	Tempo de pega		
		Inicial	Final	$\Delta(f-i)$
100% SA	G0PC	> 48h	> 48h	-
	H5PC	311 (6)	377 (16)	66
	H10PC	116 (14)	177 (32)	60
	NH5PC	347 (1)	390 (13)	43
	NH10PC	148 (4)	217 (16)	69
70% SA	G0PC	> 24h	> 48h	-
	H5PC	67 (10)	168 (10)	102
	H10PC	42 (0)	80 (13)	38
	NH5PC	111 (1)	198 (3)	88
	NH10PC	66 (11)	95 (15)	29

Legenda: entre parênteses o desvio padrão de duas medidas por amostra, G0PC pasta álcali-ativada sem adição de cálcio, H(5,10)PC pasta álcali-ativada com substituição da lama por 5% e 10% de cimento Portland, NH(5,10)PC pasta álcali-ativada com 1% de adição de melão, $\Delta(f-i)$ diferença entre o início e final de pega.

Fonte: da autora (2023).

As amostras com maior teor de solução alcalina apresentam maiores valores de tempos de pega, a amostra H5PC-70%SA apresenta tempo de pega de 67 e 168 minutos. E no maior teor de solução alcalina a amostra (H5PC-100%SA) apresenta tempos de início e final de pega maiores, 311 e 377 minutos para início de pega e final, respectivamente. O efeito do silicato de sódio solúvel nos tempos de pega também é observado por Kaze *et al.* (2018).

Destaca-se que o mecanismo de reação alcalina de aluminossilicatos com baixo teor de cálcio consiste nas etapas de dissolução dos íons de Si e Al, condensação das espécies para formar oligômeros (início da pega), e crescimento

dos géis poliméricos (SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). E, sabe-se que a condensação entre as espécies de aluminatos e silicatos ocorre mais rapidamente do que entre as espécies de silicatos dissolvidas no meio (SAGOE-CRENTSIL; WENG, 2007). Portanto, o maior teor de silicato solúvel nas pastas (100%SA), induz a maiores tempos de endurecimento e maior fluidez, visto que há maior teor de espécies de silicatos, que reagem mais lentamente.

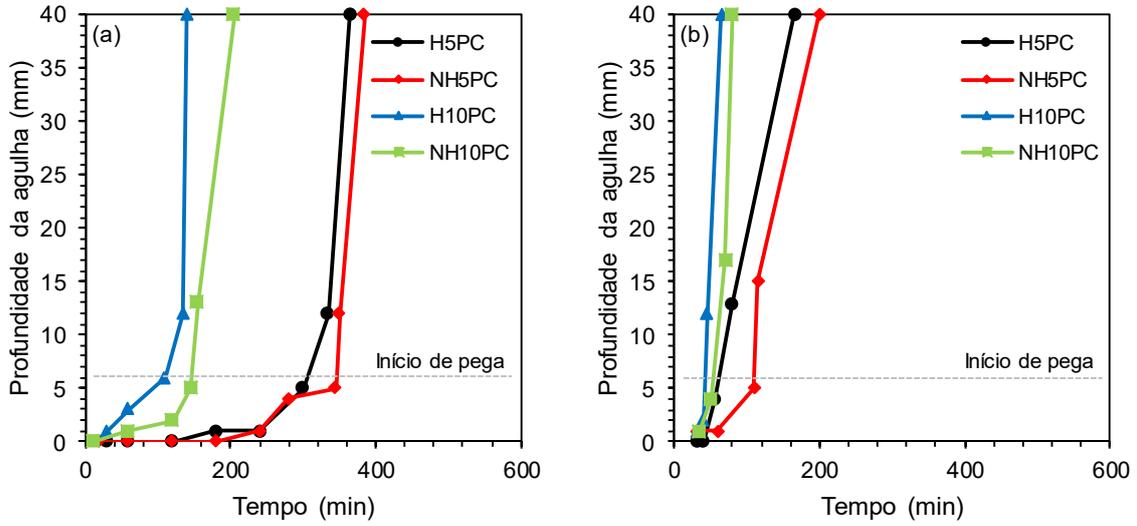
As amostras constituídas apenas com a lama calcinada, sem adições de cimento Portland (G0PC), não endurecem em 24 horas, e apresentam tempos de final de pega de mais de 67 horas, com endurecimento final em até 72 horas. A substituição do aluminossilicato (CST) por cimento Portland reduz significativamente os tempos de início e final de pega, a amostra com H10PC-70%SA apresenta início de pega em 42 minutos e final em 80 minutos. O efeito do cimento Portland na redução dos tempos de pega das pastas álcali-ativadas também é observado na literatura (PANGDAENG *et al.*, 2014; NATH; SARKER, 2015).

Destaca-se que a pega dos materiais álcali-ativados de baixo teor de cálcio ocorre na etapa de condensação entre as espécies dissolvidas, principalmente pela ligação dos silicatos e aluminatos. Conforme Chen *et al.* (2017) os produtos condensados tendem a se conectar com os géis de aluminossilicato formados nas superfícies das partículas dos precursores, levando a início de pega. A adição de fontes de cálcio aumenta a dissolução dos íons de silício e alumínio (íons formadores da microestrutura) dos aluminossilicatos acelerando a formação das redes de percolação (CHEN; SUTRISNO; STRUBLE, 2018).

Com base no contexto acima, infere-se que a adição de cálcio, via cimento Portland, propiciou maior dissolução de íons de silício e alumínio da CST, conforme observado no item 6.2.6. O que acelera a condensação das espécies de aluminatos e silicatos, levando a redução dos tempos de início e final de pega.

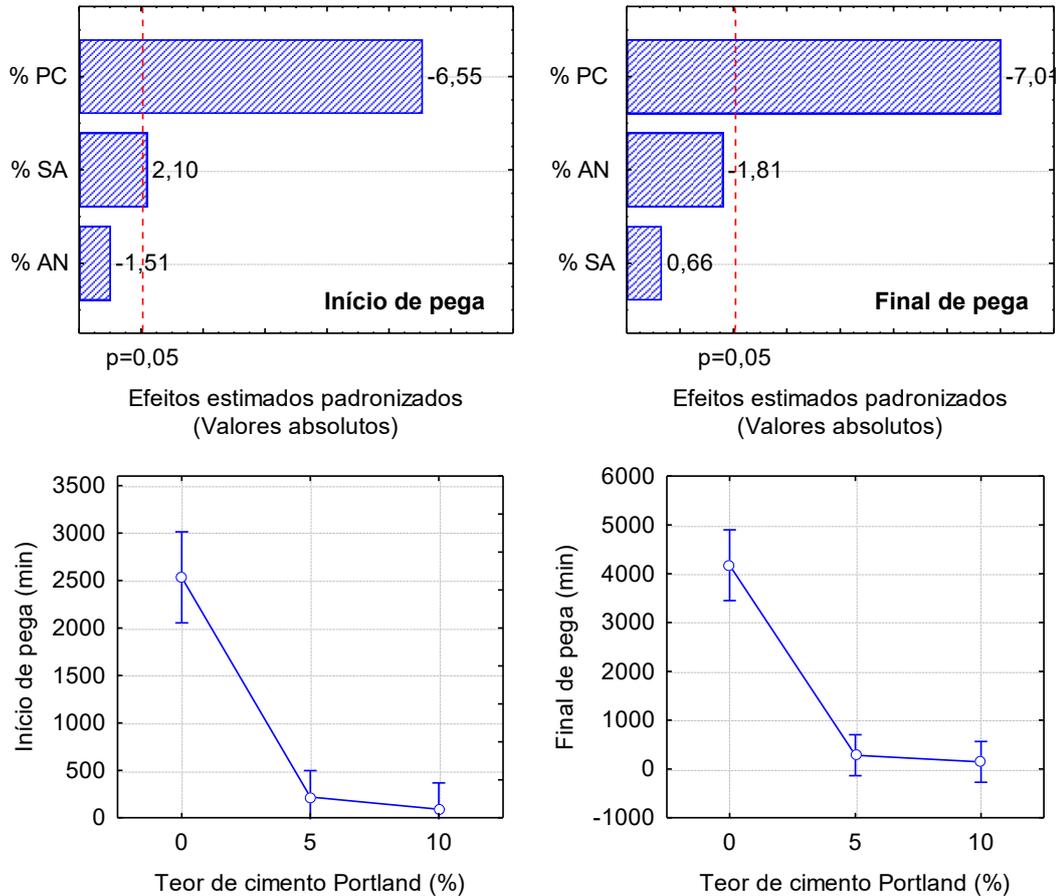
A curva de penetração da agulha ilustra as diferenças entre os tempos necessários para a pega do cimento álcali-ativado. Nota-se que o teor de solução e o cimento Portland tem efeitos muito significativos para o início de pega. E a curva até o final de pega íngreme, sugerindo rápido final de pega, após o início do processo de condensação e polimerização, já que os intervalos entre final e início de pega são de até 2 horas.

Figura 36 – Curva de penetração da agulha do aparelho de Vicat nas pastas híbridas alcalinas (a) 100% SA, (b) 70% SA.



Fonte: da autora (2023).

Figura 37 – Análise estatística do tempo de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial A: gráfico Pareto dos efeitos estimados e média com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: da autora (2023).

A adição de açúcar natural não influencia significativamente nos tempos de início e final de pega. Embora, seja observado leve aumento do tempo de pega, conforme mostra a curva de penetração da agulha. As pastas H5PC a adição do melaço aumentou os tempos de início de pega em cerca de 12% e 66% para 100%SA e 70%SA, respectivamente. Nota-se também que há uma leve redução entre o intervalo de início e final de pega, por exemplo, na pasta H5PC-100%SA o intervalo é de 66 minutos, e com a adição do melaço passa a ser 43 min.

Ressalta-se que o efeito do açúcar natural nos tempos de pega pode estar relacionado com o potencial de a sacarose, um dissacarídeo (formado por frutose e glucose) presente no melaço (KARTHIK *et al.*, 2017a), formar pequenos pontos de nucleação (partículas sólidas de açúcar ou aluminossilicato) que se aglomeram e aceleraram o processo de enrijecimento da matriz álcali-ativada após o início de pega.

6.3.1.3 *Calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas e de PC*

O ensaio de calorimetria semi-adiabática foi proposto para analisar a elevação da temperatura ao longo das primeiras 24 horas de reação. O ensaio de calorimetria semi-adiabática foi realizado nas pastas álcali-ativadas em três situações: (i) 100% do resíduo CST, (ii) em composição com 5%, e (iii) 10% de substituição por material inerte. As curvas de calor estão demonstradas na Figura 38a.

A pasta álcali-ativada com 100% da lama da bacia de decantação (100CST) exibe dois picos de temperatura. O primeiro, em até 30 minutos, associado com a hidrólise e dissolução do aluminossilicato, simultaneamente com a formação dos oligômeros de silicatos e aluminatos. Depois do período de indução, o segundo pico menos intenso e mais largo é observado em 10 horas, associado com a condensação das espécies de silicato e aluminato (NATH; SARKER, 2017). As pastas álcali-ativadas, produzidas com a lama, apresentam baixa liberação de calor durante as primeiras 24 horas de reação, confirmando lento processo de reação química e por consequência baixa formação dos produtos de reação. Resultados similares são apresentados por Garcia-Lodeiro; Fernandez-Jiménez; Palomo (2013) em sistemas de cinzas volantes ativadas por silicato de sódio.

Visando observar a influência do cimento Portland na reação inicial dos materiais álcali-ativados, o ensaio de calorimetria semi-adiabática foi realizado em pastas com cimento Portland em três condições: (i) hidratação com relação

água/cimento de 0,4; (ii) ativação alcalina com relação, solução alcalina para cimento de 0,7 (mesma relação adotada nos álcali-ativados); (iii) ativação alcalina com a substituição do cimento Portland por 95% e 90% de material inerte (para simular somente o efeito do cimento Portland). A Figura 38b apresenta a curva da elevação da temperatura e também do calor acumulado durante as primeiras 24 horas de reação, e a Tabela 27 apresenta uma síntese dos resultados.

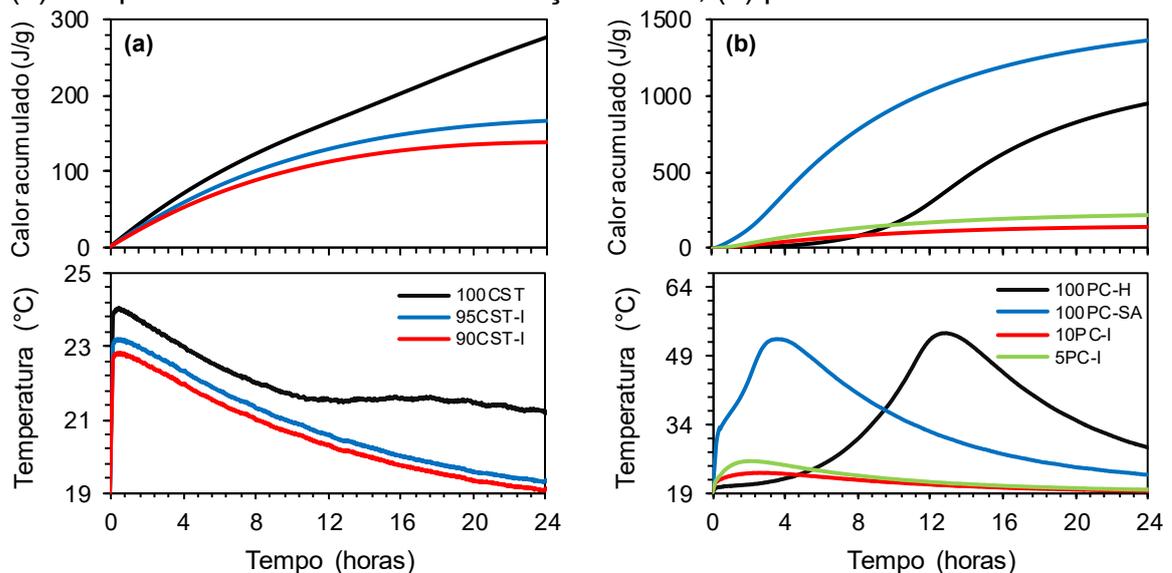
Tabela 27 – Síntese dos resultados da calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas e de cimento Portland.

Pasta	Calor Acumulado em 24h (J/g)	Temperatura Máxima (°C)	Tempo temperatura máxima (min)	Calor Acumulado na temperatura máxima (J/g)
100CST	278	24,06	30	9
95CST-I	167	23,22	37	10
90CST-I	138	22,84	33	8
100PC-H	958	53,79	772	375
100PC-SA	1370	52,77	214	310
10PC-I	143	23,32	155	33
5PC-I	215	26,16	120	28

Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de CST, (90, 95)CST-I pasta álcali-ativada com substituição da lama calcinada por 5% e 10% de material inerte, 100PC-H pasta de cimento Portland hidratada (a/c 0,4), 100PC-SA pasta álcali-ativada com 100% de cimento Portland, (10, 5)PC-I pasta álcali-ativada com substituição de 90% e 95% de cimento Portland por material inerte.

Fonte: da autora (2023).

Figura 38 – Variação da temperatura e o calor acumulado durante a reação alcalina (a) das pastas álcali-ativadas sem adição de PC, (b) pastas de cimento Portland.



Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de CST, (90, 95)CST-I pasta álcali-ativada com substituição da lama calcinada por 5% e 10% de material inerte, 100PC-H pasta de cimento Portland hidratada (a/c 0,4), 100PC-SA pasta álcali-ativada com 100% de cimento Portland, (10, 5)PC-I pasta álcali-ativada com substituição de 90% e 95% de cimento Portland por material inerte.

Fonte: da autora (2023).

A curva de elevação de temperatura da pasta de cimento Portland hidratada (100PC-H) é similar ao fluxo de calor das pastas medido por calorimetria isotérmica (YLMÉN; WADSÖ; PANAS, 2010; KUMAR *et al.*, 2012). Observam-se períodos de indução, aceleração do incremento da temperatura, e redução da temperatura, sendo que o pico máximo ocorre em 772 minutos. No entanto, na pasta de cimento Portland com solução alcalina (100PC-SA), há redução do período de indução, e aceleração do pico máximo de temperatura, que ocorre em 214 minutos, com um patamar em 30 minutos.

Esses resultados para a curva de calor do cimento Portland em diferentes meios de reação são similares aos observados por Kumar *et al.* (2012) e Alahrache *et al.* (2015). Indicando que o aumento do pH e da força iônica (por meio da adição de álcalis), provocam: a mudança na supersaturação da alita, menor quantidade de Ca^{2+} necessária para a supersaturação da portlandita na solução e o aumento na concentração de silicatos dissolvidos (KUMAR *et al.*, 2012; ALAHRACHE *et al.*, 2015).

A elevação do pH da solução de mistura do cimento Portland resulta numa menor dissolução da alita (redução do tempo de indução), sendo contrabalanceado pela maior formação da portlandita em menores graus da reação (menor teor de Ca^{2+} na solução). O fim do período de formação da portlandita corresponde com o período de aceleração da curva de calor, nesse estágio há formação dos produtos C-S-H. A adição de álcalis propicia maior quantidade de núcleos de C-S-H na área superficial das partículas de alita anidras (KUMAR *et al.* 2012). Adicionalmente, o teor de sílica dissolvido no sistema é maior em meio altamente alcalino, Kumar *et al.* (2012) sugerem que maior nucleação e crescimento do C-S-H em maiores concentrações de íons de silício.

6.3.1.4 Calorimetria semi-adiabática das pastas híbridas alcalinas com PC

A Figura 39 apresenta o diagrama obtido da variação da temperatura durante a reação química das pastas híbridas alcalinas com cimento Portland (H(5,10)PC), e a Tabela 28 a síntese dos resultados extraídos do diagrama. As pastas com adição de cálcio apresentam pico de elevação de temperatura em até 4 horas após o início da reação química, indicando que a dissolução do aluminossilicato e a condensação das espécies ocorrem simultaneamente.

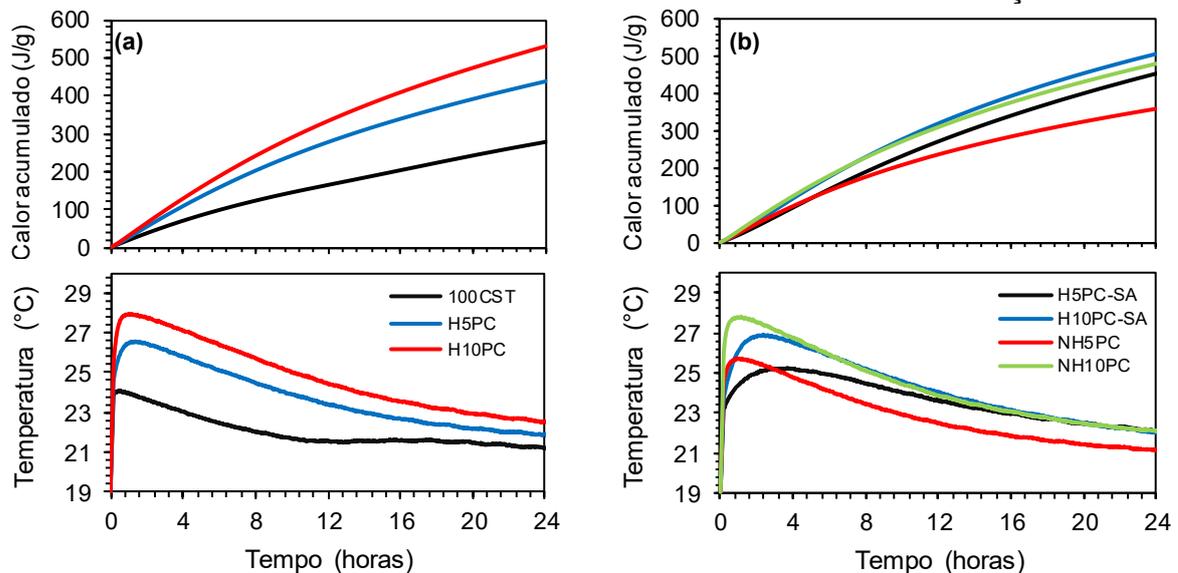
Tabela 28 – Síntese dos resultados da calorimetria semi-adiabática das pastas com cimento Portland.

Pasta	Calor Acumulado em 24h (J/g)	Temperatura Máxima (°C)	Tempo temperatura máxima (min)	Calor Acumulado na temperatura máxima (J/g)
100CST	278	24,06	30	9
H5PC	440	26,61	83	36
H10PC	532	27,94	62	32
H5PC-SA	455	25,25	222	85
H10PC-SA	510	26,94	141	66
NH5PC	358	25,72	55	22
NH10PC	482	27,76	55	28

Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de lama calcinada, H (5,10) PC pasta álcali-ativada com substituição da lama por cimento Portland em 5% e 10%, respectivamente, NH (5, 10) PC pastas álcali-ativadas com adição de 1% de melação, H (5, 10) PC-AS pastas álcali-ativadas com 100% de solução alcalina.

Fonte: da autora (2023).

Figura 39 – Curva de elevação de temperatura para pastas álcali-ativadas com cimento Portland e o calor acumulado durante 24 horas de reação.



Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de lama calcinada, H (5,10) PC pasta álcali-ativada com substituição da lama por cimento Portland em 5% e 10%, respectivamente, NH (5, 10) PC pastas álcali-ativadas com adição de 1% de melação, H (5, 10) PC-SA pastas álcali-ativadas com 100% de solução alcalina

Fonte: da autora (2023).

As pastas híbridas alcalinas com 5% de PC (H5PC) e 10% de PC (H10PC) apresentam elevação de temperatura de 5% e 16% respectivamente, em relação à pasta 100CST (100% de lama calcinada). O pico associado com a condensação das espécies ocorre em até 2 horas, indicando a aceleração da formação da microestrutura, em comparação com a pasta 100CST. A aceleração da etapa de condensação das espécies confirma a redução dos tempos de início e final de pega, observados anteriormente. Ressalta-se que a interação das partículas de cimento

Portland com a solução alcalina tende a aumentar a temperatura interna das amostras, incrementando a dissolução dos íons de silício e alumínio das partículas de CST, acelerando a condensação dos oligômeros para formação dos produtos de reação (GARCIA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013).

Considerando os resultados da calorimetria semi-adiabática para as pastas híbridas alcalinas (H5PC e H10PC) foi elaborado o esquema da Figura 40 para simular o efeito de cada precursor no calor liberado durante a reação química. A análise é feita nos momentos: pico de temperatura das pastas híbridas alcalinas (H5PC e H10PC) e 24 h de reação. Para a elaboração dos esquemas foram considerados os valores do calor liberado pelas pastas com substituição dos precursores por material inerte (90CST-I, 95CST-I, 5PC-I e 10PC-I).

No pico de temperatura de ambas as pastas (H5PC e H10PC) os dois precursores contribuem para a liberação de calor, no entanto, a contribuição do calor da lama calcinada é levemente superior do que a do cimento Portland. O somatório do calor acumulado de CST-I e PC-I (34 J/g) é próximo do calor liberado pela H5PC (36 J/g). Portanto, infere-se que nos primeiros momentos de reação, as partículas da CST contribuem para a liberação de calor (60% do calor liberado no pico de temperatura de H5PC e H10PC) do que a hidratação do cimento Portland. Os resultados dessa pesquisa confirmam o observado por Chen, Sutrisno e Struble (2018). Os autores observaram por uma série de ensaio em nano escala que a pega de cimentos álcali-ativados com adição de cálcio ocorre pela maior intensidade de formação dos produtos de reação de aluminossilicatos, do que pela formação do C-(A)-S-H proveniente da reação da fonte de cálcio.

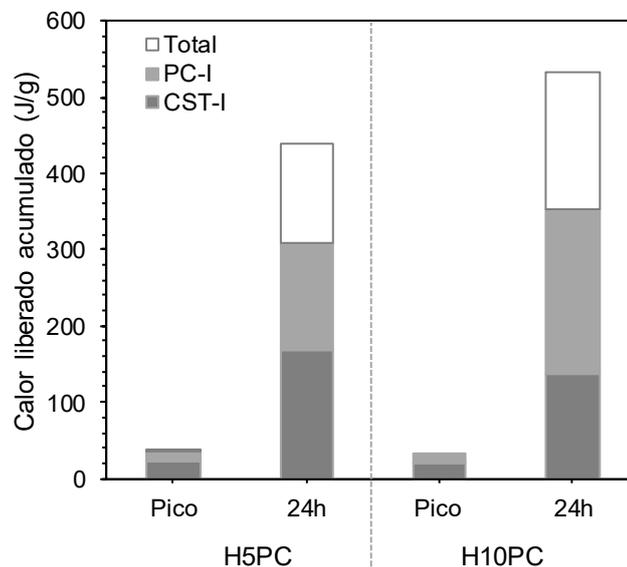
Ressalta-se que o pico de temperatura dos cimentos híbridos alcalinos ocorre próximo ao tempo de início de pega (medido por Vicat). Confirmando o início da condensação e polimerização da rede álcali-ativada assim que a temperatura atinge o pico e por consequência o início do intertravamento das partículas de precursores com os produtos formados. A interação da reação do cimento Portland com os reagentes alcalinos induz a maior energia liberada no sistema, influenciando na dissolução dos aluminossilicatos (CST) (GARCIA-LODEIRO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013).

Observa-se após 24 horas de reação, maior contribuição do calor liberado pelos sistemas PC-I do que pelo CST-I, indicando maior reatividade química do cimento Portland durante a reação. E, é observada maior contribuição do calor

liberado pela sinergia da reação de ambos os sistemas, por exemplo, a pasta híbrida H5PC liberou cerca de 440 J/g, enquanto somados o calor liberado de 95CST-I e 5PC-I foi de 310 J/g. Essa tendência de maior calor liberado durante as primeiras 24 horas de reação para os sistemas híbridos, principalmente devido ao incremento da reatividade da lama calcinada devido à ação de álcalis e do calor liberado pelo cimento Portland, favoreceu o endurecimento em temperatura ambiente das pastas, e também ganho de resistência inicial, como será visto no próximo item.

Adicionalmente, nota-se que a adição de 1% de melaço, nas pastas híbridas alcalinas, reduz levemente o pico de temperatura em cerca de 1% e 3% para as pastas com 10% e 5% de cimento Portland, respectivamente. Essas observações indicam que o melaço reduz a dissolução inicial dos íons de Si, Al e Ca das partículas de aluminossilicato, impedindo a condensação das espécies. O rápido declínio observado na curva de temperatura máxima, pode estar associado com o fim das reações química, levando a diminuição da diferença entre os tempos de início e final de pega, como observado no item anterior.

Figura 40 – Esquema do calor acumulado após a reação química no pico da temperatura e em 24 horas das pastas híbridas alcalinas com cimento Portland.



Fonte: da autora (2023).

6.3.1.5 Resistência à compressão das pastas híbridas alcalinas com PC

A resistência à compressão das pastas álcali-ativadas com cimento Portland foi realizada em amostras de 2 × 4 cm nas idades de 1, 7 e 28 dias, a Figura 41

apresenta as fotografias dessas pastas. Os cimentos álcali-ativados apresentam coloração rosada, devido à lama calcinada e não há aparecimento de eflorescências em até 28 dias. Não houve perda de integridade das amostras, que poderia ser resultado de alguma ação expansiva ou degradação.

Figura 41 – Fotografias das amostras de pastas híbridas alcalinas com cimento Portland aos 28 dias.

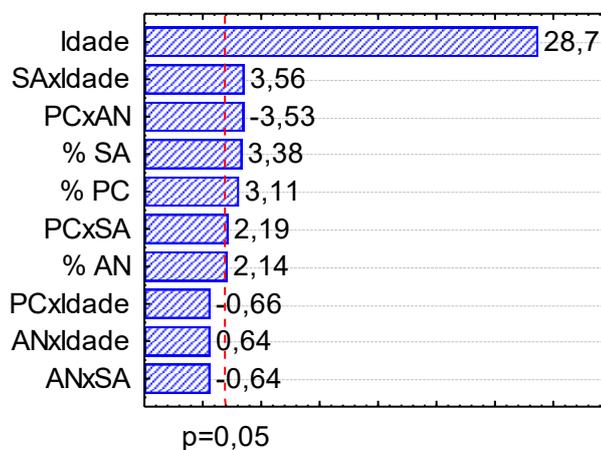


Legenda: H(5,10)PC pasta álcali-ativada com substituição da lama por cimento Portland em 5% e 10%, respectivamente, AN teor de aditivo natural, H(5,10)PC-SA pastas álcali-ativadas com 100% de solução alcalina.

Fonte: da autora (2023).

A Figura 42 apresenta o gráfico Pareto dos efeitos padronizados e a Tabela A4 do APÊNDICE A, ANOVA da resistência à compressão. Os fatores que influenciam significativamente e positivamente na resistência à compressão são idade, solução alcalina, cimento Portland e teor de melação, ou seja, com o aumento desses fatores há aumento na variável resposta.

Figura 42 – Gráfico Pareto dos efeitos estimados padronizados dos principais fatores e suas interações na resistência mecânica das pastas álcali-ativadas com cimento Portland.



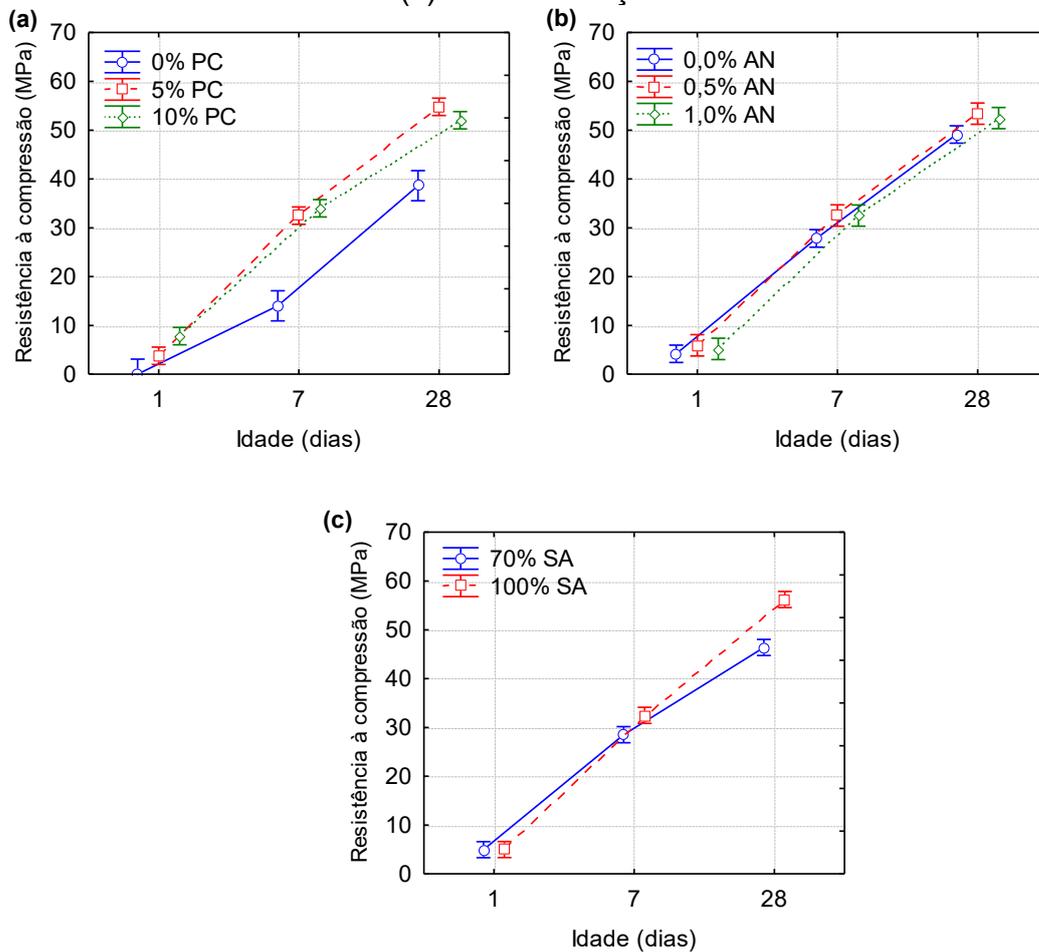
$p=0,05$

Efeitos estimados padronizados
(Valores absolutos)

Fonte: da autora (2023).

A Figura 43 apresenta a média de resistência das pastas álcali-ativadas, observando o efeito do cimento Portland e da solução alcalina ao longo do tempo, as barras verticais denotam ao intervalo de confiança de 95%. O incremento da resistência à compressão ao longo do tempo de reação é confirmado, para todas as pastas, inclusive aquela em que não há adição de cimento Portland, atingindo valor médio de 39 MPa (linha azul do gráfico a) aos 28 dias.

Figura 43 – Resistência à compressão média para as pastas álcali-ativadas com cimento Portland, (a) variação dos teores de cimento Portland, (b) teor de melão e (c) teor de solução alcalina.



Fonte: da autora (2023).

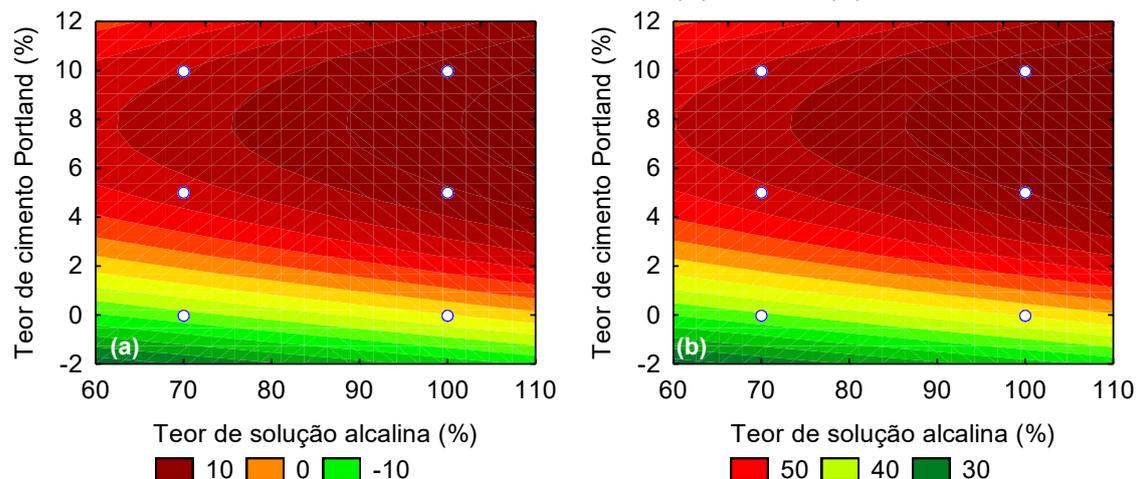
O teor de cimento Portland (PC) influencia estatisticamente na resistência no primeiro dia de reação, com valores de zero, 4 MPa e 8 MPa para respectivamente 0%, 5% e 10% de cimento Portland. Destaca-se que a maior resistência mecânica no primeiro dia, para as pastas com PC, está associada com o maior calor liberado durante a reação química, indicando a aceleração da condensação das espécies e maior polimerização dos produtos de reação. Porém, aos 28 dias, não há diferença

significativa da resistência entre os teores de 5% e 10% de cimento, os valores médios foram de 55 MPa e 52 MPa para 5% e 10% de cimento Portland, respectivamente.

Quanto a análise do teor de solução alcalina percebe-se maior influência desse fator após 7 dias de reação. A resistência à compressão média, aos 28 dias, foi de 56 MPa e 46 MPa para respectivamente 100% e 70% de solução alcalina, enquanto no primeiro dia de reação foi de 5MPa para ambos os teores. Essas observações confirmam que apesar de a reação inicial ser mais lenta para o material com maior teor de silicato solúvel, ao longo do tempo as pastas com maior teor de silicato tendem a apresentar maior incorporação das espécies de silício na microestrutura, formando as redes de aluminossilicato mais polimerizadas e resistentes, assim como observado pelo estudo sistemático de Criado *et al.* (2007).

A Figura 44 apresenta as superfícies de respostas para os resultados de resistência à compressão (variável resposta), a técnica possibilita a otimização dos fatores para que se obtenha a melhor resposta possível, nesse caso a resistência mecânica. As respostas encontradas estão próximas da curvatura da superfície, os seja, maiores valores de resistência à compressão. Dois cenários são apresentados 1 dia e 28 dias de reação. Manteve-se fixos nos eixos das abscissas e ordenadas os fatores teor de solução alcalina e o teor de cimento Portland, respectivamente.

Figura 44 – Superfície de resposta para resistência à compressão de pastas álcali-ativadas com cimento Portland, (a) 1 dia e (b) 28 dias.



Fonte: da autora (2023).

Infere-se por meio das superfícies de resposta que houve otimização da dosagem do teor de cimento Portland. A substituição da lama por 5% de PC foi

eficiente para incrementar a resistência mecânica ao longo do tempo, atingindo aos 28 dias resistência mecânica similar aos 10% de substituição.

6.3.2 Estudo de pastas com substituição do CST pelo FGD

A influência do gesso de dessulfurização como fonte de cálcio nas pastas álcali-ativadas foi analisada. Ressalta-se que os experimentos fatoriais foram ajustados (em relação às pastas com cimento Portland) devido à forte formação de produtos expansivos e que degradaram as amostras, como será visto a seguir.

6.3.2.1 Aspecto visual das pastas produzidas com FGD

A Figura 45 apresenta o aspecto visual das pastas após 24 horas de reação, os moldes são provenientes do ensaio de tempo de pega. Há grande formação de agulhas, principalmente para as pastas com menor teor de solução alcalina. A pasta com melhor apresentação visual foi a de 5% de substituição da lama calcinada por FGD e com 70% de solução alcalina (H5FGD-70SA).

Figura 45 – Fotografias das pastas álcali-ativadas com FGD após 24 horas de reação.



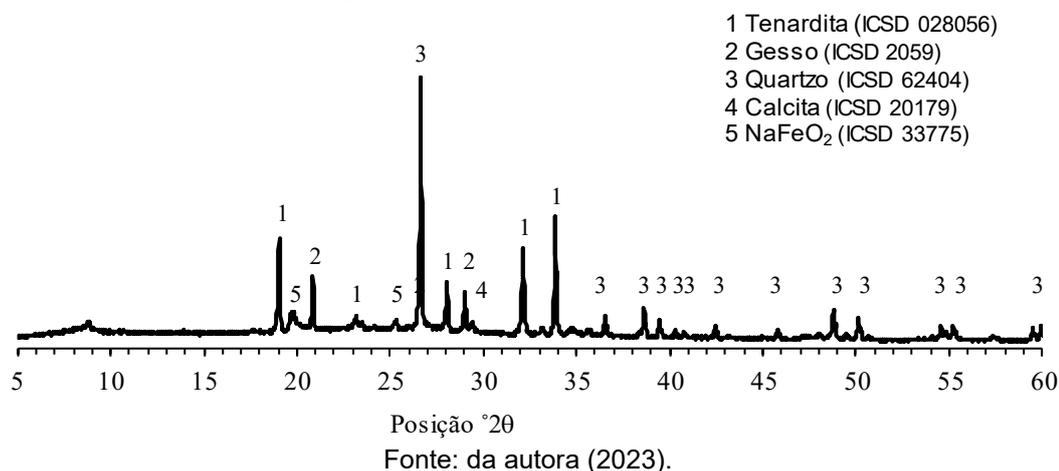
Legenda: H (5,10) FGD pasta álcali-ativada com substituição de 5% e 10% da CST por FGD, SA teor de solução alcalina.

Fonte: da autora (2023).

A análise do difratograma de raio X, mostrada na Figura 46, para essas eflorescências coletadas da amostra H10FGD-100SA, mostra em posição 2θ de $20,7^\circ$ reflexão característica de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), material expansivo que proporciona a deterioração das amostras. O aparecimento da eflorescência nas pastas com menor teor de solução alcalina está associado com a menor quantidade de silicato solúvel e ao incremento do teor de água para manutenção da relação água sólido em 0,41. A

maior presença de água na mistura pode ter levado a reidratação das partículas de anidrita, formando o gesso expansivo.

Figura 46 – Difratoograma de raio X das eflorescências da pasta com FGD com 100% de solução alcalina aos 28 dias de idade.



6.3.2.2 *Análise do estado fresco das pastas álcali-ativadas com FGD*

Ressalta-se que a fluidez pelo ensaio de mini espalhamento não foi possível de ser medida para a maioria das pastas álcali-ativadas com FGD, pois em menos de 20 minutos havia a perda de trabalhabilidade. Mas, a pasta H5FGD-70SA apresentou melhor desempenho quanto a fluidez, com diâmetro de espalhamento de 70 mm em 10 minutos e atingiu o limite de fluidez (38 mm) em 30 minutos. A análise estatística do mini espalhamento para esses sistemas, não foi realizada, já que houve pouca diferença entre os diâmetros de espalhamento e rápida perda de trabalhabilidade.

A Tabela 29 apresenta os resultados dos tempos de início e final de pega para as pastas produzidas com FGD. Em menores teores de solução alcalina a pega ocorre muito rápido, em menos de 10 minutos, e está associada com a rápida formação de produtos em forma de agulha que provocam o intertravamento das partículas. A substituição da lama por FGD-anidrita foi suficiente para acelerar os tempos de pega e propiciou o endurecimento em temperatura ambiente.

A análise estatística dos tempos de pega foi elaborada por meio do experimento fatorial, considerando os fatores o teor de FGD (0%, 5% e 100%) e o teor de solução alcalina (70% e 100%), similar ao proposto para as pastas híbridas produzidas com cimento Portland. A Figura 47 apresenta os gráficos Pareto para os

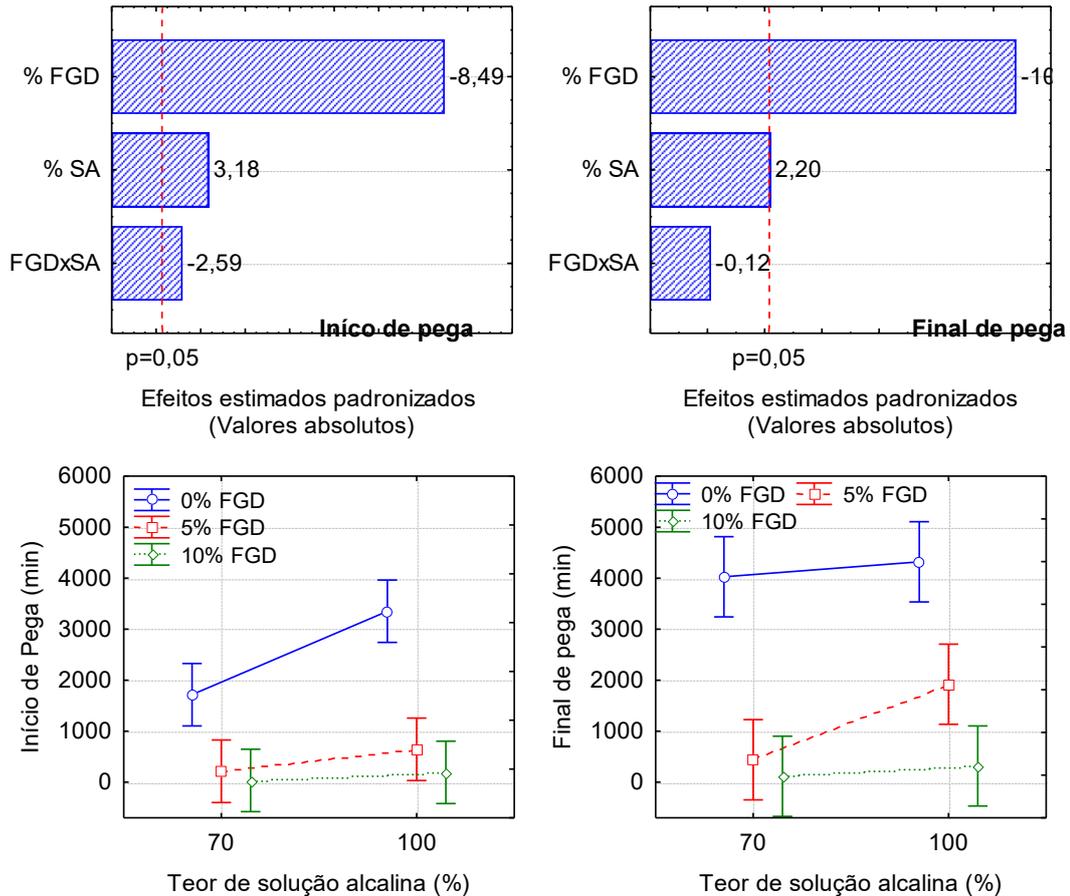
tempos de início e final de pega e as Tabela A5 e A6 do APÊNDICE A apresentam a ANOVA obtida.

Tabela 29 – Tempos de início e final de pega para as pastas com FGD.

Amostras	Tempo de pega		
	Início	Fim	Δ(fim)
H5FGD-30SA	7 (0)	105 (2)	99
H5FGD-50SA	13 (0)	100 (1)	88
H5FGD-70SA	213 (5)	440 (0)	227
H5FGD-100SA	644 (0)	1920 (0)	1276
H10FGD-70SA	34 (0)	115 (0)	81
H10FGD-100SA	191 (1)	317 (0)	126

Legenda: H (5,10) FGD pasta álcali-ativada com substituição de 5% e 10% do CST por FGD, (30,50,70,100) SA teor de solução alcalina, entre parêntese desvio padrão de duas amostras.
 Fonte: da autora (2023).

Figura 47 – Análise estatística dos tempos de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial B: gráficos Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: da autora (2023).

O teor de FGD influencia estatisticamente nos tempos de início e final de pega, reduzindo-os em relação aos tempos de pega da pasta sem substituição do CST por

FGD. Sugere-se no caso das pastas com FGD, que nos primeiros momentos de reação houve formação de produtos expansivos, que intertravaram os produtos de reação, com o aluminossilicato (CST). No entanto, destaca-se que estudos mais aprofundados quanto a esse tema devem ser realizados, já que não foi possível (nesta tese) realizar a análise microestrutural dos produtos de reação nos primeiros momentos de reação (até 60 minutos).

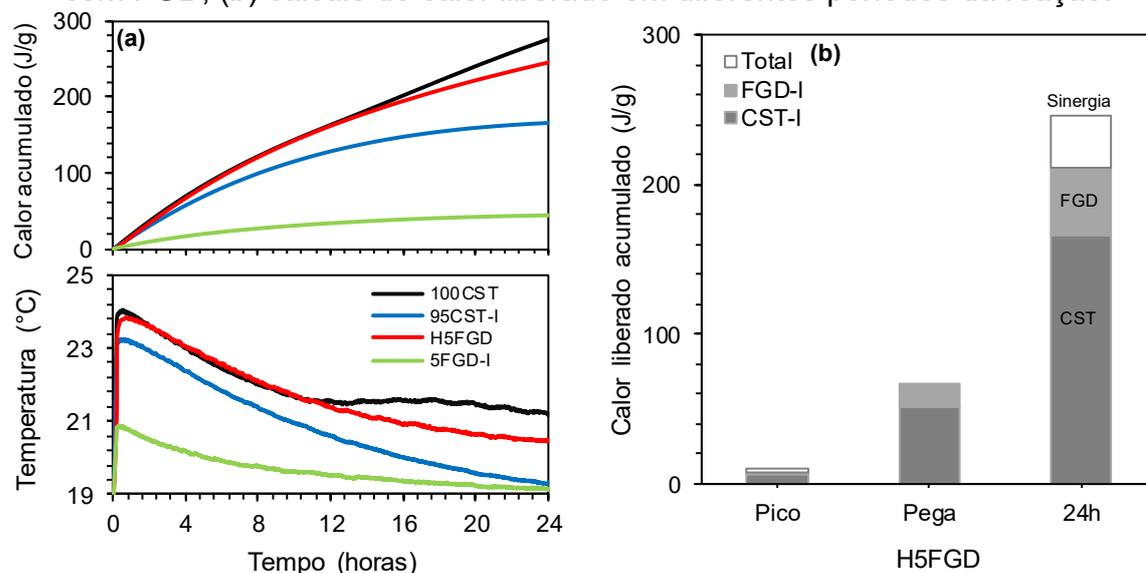
Destaca-se ainda que o teor de solução alcalina também influencia estatisticamente nos tempos de início e final de pega. O maior teor de solução leva a maiores valores de tempos de pega, similar ao comportamento observado para cimentos híbridos alcalinos com cimento Portland.

6.3.2.3 *Calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas com FGD*

Considerando a análise dos tempos de pega e o aparecimento de eflorescências, foi selecionada a pasta H5FGD com 70% de solução alcalina para o ensaio de calorimetria semi-adiabática, os resultados estão apresentados na Figura 48. A pasta H5FGD apresenta elevação de temperatura similar a pasta 100CST, o pico de temperatura é um pouco mais largo sugerindo maior extensão de condensação dos produtos de reação. Esse comportamento pode ser associado ao endurecimento em temperatura ambiente para a pasta híbrida. Ainda que após 24 horas de reação o calor liberado pela H5FGD (246 J/g) é menor do que o da 100CST.

A Tabela 30 apresenta a síntese do ensaio de calorimetria semi-adiabática. A pasta H5FGD tem pico de temperatura em cerca de 39 minutos, valor inferior ao tempo de início de pega (213 minutos), mas próximo ao momento em que a pasta perde sua fluidez. A curva de reação da pasta com 5% de FGD e 95% de material inerte (5FGD-I) apresenta um pico nos primeiros minutos de reação, sugerindo rápida hidratação da FGD e precipitação de hidratos. Esses produtos irão formar uma rede interconectada com as partículas de aluminossilicatos e outros produtos de reação, levando a rápida perda de trabalhabilidade ainda que não ocorra o início de pega.

Figura 48 – (a) Variação da temperatura e do calor para as pastas álcali-ativadas com FGD, (b) cálculo do calor liberado em diferentes períodos da reação.



Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de lama calcinada, H5FGD pasta álcali-ativada com substituição da lama por 5% de FGD, 5FGD-I pasta álcali-ativada com 95% de material inerte e 5% de FGD, 95CST-I pasta álcali-ativada com 5% de material inerte e 95% de lama calcinada.

Fonte: da autora (2023).

Tabela 30 – Síntese do ensaio de calorimetria semi-adiabática das pastas álcali-ativadas com FGD.

Material	Calor Acumulado J/g	Temperatura Máxima (°C)	Tempo temperatura máxima (min)	Calor Acumulado na Temperatura Máxima (J/g)
100CST	278	24.06	30	9
H5FGD	246	23,81	39	10
5FGD-I	45	20.84	22	2
95CST-I	167	23.2	37	9

Legenda: 100CST pasta álcali-ativada com 100% de lama calcinada, H5FGD pasta álcali-ativada com substituição da lama por 5% de FGD, 5FGD-I pasta álcali-ativada com 95% de material inerte e 5% de FGD, 95CST-I pasta álcali-ativada com 5% de material inerte e 95% de lama calcinada.

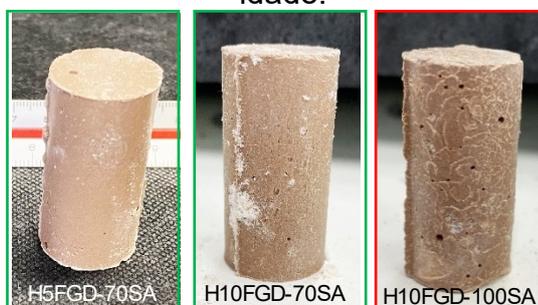
Fonte: da autora (2023).

6.3.2.4 Resistência à compressão das pastas álcali-ativadas com FGD

A resistência à compressão nas pastas álcali-ativadas com FGD foi avaliada por meio do experimento fatorial. Os fatores analisados foram teor de substituição da lama por FGD (0%, 5% e 10%) e idade (1, 7 e 28 dias), enquanto o teor de solução alcalina foi mantido em 70%. Já que nas pastas com o teor de 100% de solução alcalina foi constatada a formação de produtos expansivos que provocaram fissuras nos corpos de prova, como ilustra a foto da Figura 49. Apesar de nas amostras com

70% de solução alcalina apresentarem alguns pontos de eflorescências, não foi verificada perda de massa ou descamação devido aos efeitos expansivos.

Figura 49 – Aspecto visual das pastas álcali-ativadas com FGD aos 28 dias de idade.



Fonte: da autora (2023).

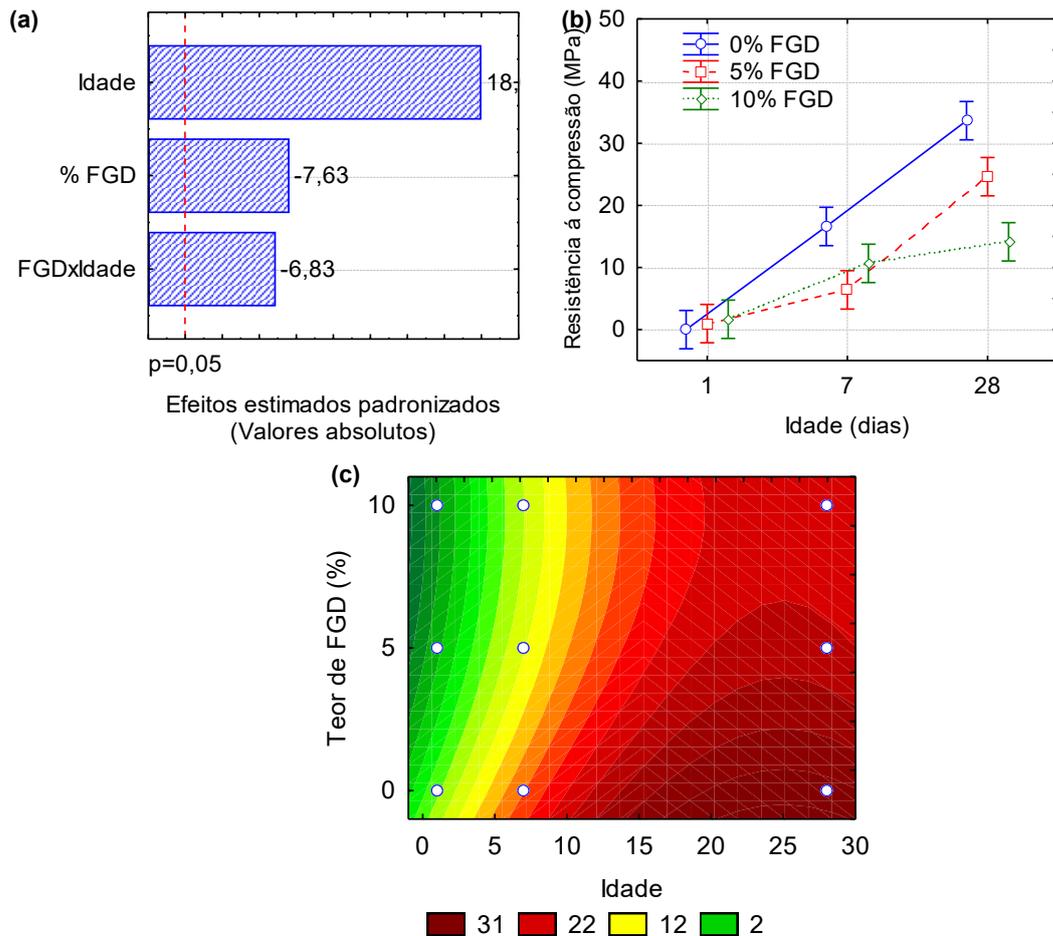
A Figura 50 apresenta a resistência média das pastas álcali-ativadas com FGD. A resistência à compressão aumenta ao longo do tempo para todas as pastas. No entanto, as pastas com FGD o incremento da resistência é menor, chegando a 25 MPa e 14 MPa para respectivamente 5% e 10% de FGD. No primeiro dia de reação as resistências foram estatisticamente iguais, considerando o intervalo de confiança (barras verticais no gráfico), porém os materiais híbridos apresentam pelo menos 1 MPa de resistência, enquanto a pasta sem o FGD não apresenta ganho de resistência.

Esses resultados mostram que apesar de o FGD auxiliar no endurecimento e pega dos cimentos álcali-ativados em temperatura ambiente, ao longo do tempo pode haver menor polimerização dos produtos de reação, reduzindo o ganho de resistência mecânica. A rápida reação inicial pode ser o principal causador da redução do ganho de resistência, sugere-se que os produtos inicialmente formados podem inibir a dissolução e condensação das espécies de silicatos e aluminatos provenientes da CST. Infere-se que apesar da rápida reação e endurecimento em temperatura ambiente, os sistemas híbridos alcalinos com FGD não apresentam formação de produtos estáveis que contribuam com a resistência mecânica.

A análise estatística obtida pelo experimento fatorial está apresentada por meio do gráfico Pareto e pela Tabela A7 do APÊNDICE A. Estatisticamente os dois fatores influenciam na resistência, sendo que a idade tem efeito positivo (auxilia no ganho de resistência), enquanto o teor de FGD apresenta efeito negativo, reduzindo as resistências mecânicas. Com base nos dados analisados para materiais álcali-ativados produzidos com FGD, infere-se que um teor ideal de FGD, que possibilite o

endurecimento em temperatura ambiente da pasta híbrida e ganho de resistência, possa estar entre 0% e 5% e com teor de solução alcalina de 70% em relação aos precursores (FGD e CST).

Figura 50 – Análise estatística da resistência à compressão para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial B: (a) gráficos Pareto dos efeitos estimados, (b) médias com intervalo de confiança de 95%, e (c) superfície de resposta.



Fonte: da autora (2023).

6.3.3 Estudo de pastas álcali-ativadas com adição de CG

Investigou-se também o efeito da ativação alcalina com a adição do resíduo de mineração de carvão R2 (CG) sem calcinação em sistemas híbridos alcalinos com cimento Portland. O experimento fatorial foi aplicado para análise estatística das variáveis resposta, tempo de pega e resistência à compressão. Os fatores analisados foram teor de cimento Portland (5% e 10%), adição de CG (0%, 10% e 25%) e teor de solução alcalina (70% e 100%), ainda para a análise de resistência à compressão foi verificado a idade das pastas (1, 7 e 28 dias).

6.3.3.1 *Tempo de pega das pastas com adição de CG*

A Tabela 31 apresenta os tempos de início e final de pega para as pastas álcali-ativadas com adição de CG. A Figura 51 apresenta o gráfico Pareto do experimento fatorial para as pastas com adição de CG e as Tabelas A8 e A9 do APÊNDICE A apresentam a ANOVA.

Tabela 31 – Tempo de pega das pastas álcali-ativadas com adição de CG.

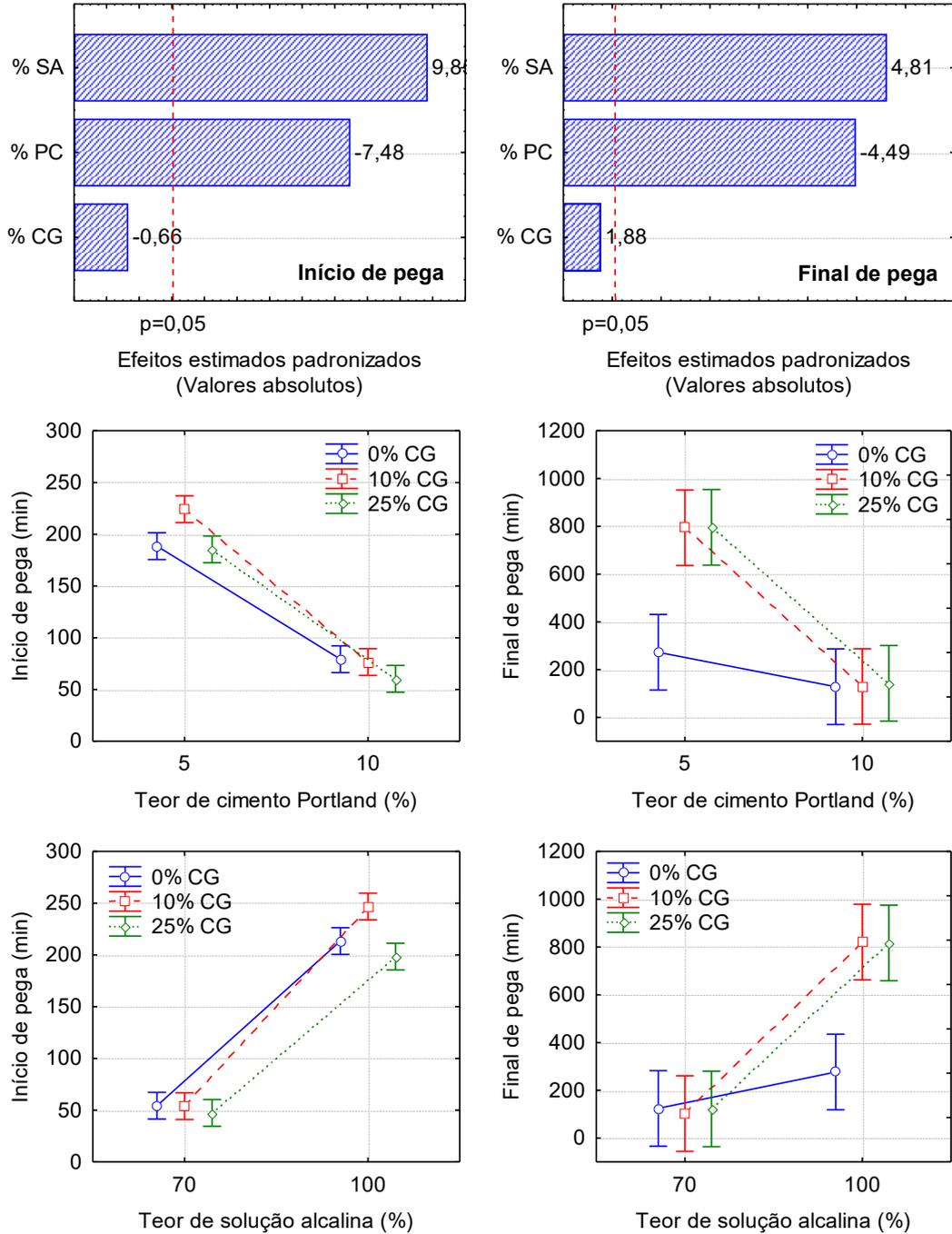
Grupos	Amostras	Tempo de pega (min)		
		Início	Fim	$\Delta(\text{fim})$
100%SA	H5PC	311 (6)	377 (16)	66
	C10H5PC	372 (10)	1440 (0)	1068
	C25H5PC	302 (4)	1440 (0)	1138
	H10PC	116 (14)	177 (32)	60
	C10H10PC	122 (0)	202 (3)	80
	C25H510PC	94 (12)	193 (3)	99
70%SA	H5PC	67 (10)	168 (10)	102
	C10H5PC	77 (0)	148 (8)	72
	C25H5PC	68 (1)	152 (3)	83
	H10PC	42 (0)	80 (13)	38
	C10H10PC	31 (1)	57 (33)	26
	C25H510PC	26 (4)	92 (8)	65

Legenda: C (10,25) H (5,10) PC pastas com adição de 10% e 25% de CG em relação aos precursores (PC + CST), entre parênteses o desvio padrão de duas amostras.

Fonte: da autora (2023).

Nota-se que as pastas com adições de CG não alteram significativamente os tempos de pega em relação às pastas H5PC e H10PC. No entanto, os coeficientes estatísticos mostram que as adições tendem a diminuir o início de pega. Destaca-se que as pastas H5PC-100%SA com adição de CG apresentam tempo de final de pega superior a 1 dia, indicando lenta reação desse composto. Nota-se que para as pastas C10H5PC os tempos de início de pega são de 372 min e 77 min para respectivamente 100% e 70% de SA.

Figura 51 – Análise estatística dos tempos de pega para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial C: gráficos Pareto dos efeitos estimados e médias com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: da autora (2023).

Enquanto as pastas com teores de 10% de PC e adições de CG apresentam tempos de início de pega inferiores a 122 minutos. A pasta C25H5PC com 70% de solução alcalina apresenta os menores valores. Essas observações corroboram com a indicação de que o teor de água para sólido leva a interconexão das partículas não

reagidas e os produtos formados, induzindo a perda de trabalhabilidade e a rápida pega das pastas híbridas produzidas com PC. A perda de fluidez dessas pastas ocorre em até 30 minutos para as pastas com menor teor de solução alcalina, e está associada com a menor relação água para sólidos (0,38-0,32) dessas pastas do que para as sem adição de CG (0,41), conforme apresentado na Tabela 14.

6.3.3.2 Calorimetria semi-adiabática das pastas com adição de CG

A Figura 52 apresenta os resultados de calorimetria semi-adiabática para as pastas com adição de CG e a Tabela 32 a síntese do calor liberado. Os picos de temperatura das pastas C10H5PC e C25H5PC são respectivamente cerca de 6% e 8% menores do que para a pasta H5PC. Essa redução indica menor condensação das espécies dissolvidas, e pode estar associado com a menor reatividade química do CG em meio alcalino.

Tabela 32 – Síntese da calorimetria semi-adiabática para pastas com adição de CG.

Material	Calor Acumulado J/g	Temperatura Máxima (°C)	Tempo temperatura máxima (min)	Calor Acumulado na Temperatura Máxima (J/g)
100CG	283	26,12	17	8
C10H5PC	305	25,06	64	21
C25H5PC	245	24,57	58	17
C25H5PC-SA	338	25,29	111	38
C25H10PC	332	25,80	72	25

Legenda: 100CG pasta álcali-ativada com 100% de CG, C (10,25) adição de CG em relação aos precursores (CST+PC), H (5,10) PC teor de substituição da lama por PC, SA pasta com 100% de solução alcalina.

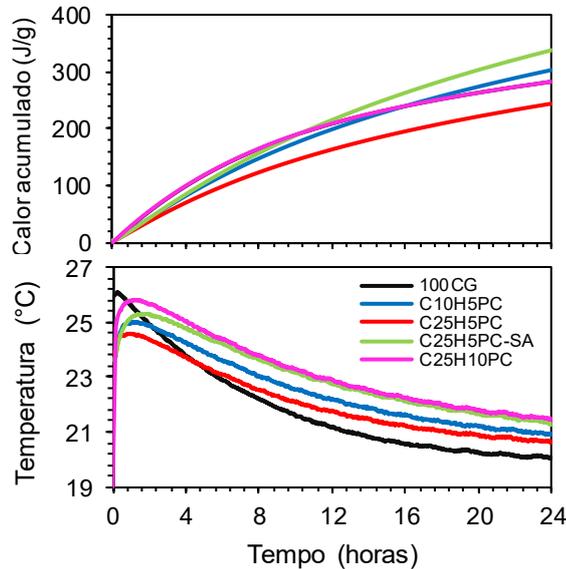
Fonte: da autora (2023).

Sugere-se que o alto teor de material volátil e minerais semicristalinos (quartzo, caulinita e moscovita) do CG atrasam a condensação das espécies de Si e Al. Já que essas partículas menos reativas tendem a recobrir os aluminossilicatos do CST, e posteriormente reduzem a polimerização da matriz álcali-ativada.

A pasta com 100% de CG apresenta pico agudo de temperatura em poucos minutos após a interação dos materiais, a pasta não apresenta endurecimento em temperatura ambiente, mesmo após 28 dias de reação. A pasta 100CG apresenta calor acumulado (283 J/g) após 24 horas de reação próximo ao das pastas C10H5PC e C25H5PC. Infere-se que o pico de maior intensidade e curto para a pasta 100CG indica reação exotérmica do carbono, liberando grande energia inicial, porém não

houve formação de produtos de reação estáveis que contribuem com o endurecimento e ganho de resistência mecânica.

Figura 52 – Calorimetria semi-adiabática das pastas híbridas alcalinas com adição de CG.



Legenda: 100CG pasta álcali-ativada com 100% de CG, C (10,25) adição de CG em relação aos precursores (CST+PC), H (5,10) PC teor de substituição da lama por PC, SA pasta com 100% de solução alcalina.

Fonte: da autora (2023).

6.3.3.3 Resistência à compressão das pastas com adição CG

A Figura 53 apresenta o aspecto visual das pastas híbridas alcalinas com adição de CG aos 28 dias, antes de serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão. A coloração dos corpos de prova é grafite, devido à alta presença de carbono nos resíduos CG, e o maior teor de CG induz um tom um pouco mais escuro. Destaca-se que não houve aparecimento de eflorescência após 28 dias de reação.

Figura 53 – Aspecto visual das pastas híbridas alcalinas com adição de CG.

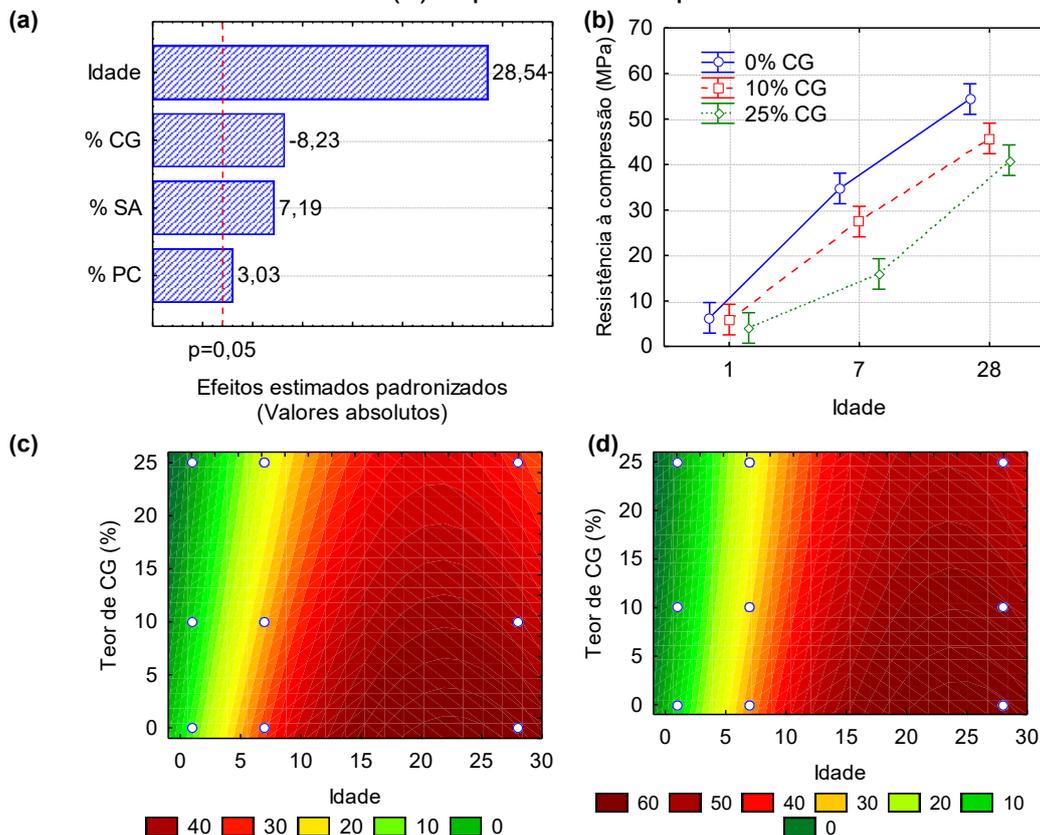


Fonte: da autora (2023).

A análise da resistência à compressão das pastas híbridas com adição de CG foi realizada por meio do experimento fatorial, em que se analisou os fatores, teor de cimento Portland (5% e 10%), adição de CG (0%, 5% e 10%), teor de solução alcalina (70% e 100%) e a idade dos corpos de prova (1, 7 e 28 dias).

A Figura 54 apresenta a média da resistência à compressão para as pastas híbridas com adição de CG. Há incremento da resistência à compressão ao longo do tempo, por exemplo, a resistência vai de 6 MPa (1 dia) para 46 MPa (28 dias) para as pastas com 10% de adição de CG. No entanto, a maior adição do CG reduz a resistência mecânica das pastas, são observados valores de 4 MPa (1 dia) e 41 MPa (28 dias) para as com 25% de CG, enquanto a sem adição apresenta resistência aos 28 dias de 54 MPa. Percebe-se que estatisticamente no primeiro dia de reação o teor de CG adicionado não afeta a resistência mecânica, já que as médias estão no intervalo de confiança (barras verticais), porém a partir dos 7 dias nota-se diferenças significativas.

Figura 54 – Análise estatística da resistência à compressão para as pastas álcali-ativadas referentes ao experimento fatorial C: (a) gráficos Pareto dos efeitos estimados, (b) médias com intervalo de confiança de 95%, (c) superfície de resposta 5%PC e 70%SA e (d) superfície de resposta 5%PC e 100%SA



Fonte: da autora (2023).

A análise estatística está demonstrada no gráfico Pareto dos efeitos estimados e a Tabela A11 do Apêndice A a tabela ANOVA. Nota-se que a idade é o principal fator que estatisticamente afeta a resistência mecânica, seguida pelo teor de CG. Quanto maior for o teor de CG adicionado, menor será a resistência mecânica. A menor resistência mecânica para as pastas híbridas com adição de CG pode estar associada com a presença do resíduo menos reativo (como demonstrado pela análise do potencial Zeta e calorimetria) e com maior teor de carbono (análise química das partículas do CG), já que o CG não foi calcinado por razões ecológicas (liberação de gases de efeito estufa).

6.3.4 Considerações Parciais do estudo de pastas

Considerando os resultados apresentados, destaca-se que a substituição da lama calcinada (CST) por cimento Portland acelerou os mecanismos de reação alcalina. A adição de cálcio proporcionou endurecimento em temperatura ambiente e ganho de resistência mecânica. Em contrapartida, as pastas híbridas alcalinas com FGD, apesar de apresentarem endurecimento em temperatura ambiente, tem baixo ganho de resistência mecânica, sugerindo a formação de microestrutura instável.

Destaca-se que por meio da análise do experimento fatorial a pasta com 5% de substituição da lama por fontes de cálcio (FGD ou PC) foi considerada ótima para a continuidade da pesquisa (estudo de argamassas). E o teor de solução alcalina considerado ótimo foi o de 70%, já que apresentou bom desempenho mecânico, apesar do menor teor de silicato de sódio.

Verifica-se também que as adições de resíduo de mineração sem calcinação, modificou os mecanismos de reação química e o desempenho mecânico das pastas híbridas alcalinas com PC. O elevado teor de materiais orgânicos e carbonosos podem ter inibido o processo de reação.

6.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PASTAS

Baseado nas informações do estado fresco e endurecido obtidas no item anterior, foi planejada a análise microestrutural das pastas álcali-ativadas, por meio de difração de raio X, espectroscopia de infravermelho e MEV/EDS.

6.4.1 Difração de raio X das pastas álcali-ativadas

A Figura 55 apresenta os difratogramas de raio X para as pastas álcali-ativadas com um dia de reação (linhas cinza-escuro) e 28 dias (linhas pretas), a linha cinza-claro apresenta o resíduo CST (explicado na Figura 26). A principal característica do difratograma é o aparecimento do halo amorfo (ou semicristalino) entre posições 2θ de 25° e 40° , o deslocamento do centro do halo (em relação ao precursor inicial) para ângulos maiores após a reação alcalina, indica formação da matriz polimérica (géis de reação) (DUXSON *et al.*, 2006; TCHUENTE *et al.*, 2019). A maior intensidade de formação do halo amorfo é associada com as propriedades mecânicas da matriz formada, quanto maior a intensidade maior é a resistência mecânica (MONZO, 2008).

A pasta álcali-ativada sem adição de cálcio (G0PC) há presença de halo amorfo entre 22° e 32° , com intensidade um pouco maior aos 28 dias, indicando maior formação da matriz álcali-ativada. O que é associado ao incremento da resistência mecânica ao longo do tempo. O índice de cristalinidade (IC – cujo cálculo está explicado no APÊNDICE B) é de 34% e 25% para em 1 dia e 28 dias respectivamente, a redução da cristalinidade confirma a maior formação da matriz álcali-ativada.

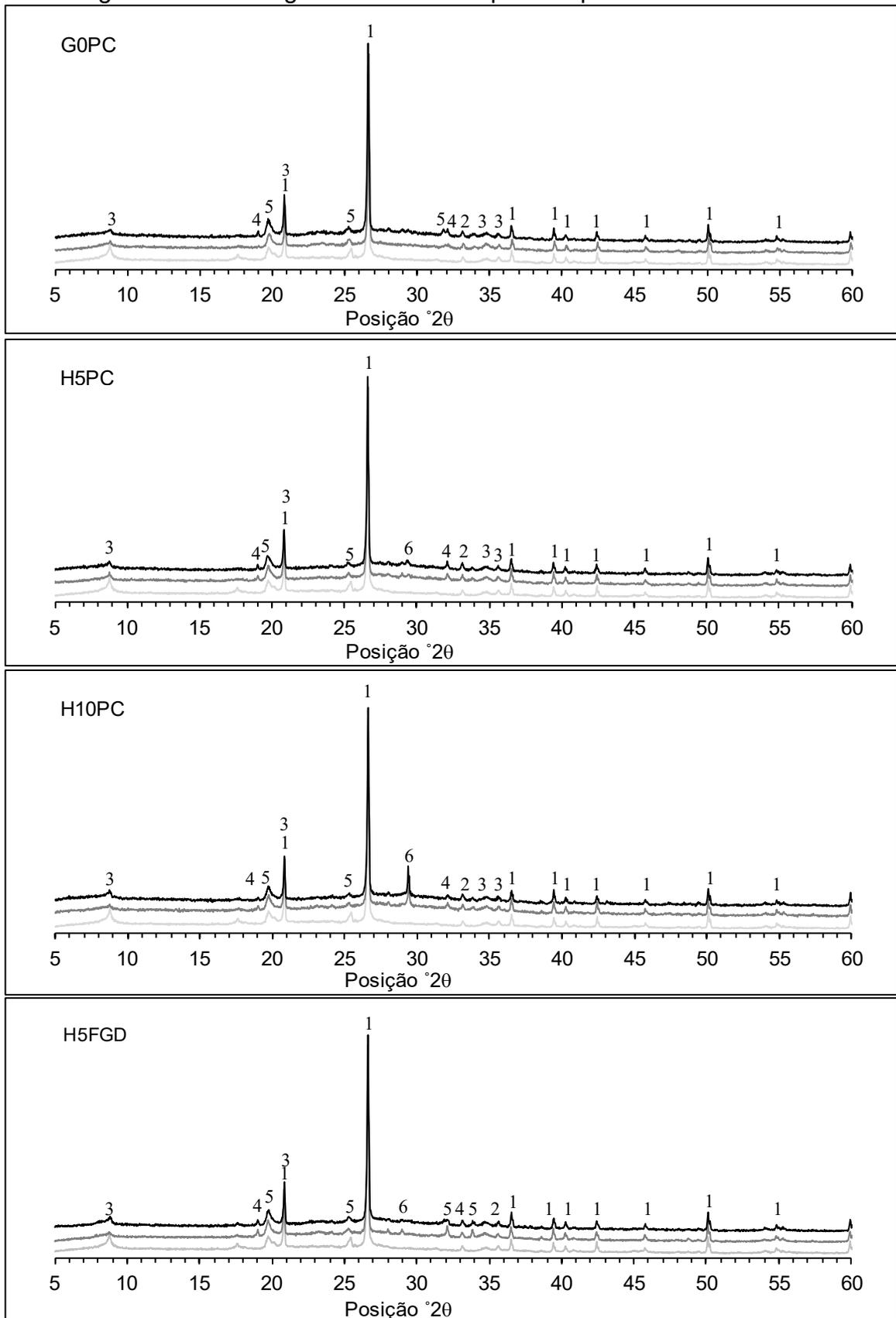
Destaca-se que as pastas híbridas alcalinas com cimento Portland (H5PC e H10PC) apresentam difratogramas similares ao observado para a pasta G0PC. Há formação do halo amorfo entre posições 2θ de 25 a 32° (TCHUENTE *et al.*, 2019). Não são observadas reflexões características de hidratos do cimento Portland, como, por exemplo, C-S-H e etringita, no entanto, reflexões de calcita (CaCO_3) são observadas na posição 2θ próxima de 29° . O aparecimento da calcita sugere que parte dos íons de Ca^{2+} não foram incorporados na matriz polimérica, assim como observado por Huang *et al.* (2018). O IC das pastas híbridas alcalinas refletem no desempenho mecânico, as pastas H5PC (5% PC) apresentam 29% e 26% de IC, enquanto H10PC 27% e 26%, para as idades de 1 e 28 dias, respectivamente.

A pasta com 5% de FGD em substituição ao CST (H5FGD) apresenta difratograma similar aos das demais pastas álcali-ativadas nessa pesquisa. Não são identificadas reflexões características da anidrita (proveniente do FGD) logo no primeiro dia de reação, sugerindo que o sulfato de cálcio reagiu rapidamente no meio alcalino, assim como observado por Cabrera-Luna *et al.* (2021). Apesar da reação da anidrita no meio alcalino, que consistiu na liberação de íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , não são observadas reflexões de etringita, C-S-H ou gesso, portanto, infere-se que o íon de cálcio tende a se incorporar na estrutura polimérica (conferindo resistência mecânica). Enquanto os íons de sulfato se ligam ao sódio formando os sulfatos de sódio, tenardita e burkeita. A estimativa do IC mostra que a pasta H5FGD apresenta maior cristalinidade do que as amostras H5PC e G0PC, com valores de 35% (1 dia) e 30% (28 dias), confirmando o baixo desenvolvimento mecânico dessas pastas ao longo do tempo. Ressalta-se que pouquíssimas são as pesquisas que utilizam o sulfato de cálcio (anidrita) como reagente alcalino em pastas álcali-ativadas, compostas com aluminossilicatos com baixo teor de cálcio.

Observa-se após a reação alcalina presença de picos cristalinos característicos de sulfatos de sódio (tenardita – Na_2SO_4) e carbonato de sulfato de sódio (burkeita - $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$). Essas duas fases podem ser associadas com o excesso de íons de sódio (Na^+) na solução porosa, que ao não se incorporar na matriz álcali-ativada tendem a se ligar com sulfatos (SO_4^{2-}) provenientes do resíduo, e/ou com carbonatos (CO_3^{2-}) provenientes do contato do material com a atmosfera. Essas fases com sódio são reportadas em outros trabalhos na literatura como fases secundárias à reação alcalina (LANCELLOTTI *et al.*, 2010; PASUPATHY *et al.*, 2017).

Destaca-se que as reflexões nas posições 2θ de $26,6^\circ$, $35,6^\circ$ e $20,7^\circ$ são características de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})$) respectivamente. A análise dos difratogramas indicam que essas fases (mais cristalinas) permanecem inertes e agem como impurezas na microestrutura formada. A presença dessas fases não reagidas também foi observada por Cheng *et al.* (2018) em materiais álcali-ativados produzidos com resíduos de mineração de carvão.

Figura 55 – Difratogramas de Raio X para as pastas álcali-ativadas.



Legenda: 1 Quartzo (ICSD 62404), 2 Hematita (ICSD 22505), 3 Muscovita (ICSD 30297), 4 Tenardita (ICSD 27654), 5 Burkeita (ICSD 70119) e 6 Calcita (ICSD 40113).

Fonte: da autora (2023).

A Figura 56 apresenta o difratograma de raio X para as pastas com CG, há prevalência de reflexões de quartzo ($26,6^\circ 2\theta$), hematita ($35,6^\circ 2\theta$), moscovita ($20,6^\circ 2\theta$) e caulinita ($12,3^\circ 2\theta$), mesmo após a reação alcalina. Há formação do halo amorfo de baixa intensidade entre posições 2θ de 25° a 32° , indicando a formação da matriz polimérica. O índice de cristalinidade para as pastas com CG é de 28% e 30% para C10H5PC e C25H5PC, respectivamente, valor próximo da H5PC. Indicando que a intensidade de formação da matriz polimérica é similar no primeiro dia de reação para essas três pastas. No entanto, aos 28 dias o IC é ligeiramente maior para a pasta C25H5PC (29%) do que para a C10H5PC (26%) e H5PC (27%), sugerindo menor intensidade de formação da matriz polimérica, e por consequência menor resistência mecânica.

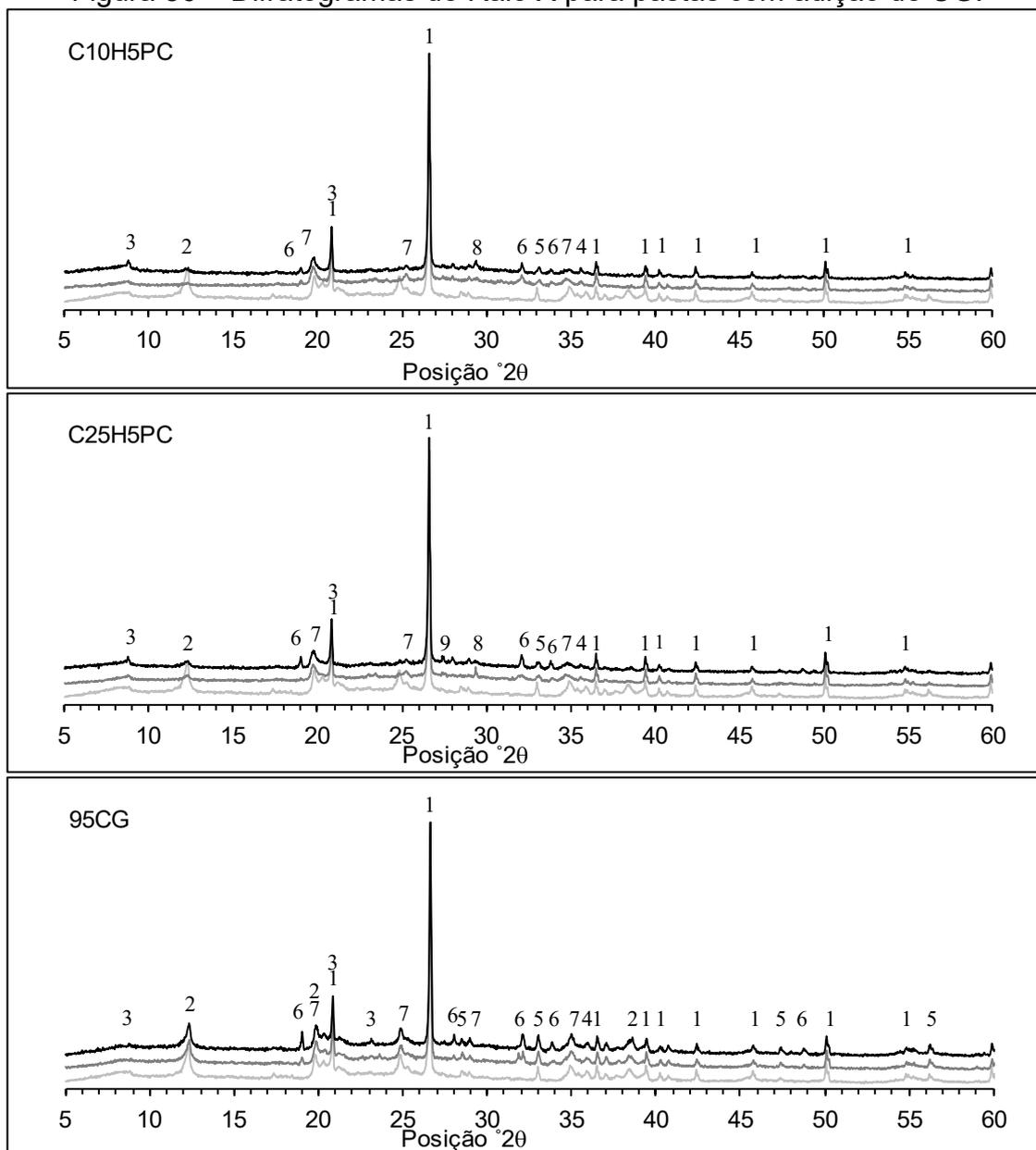
Reflexões características da pirita nas posições 2θ de 33° e 56° desaparecem dos difratogramas de Raio X nas pastas C10H5PC e C25H5PC aos 28 dias. Indicando que esse mineral foi consumido durante a reação alcalina ao longo do tempo. Já que, são observadas reflexões de pirita na pasta C25H5PC com 1 dia de cura, mas não aos 28 dias. Os sulfetos de ferro (FeS_2) e sulfatos ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) presentes no resíduo CG ao entrarem em contato com o meio alcalino, e com o calor liberado pelas reações químicas, podem sofrer oxidação da camada superficial, liberando íons de $\text{Fe}^{2+/3+}$ e SO_4^{2-} na solução porosa (CALDEIRA *et al.*, 2003).

A pasta 95CG apresenta difratograma de Raio X bem heterogêneo e de característica cristalina, ressalta-se que essa pasta não endurece e nem ganha resistência mecânica. As principais fases que compõem a pasta são quartzo, caulinita, muscovita e pirita, que não se modificam durante a reação alcalina. O índice de cristalinidade observado para essa pasta é de 45% e 36% em 1 dia e 28 dias respectivamente, sugerindo a baixa reatividade desse resíduo.

Não são evidenciadas nos difratogramas de Raio X, para as pastas com CG, novas fases de ferro, além da hematita que já estava presente no resíduo antes da calcinação. Indicando que os íons férrico e ferroso podem estar livres na solução ou então terem sido incorporados na matriz álcali-ativada, como sugere a literatura (HU *et al.*, 2019; LEMOUGNA *et al.*, 2013). Sugere-se, também, a presença de nano partículas de ferro semicristalinas que podem estar sobrepostas pela linha base do difratograma de Raio X, impedindo suas identificações. O estudo do ferro em cimentos álcali-ativados é complexo, principalmente utilizando as técnicas de DRX e FTIR, por

isso utilizou-se a técnica de espectroscopia Mössbauer para o aprofundamento dessa questão, e será explicado posteriormente.

Figura 56 – Difratomogramas de Raio X para pastas com adição de CG.



Legenda: 1 Quartzo (ICSD 62404), 2 Caulinita (ICSD 68697), 3 Muscovita (ICSD 30297), 4 Hematita (ICSD 22505), 5 Pirita (ICSD 15012), 6 Tenardita (ICSD 27654), 7 Burkeita (ICSD 70119), 8 Calcita (40113), 9 CO₂ (ICSD 22398).

Fonte: da autora (2023).

6.4.2 Espectro de FTIR das pastas álcali-ativadas

A Figura 57 apresenta os espectrogramas de FTIR das pastas álcali-ativadas com 1 dia (linhas cinza-escuro) e 28 dias (linhas pretas). De maneira geral é observado após a reação alcalina formação de bandas largas, devido às flutuações dos parâmetros geométricos (ângulo e tamanho de ligações) das ligações químicas (MOZGAWA; DEJA, 2009), indicando a presença de aluminossilicatos não ordenados (amorfos ou semicristalinos).

A primeira banda larga observada está centrada em 3444 cm^{-1} associada as ligações de água fisicamente adsorvida ou livre na estrutura formada. Entre 1300 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} são observadas bandas de vibrações de estiramento assimétrico associadas aos grupos de carbonatos (CO_3^{2-}). A banda de carbonatos está centrada em 1440 cm^{-1} , e por meio da deconvolução dos sinais apresentada na Figura 58 é possível notar a divisão da banda em 1458 cm^{-1} e 1382 cm^{-1} . A diferença da divisão da banda de carbonato é em média de 76 cm^{-1} , indicando a presença de metal monodentado conectado ao grupo de carbonato, como, por exemplo, o sódio (FINE; STOLPER, 1986).

A terceira banda larga observada vai de 900 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} associada as vibrações de estiramento de Si-O-T (T: Al, Si ou Fe), seu aparecimento indica a fusão das ligações de Si-O e Al-O formando a estrutura polimérica (PHAIR; VAN DEVENTER, 2002). O deslocamento do centro dessa banda para menores números de onda sugere incorporação do alumínio tetraédrico na estrutura dos silicatos (Si-O-Al). As ligações de Al-O dos aluminossilicatos se quebram mais facilmente que as de Si-O o que favorece num primeiro momento da reação matriz polimérica com Si/Al menor, e o centro da banda em número de ondas menores em 1 dia de reação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006). Mas com o decorrer da reação química maior teor de silício é liberado na matriz, tornando a matriz mais polimerizada e com Si/Al maior, movendo o centro dessa banda para maior número de onda (entre $1027\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$) (CHENG *et al.*, 2018; KRÓL *et al.*, 2019).

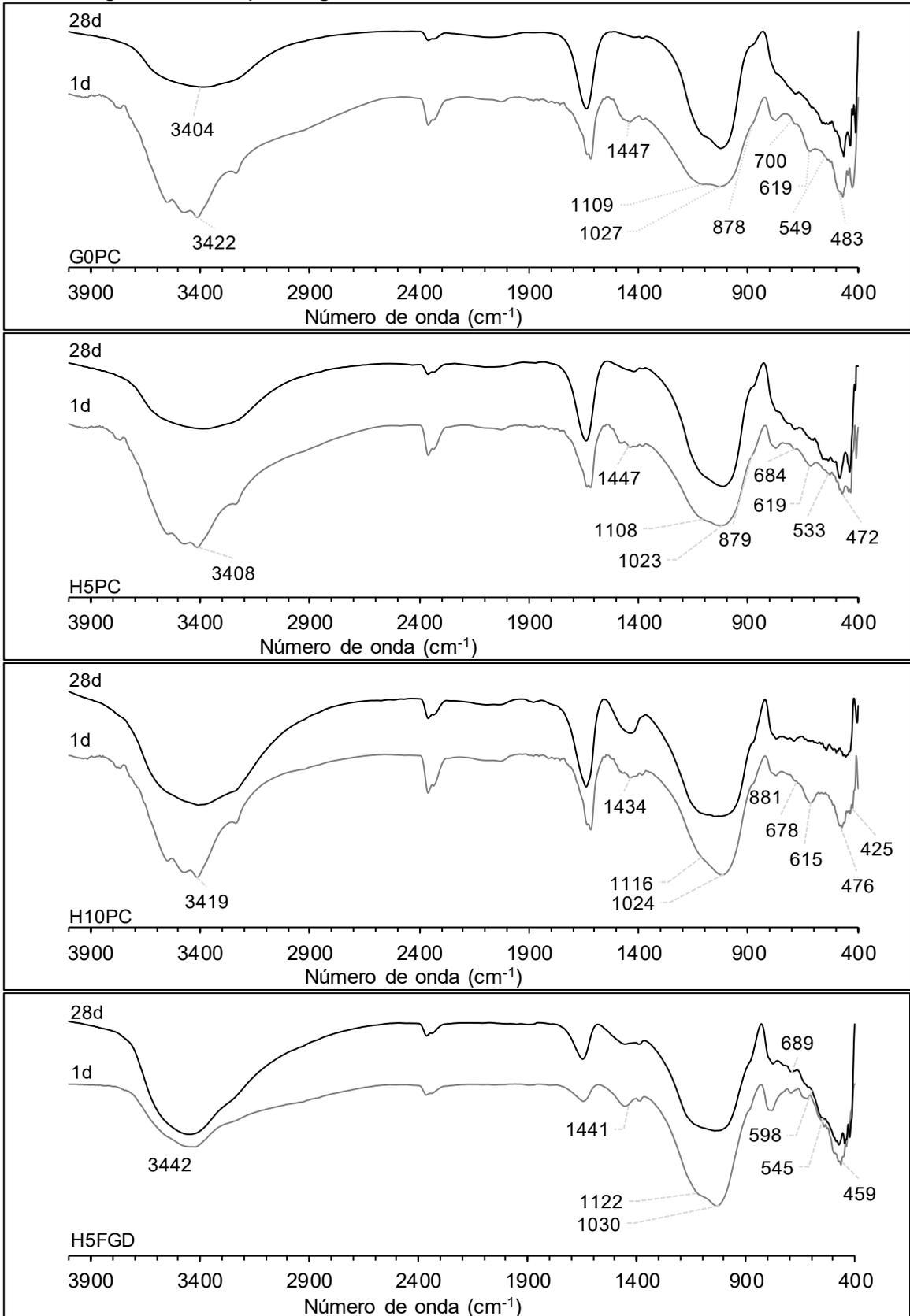
As bandas entre 400 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão associadas com as vibrações externas dos anéis de silicatos e aluminossilicatos formados por AlO_4 e SiO_4 tetraédricos conectados por átomos de oxigênio (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2007). São observadas vibrações em 694 cm^{-1} associadas a flexão simétrica de TO_4 dos anéis internos das unidades construtivas secundárias (SBU),

provavelmente anéis simples de 4 unidades. E em, 541 cm^{-1} as vibrações estão associadas a flexão assimétrica dos anéis externos das SBU, e indicam anéis com 6 unidades. As unidades construtivas secundárias podem fornecer informações sobre o ambiente em torno dos TO_4 tetraédricos, quais sejam: bidimensional ou tridimensional, número das unidades dos anéis e o tipo de anel (simples ou duplo) (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2007).

Devido ao elevado teor de silicato solúvel (sílica mais polimerizada e menos móvel) adicionado nas pastas, é improvável a formação de zeólitas cristalinas, já que não foram identificadas reflexões de zeólitas no difratograma de Raio X. Portanto, as observações do espectro de FTIR sugerem formação de aluminossilicatos com estruturas cíclicas não cristalinas. Adicionalmente se observa vibração em 470 cm^{-1} associada a flexão no plano (*in-plane*) das ligações de T-O (PHAIR; VAN DEVENTER, 2002), que durante a reação não tem sua posição alterada, já que não é dependente do grau de cristalização (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2008).

A deconvolução de alguns espectros de FTIR estão apresentados na Figura 58, e confirmam bandas entre $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (destacadas em vermelho). Devido a abundância de dados obtidos pela deconvolução, os demais resultados estão no Apêndice C. Essas bandas estão associadas com as ligações de Si-O em ponte, indicando a formação da estrutura polimérica ordenada (CRIADO *et al.*, 2007). Todas as pastas álcali-ativadas analisadas apresentam aumento na intensidade da banda em ponte ao longo do tempo, e no primeiro dia de reação a intensidade é maior para as pastas com adição de cálcio, do que para a pasta sem cálcio (G0PC). Essas observações indicam a contínua formação da estrutura polimerizada ordenada ao longo do tempo de reação, e também o incremento na formação da matriz polimérica devido à adição de cálcio, principalmente nos primeiros dias de reação, o que está associada com o maior ganho de resistência mecânica.

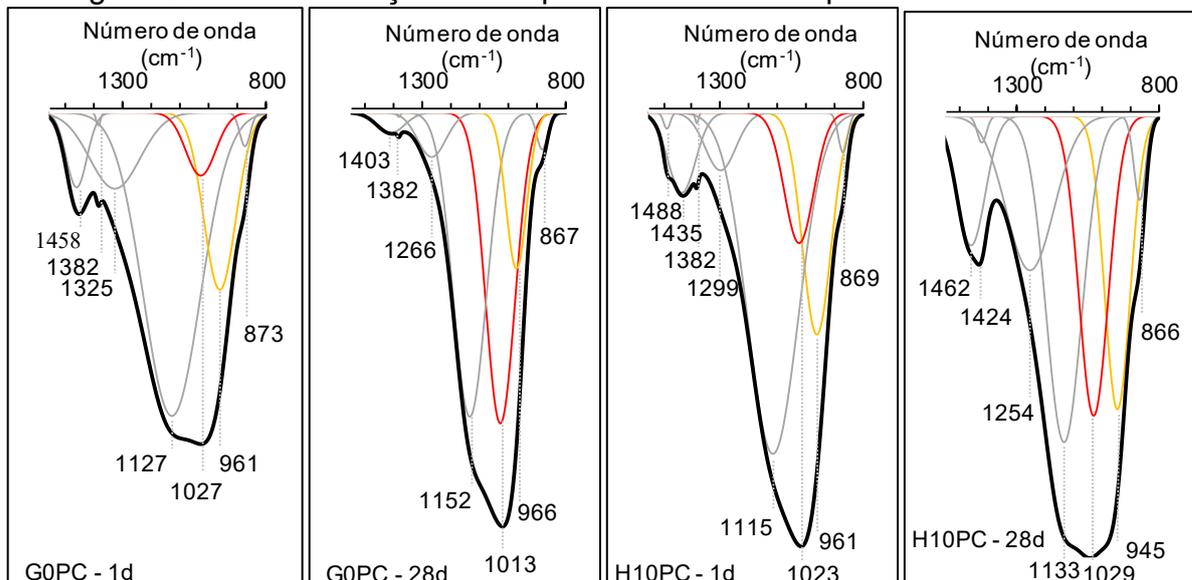
Figura 57 – Espectrogramas de FTIR dos materiais álcali-ativados.



Fonte: da autora (2023).

A intensidade das vibrações, associadas as ligações terminais de Si-O- (destacadas em amarelo – na Figura 58), reduz ao longo do tempo de reação para a pasta G0PC. E indica a transformação do silicato amorfo em uma estrutura polimerizada ordenada, já que há incremento na intensidade da ligação de ponte. No entanto, o espectro de FTIR para pasta H10PC tem maior intensidade da banda entre 940–980 cm^{-1} , nesse caso, as vibrações podem estar associadas a presença do gel C-A-S-H (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2008, 2011). Essas observações da deconvolução das vibrações confirmam a coexistência da matriz de aluminossilicato polimerizado e do gel C-A-S-H, esse último proveniente da hidratação do cimento Portland.

Figura 58 – Deconvolução dos espectros de FTIR de pastas álcali-ativadas.



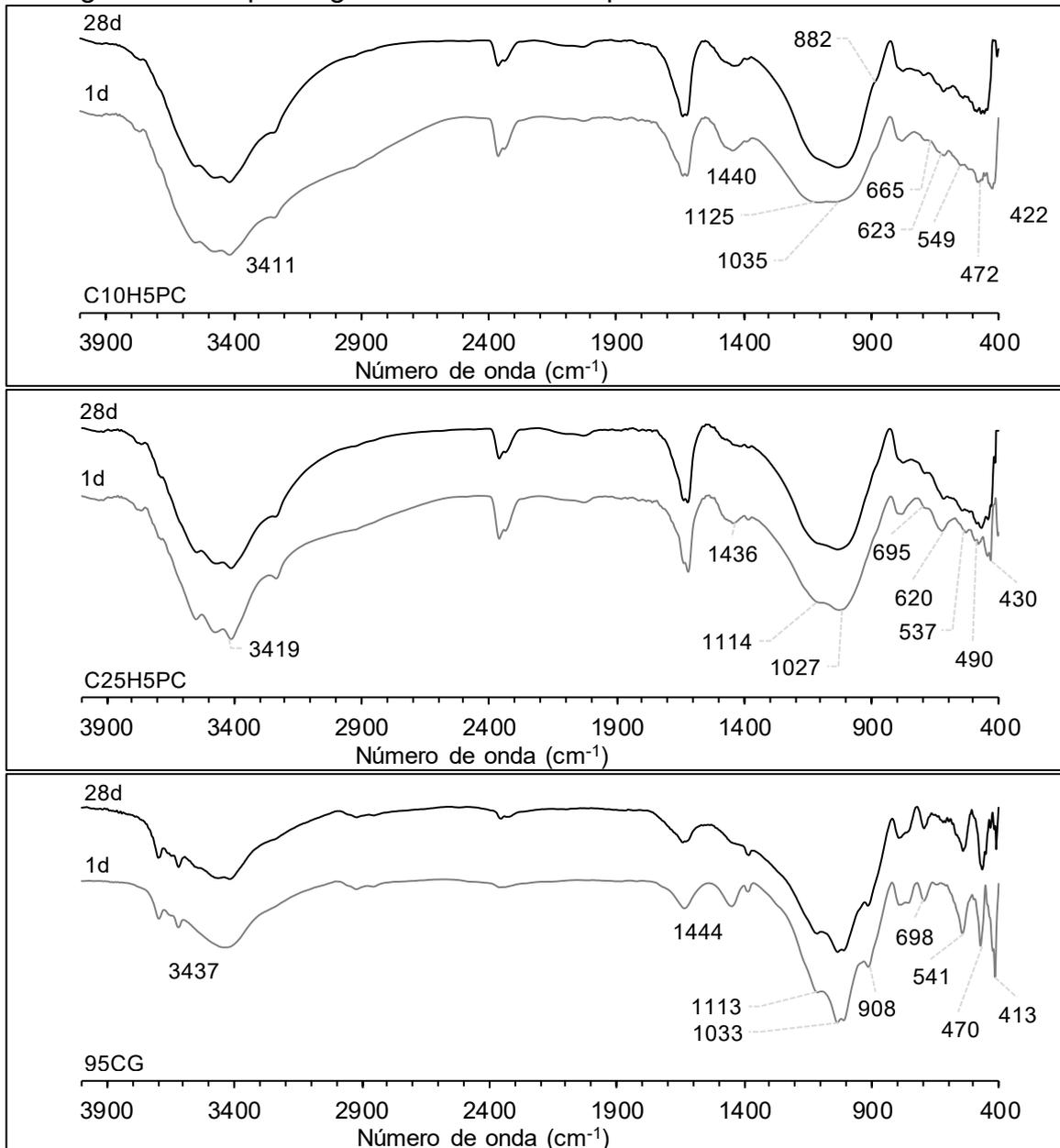
Fonte: da autora (2023).

A banda próxima a 626 cm^{-1} está associada com as vibrações de flexão de S-O (CALDEIRA *et al.*, 2003), indicando a presença de sulfatos (SO_4^{2-}) na estrutura da pasta. A banda de estiramento assimétrico do S-O pode estar sobreposta na região entre 900 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Mas, por meio da deconvolução do espectro nessa região, apresentada na Figura 58, é observada uma banda de vibração em 1127 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} para as pastas com 1 dia e 28 dias respectivamente, indicando a presença de sulfatos na matriz formada.

Os espectros de FTIR das pastas CG e FGD apresentam maior intensidade das bandas de vibração dos sulfatos (Figura C4 e C5 do APÊNDICE C). O resíduo CG sem tratamento térmico é composto de sulfetos (pirita) e sulfatos, que podem se

oxidar durante a reação alcalina, para formação de novas fases, como as detectadas pela difração de raio X (tenardita). A Figura 59 apresenta os espectros de FTIR para as pastas com adição de CG, as mudanças nas bandas de vibração são muito similares aos da pasta H5PC, embora haja evidência de maior intensidade das bandas de carbonatos. As bandas de carbonatos são mais intensas para os materiais álcali-ativados com adição de CG, devido à composição química desse resíduo, por exemplo, o CG por não ser calcinado apresenta grande teor de carbono

Figura 59 – Espectrogramas de FTIR das pastas álcali-ativadas com CG.



Fonte: da autora (2023).

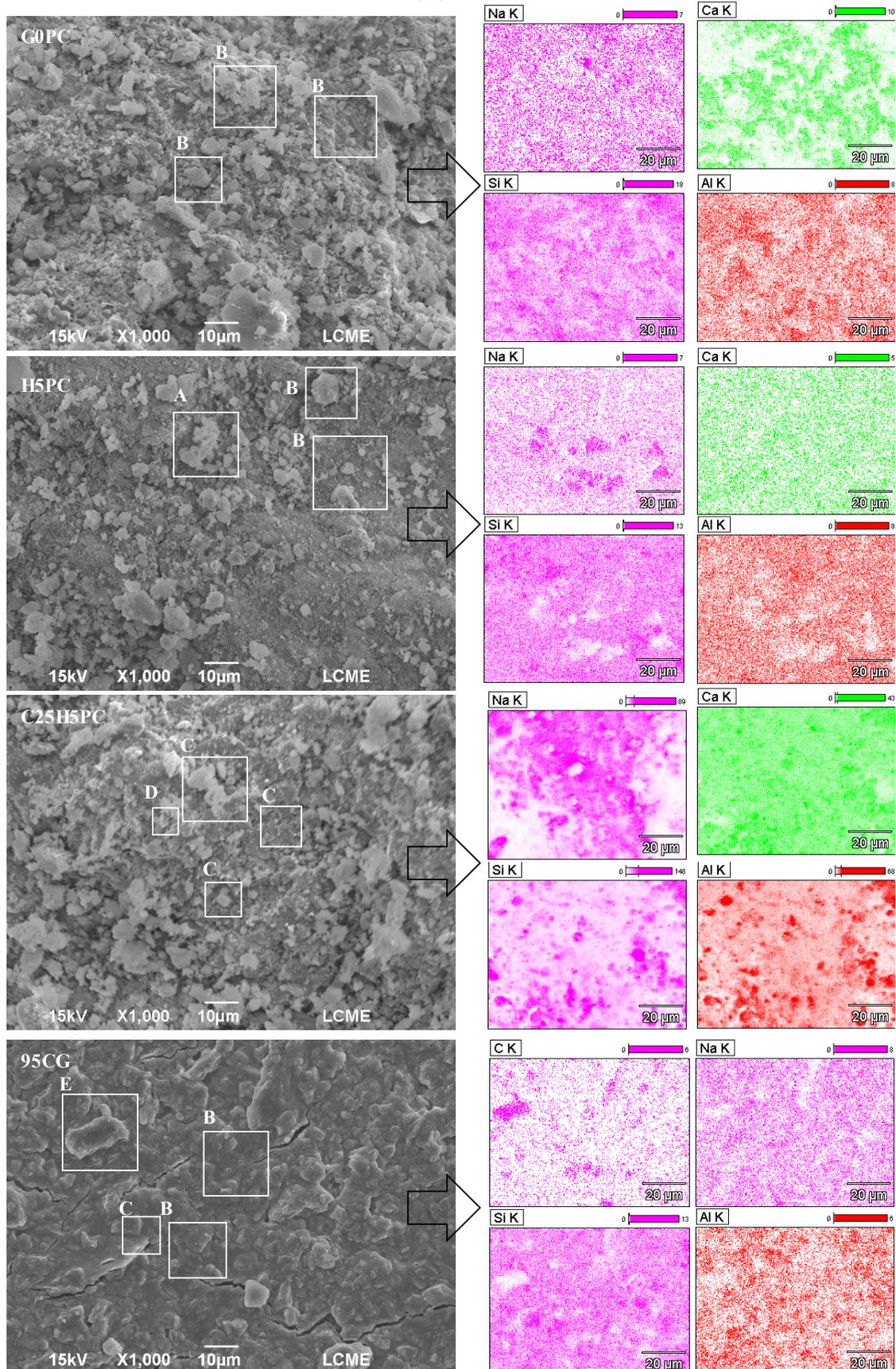
6.4.3 Análise do MEV e EDS das pastas álcali-ativadas

A Figura 60 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura e da análise elementar pelo EDS. A análise de EDS indica a formação das redes poliméricas (N-A-S-H e C-A-S-H) e também na matriz com adição de CG dos (N-A(F)-S-H), indicando a possível incorporação do íon de ferro na matriz. O mapa elementar das pastas com cimento Portland mostra distribuição homogênea do cálcio na matriz formada. Na pasta H5PC, na qual o aluminossilicato é substituído pelo cimento Portland, é observada a formação do C-A-S-H, nesse caso o cátion de cálcio com o sódio auxilia no balanceamento das cargas iônicas dos produtos da reação alcalina. Ressalta-se que as fases destacadas nas imagens de DRX foram identificadas pelo EDS pontual das imagens.

A Figura 61 mostra a evolução microestrutural da pasta H10PC entre as idades de 1 dia e 28 dias, ao longo do tempo há formação de uma matriz mais homogênea e com predominância de C-A-S-H. A pasta H10PC com 28 dias apresenta pontos que sugerem a presença do C-S-H e do C-A-S-H, provenientes da hidratação do cimento Portland. As pastas com um dia apresentam microestrutura mais heterogênea e com predominância da matriz polimérica. Essas observações confirmam as análises de FTIR em que se constata a coexistência da matriz polimérica com o gel C-A-S-H. O gel C-A-S-H é resultado da incorporação do Al^{3+} tetraédrico, proveniente da dissolução dos aluminossilicatos, na estrutura do C-S-H (resultado da hidratação das partículas de cimento Portland (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011).

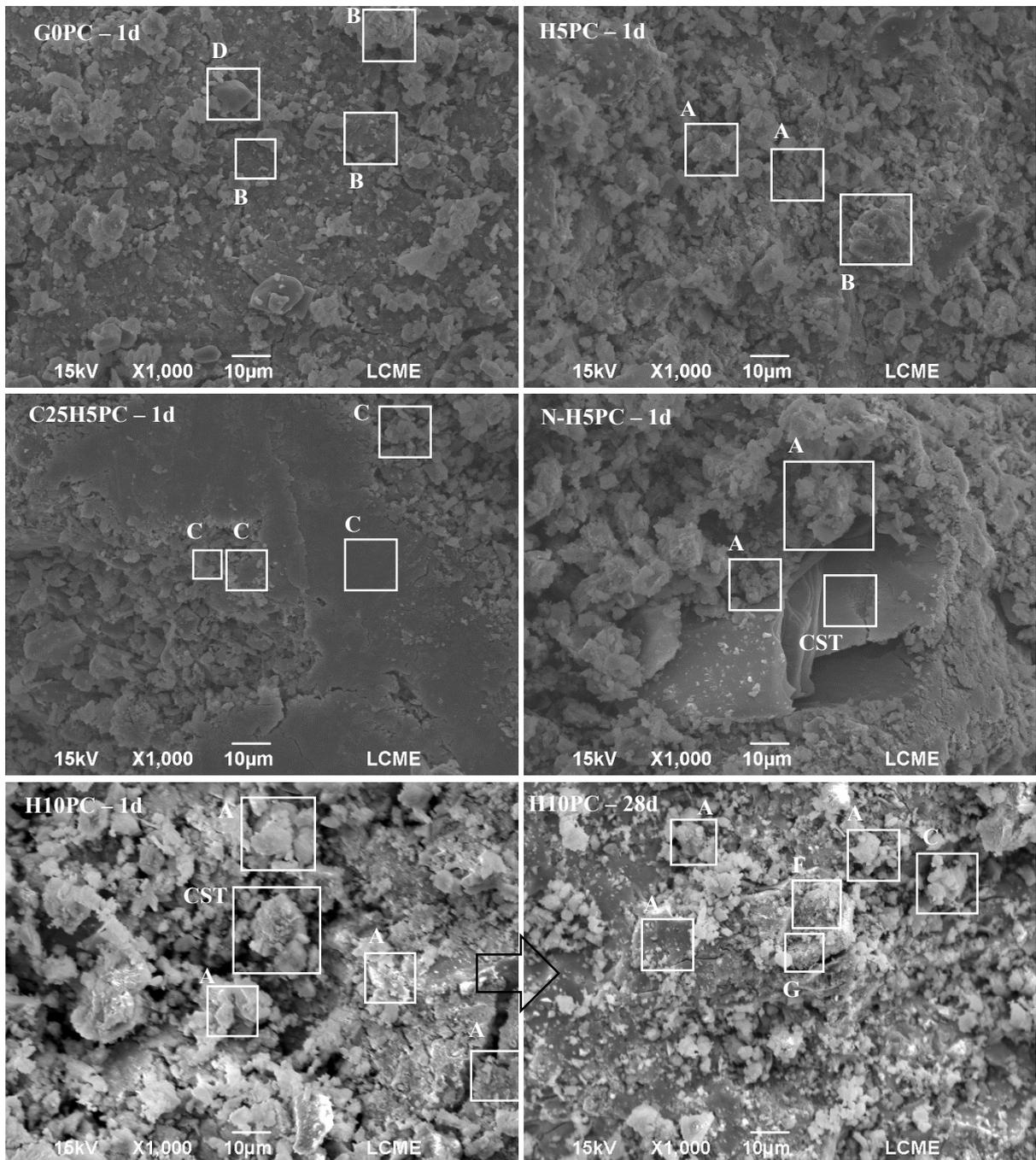
A pasta C25H5PC é constituída de N-A(F)-S-H, sugerindo a incorporação do ferro nos produtos de reação. O resíduo CG apresenta maior teor de fases de ferro, principalmente pirita, durante a reação química essas fases se transformam liberando o íon de ferro na solução porosa, o que pode resultar na incorporação desse metal na matriz polimérica. Maiores detalhes do efeito do íon de ferro na estrutura polimérica são dados no próximo item, com auxílio da técnica de ^{57}Fe Mössbauer.

Figura 60 – Imagens de MEV e mapa elemental das pastas álcali-ativadas aos 28 dias. A: C-A-S-H, B: N-A-S-H, C: N-A(F)-S-H, D: Sulfato de sódio e E: carbonato.



Fonte: da autora (2023).

Figura 61 - Imagens de MEV das pastas álcali-ativadas com 1 dia de reação e a evolução da microestrutura da pasta H10PC. A: C(N)-A-S-H, B: N-A-S-H, C: N-A(F)-S-H, D: Sulfato de sódio, E: carbonato, F: C-S-H e G: C-A-S-H.



Fonte: da autora (2023).

6.5 ANÁLISE DO EFEITO DO ÍON DE FERRO NAS PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS

6.5.1 Perda de massa ao fogo das pastas

Selecionou-se cinco pastas na idade de 28 dias para o ensaio de perda de massa ao fogo, sendo elas: 100% de CST sem adição de cálcio (G0PC), com 5% de cimento Portland (H5PC), com 25% de adição de CG (C25H5PC) e com 95% de CG e 5% de PC (95CG). Optou-se pelo ensaio de perda de massa ao fogo em mufla na condição oxidante, devido à presença de materiais voláteis e possíveis metais que podem ionizar durante o ensaio pela técnica de termogravimétrica (TG/DTG).

A Figura 62 apresenta a perda de massa ao fogo, as pastas G0PC e 95CG apresentam maior perda de massa ao final do ensaio, com valores de 23% e 22% respectivamente. Quatro principais faixas de variação de massa são destacadas, (I) até 200 °C (perda de água livre), (II) entre 200 °C e 600 °C (água nos géis de aluminossilicato), (III) de 600 °C até 800 °C (carbonatos), e por fim (IV) entre 800 °C e 1000 °C (oxidação dos íons de ferro).

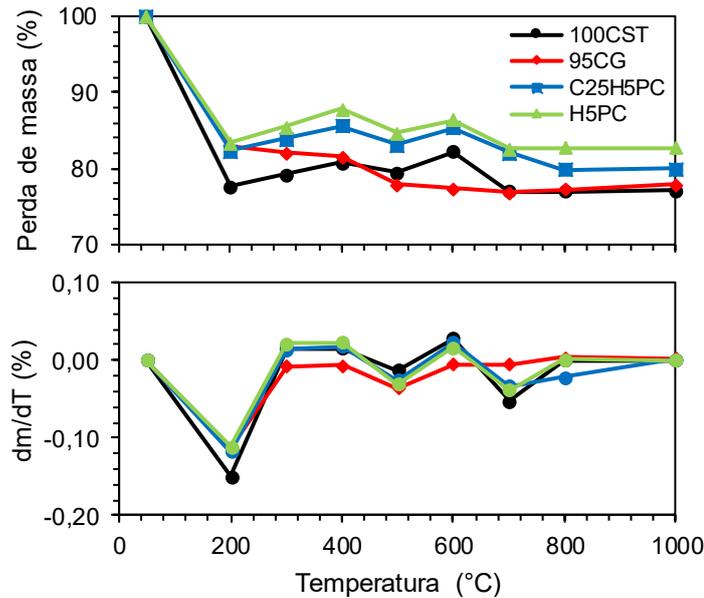
Nota-se na primeira faixa de variação de temperatura, perda de massa de 22% para a G0PC e 17% para a híbrida alcalina H5PC. A perda de água nessa região está associada a água livre na estrutura (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016). Sugere-se no caso da pasta híbrida alcalina que parte da água pode estar incorporada em géis hidratados, como o C-A-S-H, ou aprisionada na estrutura porosa.

A segunda faixa (II) destacada está relacionada com a evaporação de água presente nas estruturas polimerizadas e no C-A-S-H (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2021). Nessa faixa a perda de massa para a pasta H5PC é maior do que para as pastas G0PC e C25H5PC, indicando maior presença da matriz polimérica e do C-A-S-H na pasta híbrida alcalina, confirmando as observações da deconvolução dos espectros de FTIR. Em contrapartida, a perda de massa para a pasta 95CG nessa faixa está associada ao grande teor de material volátil presente no resíduo CG, que se ressalta, não foi calcinado.

O terceiro pico entre 600 °C e 800 °C está relacionado com a decomposição dos carbonatos (YANG *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2021), que para essas pastas estudadas podem ser carbonato de cálcio e de sódio. Nota-se que as pastas G0PC e C25H5PC apresentam perda de massa similar nessa faixa, em torno de 5%, enquanto a H5PC 3%. A adição de cálcio, proporciona a formação de produtos do tipo C-A-S-H, e reduz a formação de carbonatos de sódio. Já quanto a pasta C25H5PC é

esperado o incremento no teor de carbonatos, e por isso maior perda de massa nessa região em relação ao H5PC. Devido à presença de elevado teor de carbono no resíduo CG, quando presente nos sistemas álcali-ativados, as partículas tendem a se ligar ao sódio ou cálcio liberados dos reagentes alcalinos e cimento Portland durante a reação alcalina.

Figura 62 – Variação da perda de massa ao fogo das pastas álcali-ativadas.



Fonte: da autora (2023).

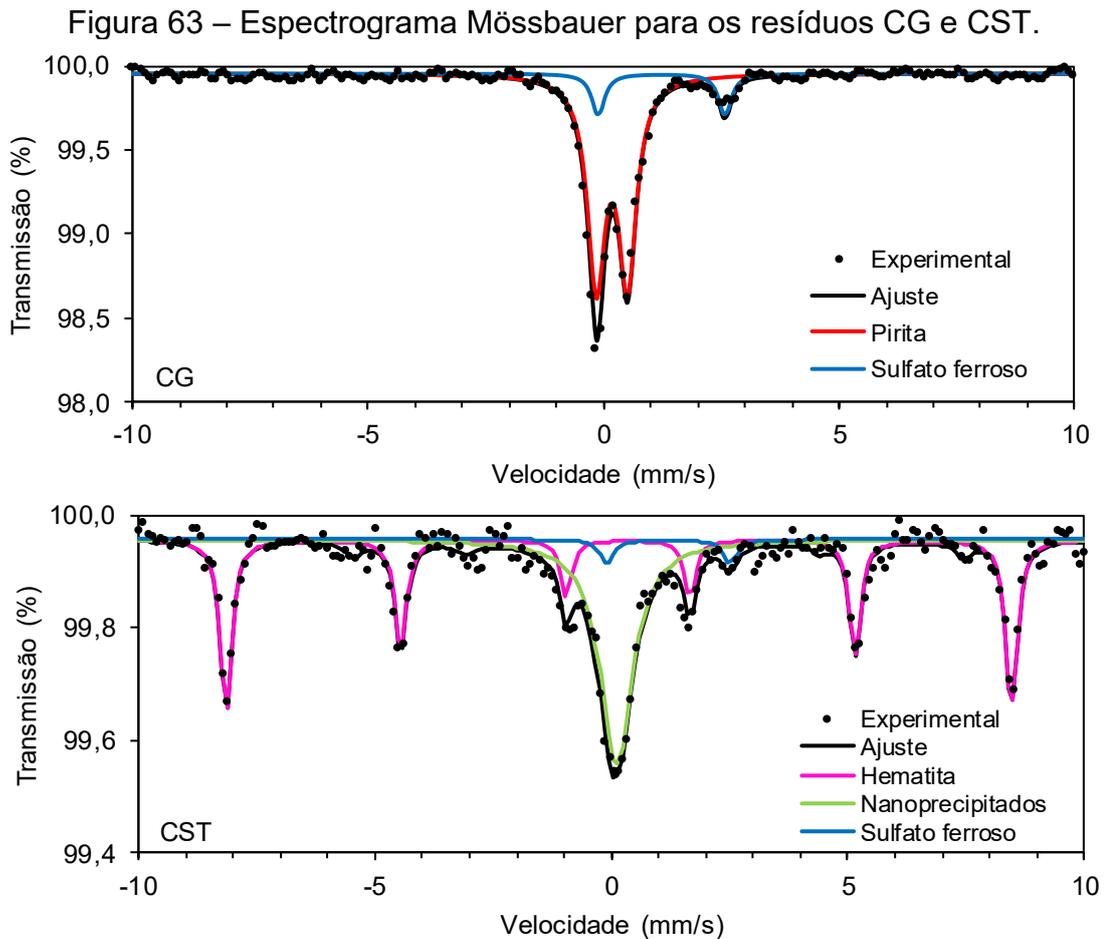
A quarta região destacada entre 800 °C e 1000 °C pode ser associada a oxirredução do íon férrico presente nas pastas (ALMALKAWI; HAMADNA; SOROUSHIAN, 2017; LASSINANTTI GUALTIERI *et al.*, 2015; XING *et al.*, 2019). Para as pastas G0PC e H5PC não é evidenciada variação de massa após 800 °C, no entanto, as pastas C25H5PC e 95CG apresentam leve incremento de massa, em cerca de 0,2% e 0,6%. A principal hipótese é a oxidação do Fe²⁺ durante a queima, com a consequente liberação de oxigênio e a formação do ferro férrico (Fe³⁺) como mostra a Equação (10).



6.5.2 Espectrograma Mössbauer dos resíduos

A Figura 63 apresenta o espectro Mössbauer para os resíduos CST e CG e a Tabela 33 apresenta os parâmetros hiperfinos de ajuste dos espectros. O espectro Mössbauer para o resíduo CG foi ajustado considerando a presença de dois dubletos. O dubleto mais intenso (linha vermelha), indica a presença de pirita, já que os parâmetros de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar são similares aos observados na literatura (AHMED *et al.*, 2003; AHMED *et al.*, 2006; DYAR *et al.*, 2013). Destaca-se que a pirita é a principal fase de ferro presente nos resíduos de mineração de carvão, com cerca de 87% do peso do espectro Mössbauer.

O segundo dubleto (linha azul) da amostra CG é atribuído a fase sulfato ferroso. Os parâmetros de ajuste são similares ao trabalho de Ahmed *et al.*, 2003, e indicam a presença de szomolnokita, principal fase primária da oxidação da pirita (CUTRUNEO *et al.*, 2014). Essas observações confirmam os resultados obtidos pela difração de raio X, na qual são observadas reflexões de pirita e de szomolnokita.



Fonte: da autora (2023).

O resíduo CST apresenta três principais contribuições, um sexteto, um dubleto e um singleto na região central do espectro. Os parâmetros de ajuste do sexteto (linha vermelha) confirmam a presença de hematita, com 52% da área relativa no espectro Mössbauer. A análise do espectro Mössbauer confirma que a hematita é a principal fase de ferro presente na CST obtida com a transformação térmica da pirita (LIU *et al.*, 2022, ZHANG *et al.*, 2014).

O dubleto (linha azul) apresenta contribuição estatística baixa, cerca de 4% da área do Mössbauer, mas os parâmetros são similares ao sulfato ferroso identificado por Audley *et al.* (1986) e Levinson (1979). A baixa contribuição desse dubleto no espectro Mössbauer justifica a não identificação de reflexões da fase de sulfato no difratograma de Raio X da CST.

A última contribuição importante ocorre como um singleto (linha verde) na região central do espectro com 44% de contribuição estatística e apresenta difícil interpretação. Portanto, para se chegar a uma interpretação foi realizada uma vasta pesquisa de minerais e argilominerais que pudessem justificar esse singleto.

Sabe-se que após a calcinação em mais de 700°C do resíduo de carvão as principais fases remanescentes são a hematita e o quartzo, além de que em alguns casos são observadas a illita, muscovita e clorita (FRIAS *et al.*, 2012). Então, num primeiro momento da interpretação foi levantada a possibilidade da presença de fases de Fe-minerais. Os minerais inicialmente sugeridos foram a marcassita, illita e a clorita, no entanto, os parâmetros Mössbauer descritos na literatura (TANJEA; JONES, 1984; LEVINSON, 1979) para esses minerais são muito diferentes dos obtidos nesse trabalho.

Então, foi proposta a possibilidade de o singleto ser associado com o Fe³⁺ tetraédrico estrutural na metacaulinita. Mas, ainda que o δFe (deslocamento isomérico) seja menor que 0,3 (característico de Fe³⁺ tetraédrico), o desdobramento quadrupolar (ΔEQ) deve estar entre 1 e 1,4 mm/s para sugerir o Fe³⁺ de alta desordem estrutural (MURAD; WAGNER, 1989), portanto, não foi possível associar esse singleto a caulinita ou metacaulinita.

Cogitou-se a possibilidade de o singleto ser associado com a nontronita, um aluminossilicato hidratado de ferro, sódio e magnésio do grupo da esmectita, decomposto em temperaturas acima de 800°C. Na literatura é identificado o singleto de baixa intensidade associado ao Fe³⁺ tetraédrico para o mineral nontronita, no entanto, a principal contribuição no espectro Mössbauer para a nontronita é o Fe³⁺

octaédrico (BARON *et al.*, 2017; MACKENZIE; ROGERS 1977). Portanto, não é possível associar a nontronita com o singlete observado para o resíduo CST, já que deveria também haver contribuições do Fe³⁺ octaédrico.

Portanto, a hipótese fisicamente possível é de que o singlete está associado com o íon de ferro superparamagnético, que pode ter uma pequena contaminação por alumina, resultado do processo de moagem em moinho de bolas (CÓTICA *et al.*, 2006; PAESANO *et al.*, 2004). A maior contribuição no espectro Mössbauer pode estar relacionado com a redução do tamanho de partículas, sugerindo a presença de aglomerados de nanopartículas. Já que o resíduo CST foi submetido ao processo de calcinação e moagem em moinhos de bolas.

Portanto, sugere-se que a contribuição do Fe³⁺ tetraédrico (linha verde) identificado no espectro Mössbauer do CST está associado com nano precipitados cristalinos de ferro, o baixo deslocamento quadrupolar indica elevada simetria da estrutura e maior cristalinidade. Devido às características dos parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer não foi possível atribuir uma fase específica para esse singlete, e as dimensões pequenas das partículas não permite a identificação pelo difratograma de Raio X da fase associada, situação similar foi observada por Lemougna *et al.* (2013).

Tabela 33 – Parâmetros de ajustes hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer.

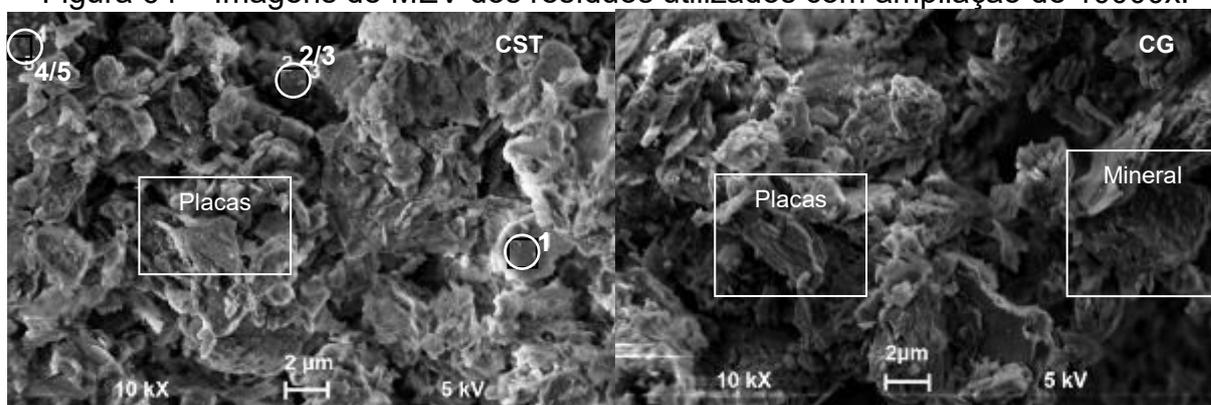
Amostra	Parâmetros de ajuste					
	Fase	Hf	δ Fe	Δ EQ	Γ	RA (%)
CST	Hematita	516	0,37	-0,19	0,29	52
	Sulfato ferroso	-	1,31	2,6	0,35	4
	Nanoprecipitados	-	0,22	-	0,82	44
CG	Pirita	-	0,29	0,66	0,45	87
	Sulfato ferroso	-	1,35	2,69	0,33	13
95CG	Pirita	-	0,3	0,57	0,41	95
	Szomolnokita	-	1,23	2,54	0,35	5
C25H5PC	Hematita	520	0,37	-0,18	0,30	36
	N-A(F)-S-H	-	0,28	0,49	0,59	60
	Sulfato ferroso	-	1,17	2,31	0,35	4
H5PC	Hematita	516	0,36	-0,19	0,30	52
	N-A(F)-S-H	-	0,21	0,38	0,35	48

Legenda: CST - lama calcinada, CG - resíduo granular não calcinado, 95CG - pasta com 95% de CG e 5% de cimento Portland, C25H5PC - 25% de adição na pasta H5PC, H5PC - pasta híbrida alcalina (5%PC e 95%CST). Hf – campo magnético hiperfino, δ Fe – deslocamento isomérico, Δ EQ – desdobramento quadrupolar, Γ – largura de linha Lorentziana, RA (%) – intensidade das fases de ferro em relação a quantidade de ferro na amostra.

Fonte: da autora (2023).

A Figura 64 apresenta as imagens MEV com ampliação de 10000x, os resíduos apresentam composição heterogênea, com formatos lamelares que sugerem a presença de argilominerais, como a caulinita e metacaulinita. Na imagem do resíduo CST estão destacados 5 pontos, que apresentam partículas circulares, o tamanho das partículas foram medidos por meio do software ImageJ. As partículas destacadas apresentam dimensões entre 50 nm e 490 nm, e indicam a presença de nanopartículas ou aglomerados de nanopartículas, confirmando o observado pela espectroscopia Mössbauer.

Figura 64 – Imagens de MEV dos resíduos utilizados com ampliação de 10000x.



Fonte: da autora (2023).

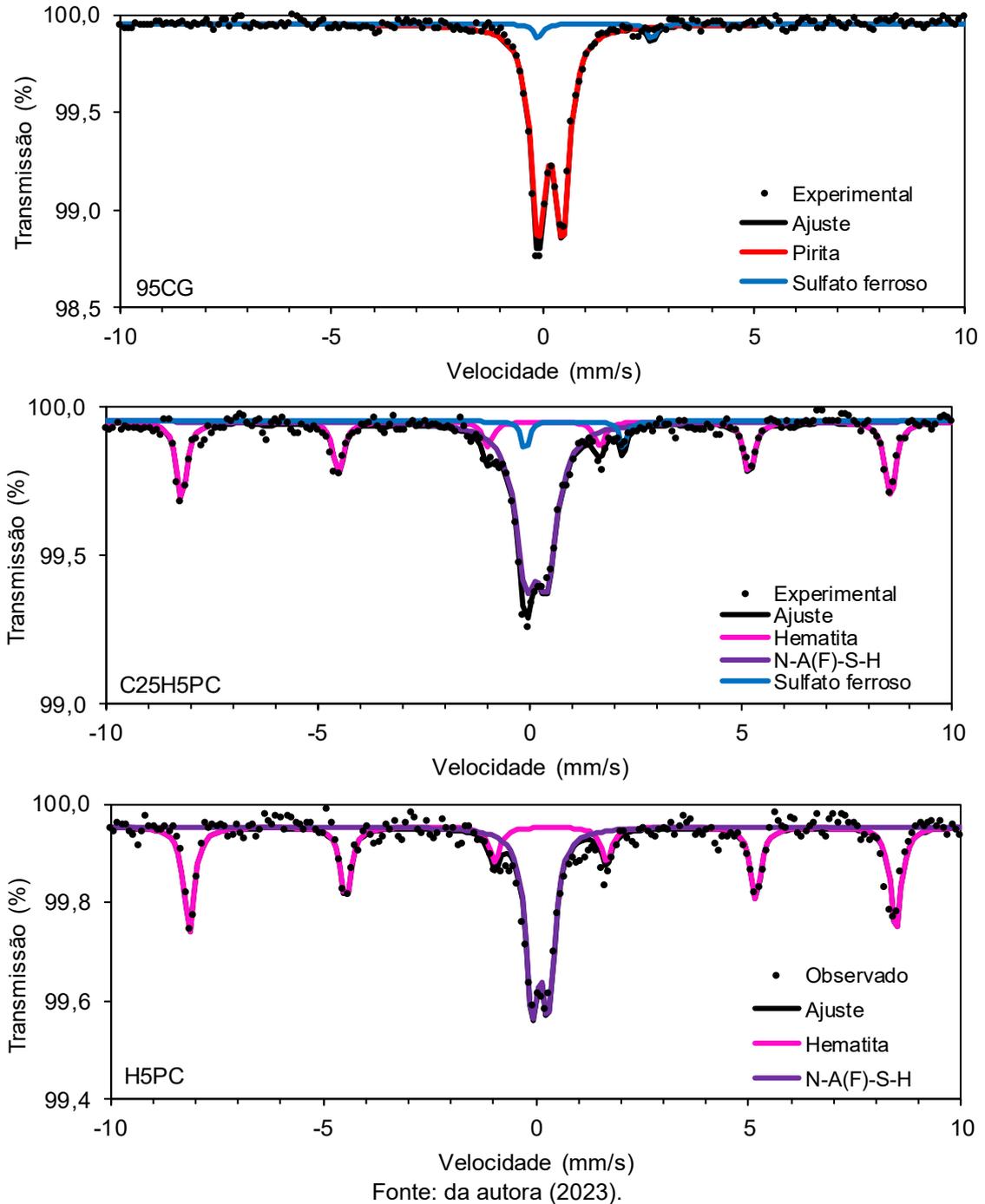
6.5.3 Espectrograma Mössbauer das pastas álcali-ativadas

A Figura 65 apresenta os espectros Mössbauer para as pastas álcali-ativadas selecionadas na idade de 28 dias. Como visto anteriormente, a pasta 95CG apresenta baixa reatividade e não endurece em temperatura ambiente. Nesse caso a presença de fases cristalinas, como o quartzo, pirita e a caulinita desfavorecem a reação química. O espectro Mössbauer da pasta 95CG apresenta duas contribuições, o primeiro dubleto de maior intensidade (linha vermelha) indica a presença de pirita, e o segundo de menor intensidade (linha azul) o sulfato ferroso (szomolnokita).

A amostra C25H5PC apresenta espectro Mössbauer com três contribuições, um sexteto característico de hematita (linha magenta) com grande contribuição estatística (34%). E dois dubletos, o primeiro característico do sulfato ferroso (linha azul) com baixa contribuição estatística (6%) e está associado com a adição do resíduo CG na pasta álcali-ativada. O segundo dubleto (linha roxa) tem alta

contribuição no espectro Mössbauer (60%) e está associado com o Fe^{3+} tetraédrico, o δFe é de 0,28 mm/s, e o ΔEQ de 0,49 mm/s, sugerindo a formação do N-A(F)-S-H.

Figura 65 – Espectrograma Mössbauer para as pastas álcali-ativadas com 28 dias.



O espectro Mössbauer para a amostra H5PC apresenta duas contribuições características, um sexteto associado a hematita, e um duplete (linha roxa) relacionado com o Fe^{3+} tetraédrico. O duplete formado pode ser relacionado com o singlete presente no resíduo CST. Onde o incremento do valor do desdobramento

quadrupolar após a reação alcalina (para o CST era de 0 mm/s e para o H5PC é de 0,38 mm/s) indica maior desordem estrutural do aluminossilicato e a possível incorporação do Fe^{3+} tetraédrico na estrutura de aluminossilicato amorfo formado.

A incorporação do ferro tetraédrico ocorre principalmente no lugar do Al^{3+} tetraédrico da rede de aluminossilicato formada, devido à carga e raio iônico parecidos (LEMOUGNA *et al.*, 2013). O deslocamento quadrupolar encontrado é menor do que o observado para outros aluminossilicatos encontrados na literatura (TANEJA; JONES, 1984, LEVINSON, 1979), sugerindo maior simetria do Fe^{3+} , assim como observado por Peys *et al.* (2019).

Outra mudança no espectro Mössbauer da H5PC em relação ao precursor inicial (CST), é a ausência de contribuições de sulfato ferroso, indicando que essa fase foi decomposta durante a reação alcalina. A reação química libera íons de Fe^{2+} que se oxidam, justificando o aumento da contribuição do Fe^{3+} no espectro Mössbauer da pasta álcali-ativada. E, o SO_4^{2-} pode ser conectado com o Na^+ formando o sulfato de sódio (tenardita).

6.5.4 Análise do íon ferro durante a reação alcalina

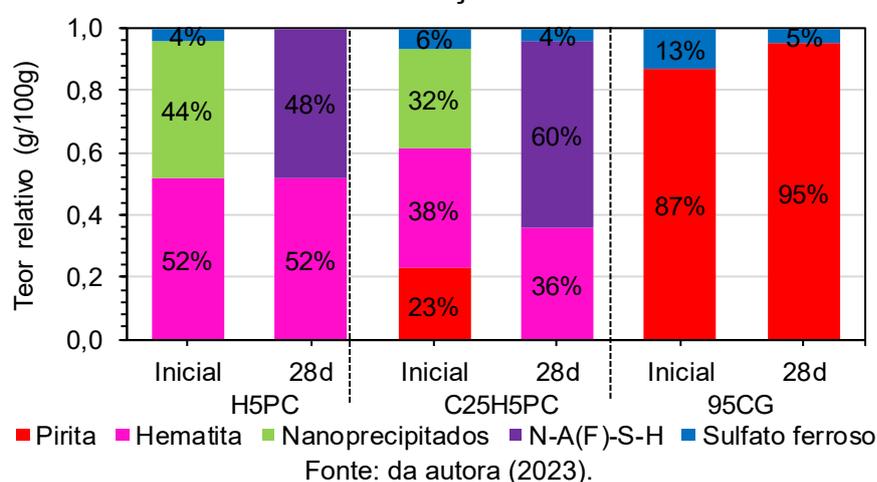
Com base nos parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros Mössbauer foi calculado o teor das fases de ferro das pastas antes e após a reação alcalina, como mostra a Figura 66. A pasta 95CG não apresenta mudanças significativas nas fases pirita e sulfato ferroso. O teor relativo das fases de ferro na pasta H5PC indica incremento da fase Fe^{3+} tetraédrico após a reação alcalina. Similar comportamento é observado para a pasta C25H5PC, onde os teores das fases sulfato e sulfeto (pirita) reduzem proporcionalmente ao incremento do teor do Fe^{3+} associado ao N-A(F)-S-H.

O processo de reação alcalina pode ser descrito em etapas de dissolução e hidrólise alcalina dos aluminossilicatos, condensação das espécies dissolvidas e a polimerização dos produtos de reação. Os principais produtos de reação são redes tridimensionais de aluminossilicatos alcalinos, ligados por unidades de Si^{4+} e Al^{3+} por meio de átomos de oxigênio. O cátion alcalino (Na^+), proveniente do ativador, irá balancear a carga iônica, e as hidroxilas $[\text{OH}]^-$ serão catalisadores do processo de reação. Produtos de reação secundários podem ser formados, como, por exemplo, sulfatos e carbonatos de sódio, principalmente se o aluminossilicato é pouco reativo

ou se há excesso de cátion alcalino na dosagem (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2011).

Os resultados de Mössbauer confirmam duas questões levantadas, a primeira é de que fases quimicamente estáveis, como a hematita, não se modificam durante a álcali ativação, assim como constatado em outros trabalhos na literatura (LEMOUGNA *et al.*, 2013). A hematita é uma impureza na matriz álcali-ativada endurecida, e seu maior teor nas amostras com adição de CG pode ter colaborado com a redução na resistência mecânica.

Figura 66 – Estimativa do teor de fases de ferro nas pastas antes e após a álcali ativação.



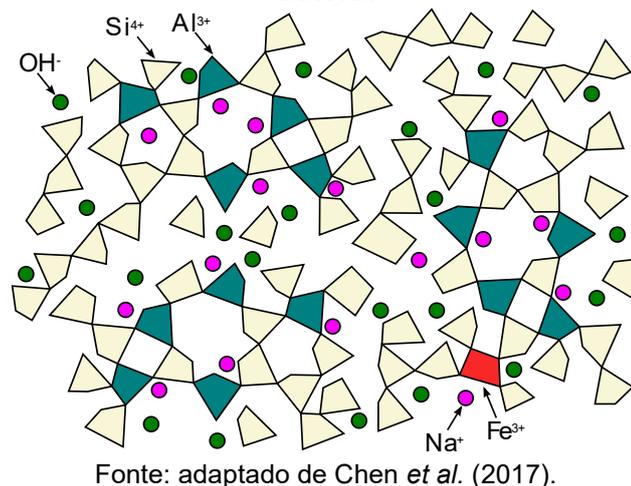
A segunda é de que o sulfato e a pirita tendem a se oxidar em meio alcalino liberando íons de Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ na solução porosa. O íon de sulfato irá se ligar com o cátion alcalino ou carbonatos para formar a tenardita e a burkeita, como constatado pelo DRX e FTIR. Adicionalmente, os parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer indicam que o íon Fe^{2+} se oxidou durante a reação alcalina para Fe^{3+} tetraédrico (IS < 0,3 mm/s).

O Fe^{3+} tetraédrico irá se incorporar na estrutura polimérica substituindo o Al^{3+} tetraédrico, devido à similaridade de carga iônica (LEMOUGNA *et al.*, 2013). O íon férrico só poderá se conectar com 4 oxigênios em pontes e participar da rede polimérica, se o cátion alcalino (nesse caso o sódio) estiver presente (PEYS *et al.*, 2019). É evidenciado, também, que o desdobramento quadrupolar do singleto de Fe^{3+} aumenta após a reação alcalina, comparado com o resíduo inicial (CST), sugerindo a formação de um produto menos simétrico de maior desordem estrutural. Essa observação colabora com a hipótese de que o íon férrico proveniente de nano

precipitados de ferro, e da oxidação de sulfatos e sulfetos, pode ser incorporado nos polímeros de aluminossilicato resultante da reação alcalina.

As relações molares de $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$ para as pastas analisadas são de 1,01 (H5PC), 0,87 (C25H5PC) e 1,5 (95CG), indicando que a carga negativa causada pela incorporação do Al e Fe tetraédrico na estrutura polimérica é compensada pelo cátion de sódio. As relações molares de $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$ que foram de 4,5 a 6,0, indicando que os produtos de reação são compostos na maioria por silicatos tetraédricos. Portanto, com base no modelo do produto de reação alcalina proposto por Chen *et al.* (2017) foi desenvolvido um esquema demonstrando a incorporação do Fe^{3+} , como mostra o esquema da Figura 67.

Figura 67 – Esquema de incorporação do Fe^{3+} na matriz álcali-ativada sugerido pela autora.



6.5.5 Considerações Parciais da análise da microestrutura

As análises de DRX e FTIR confirmaram a formação de aluminossilicatos amorfos como principais produtos da reação alcalina. Os DRX indicaram a formação de produtos secundários como os sulfatos de sódio (tenardita) e a calcita para os sistemas híbridos alcalinos. As análises do MEV/EDS confirmaram a formação do N-A-S-H e a coexistência com o C-A-S-H nos sistemas híbridos alcalinos, corroborando com as análises de FTIR.

Enquanto que a espectroscopia Mössbauer forneceu informações importantes para o entendimento das fases de ferro nos sistemas híbridos alcalinos com resíduos de mineração de carvão. A fase hematita permaneceu inerte durante a reação

alcalina, mas, a pirita tendeu a se oxidar para formar novas fases de ferro. A transformação do singlete em dubleto, relacionado com o ferro tetraédrico (nova fase de ferro) após a reação alcalina, sugere a formação de produtos de maior desordem estrutural, indicando a incorporação do ferro nos produtos de reação, corroborando com a análise de MEV/EDS que identificaram a presença de N-A(F)-S-H.

6.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ARGAMASSAS

Ressalta-se que as composições de argamassas álcali-ativadas foram selecionadas a partir da otimização das composições das pastas, onde o teor ótimo de solução alcalina para aglomerantes (CST+fonte de cálcio) foi considerado de 70%. Realizou-se a análise do efeito da substituição da lama calcinada por fontes de cálcio, sendo elas: o cimento Portland (5 e 10%) e o FGD (5%). Posteriormente, selecionou-se as argamassas híbridas alcalinas com 5% de cimento Portland e foram avaliados: (i) adição do resíduo granular sem calcinação em dois teores (10 e 25%) em relação aos aglomerantes (CST+PC); e a (ii) adição de melaço ou FGD em 1% do aglomerante (CST+PC). Por fim, destaca-se que foram avaliadas a argamassa convencional produzida apenas com cimento Portland e a argamassa álcali-ativada produzida somente com a lama calcinada (sem adições de cálcio).

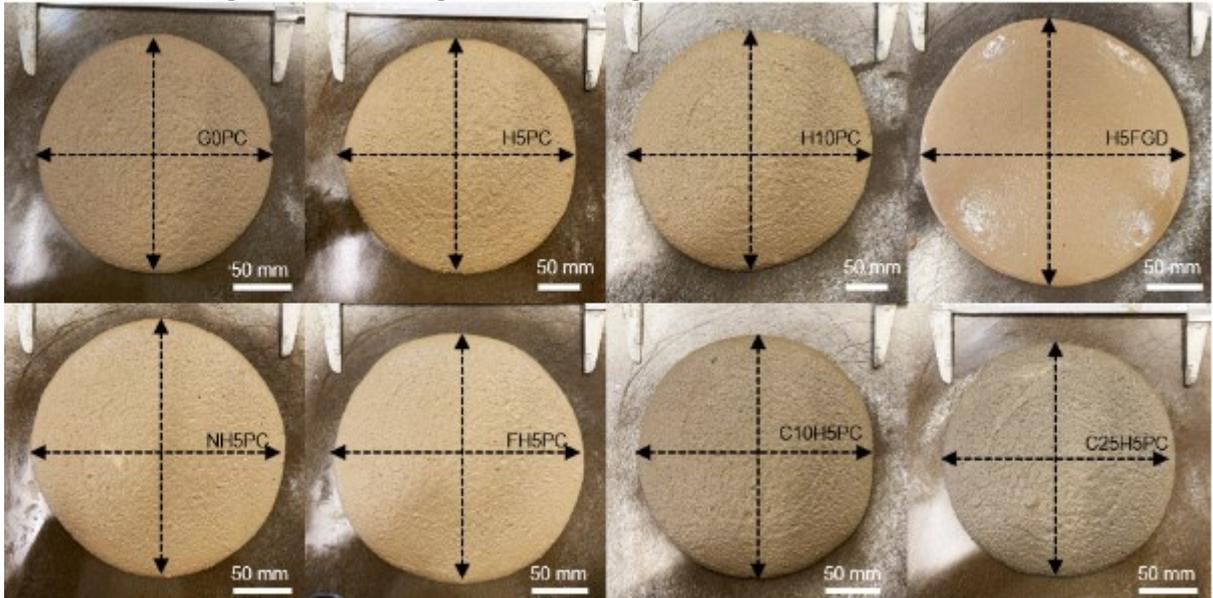
6.6.1 Estado fresco das argamassas

A Figura 68 apresenta as fotografias das argamassas após o ensaio de espalhamento (*flow-table*). Os materiais não apresentaram segregação das partículas, e nem houve exsudação da água de amassamento, indicando que a relação água para sólido (a/s) das argamassas foi ideal para molhagem das partículas. Ressalta-se que a argamassa G0PC, produzida sem adições de cálcio (PC ou FGD) apresentou aspecto mais coeso e aderiu com mais facilidade nos instrumentos de moldagem. Já as argamassas com cimento Portland e as com FGD apresentaram melhor trabalhabilidade na hora de moldar os corpos de prova.

As propriedades do estado fresco das argamassas estão apresentadas na Tabela 34. Os diâmetros de espalhamento são maiores que 200 mm, exceto o da C25H5PC, caracterizando as argamassas como materiais fluídos (MOBILI *et al.*, 2016). A fluidez da argamassa G0PC foi 20% menor do que para a 100PC, a alta

viscosidade da solução alcalina é o principal motivo para essa diferença, já que a relação a/s foi igual. A viscosidade da solução alcalina é de cerca de 7 Pa.s, medida experimentalmente pela reometria rotacional (Haake MARS III – Thermo Fisher Scientific), e, sabe-se que a viscosidade da água é próxima de 1 Pa.s em temperaturas entre $20^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$.

Figura 68 – Fotografias das argamassas no estado fresco.



Fonte: da autora (2023).

Tabela 34 – Propriedades do estado fresco das argamassas.

Amostra	Espalhamento [mm]		Densidade [kg/m ³]		Teor de ar incorporado [%]	
G0PC	202	(2,9)	2115	(4)	4,10	(0,20)
H5PC	212	(1,5)	2137	(18)	3,11	(0,80)
H10PC	211	(0,6)	2155	(2)	2,32	(0,08)
C10H5PC	213	(1,7)	2109	(12)	4,51	(0,53)
C25H5PC	195	(5,0)	2089	(23)	5,61	(1,06)
NH5PC	220	(6,0)	2150	(13)	2,44	(0,60)
F-H5PC	220	(3,5)	2150	(4)	2,56	(0,18)
H5FGD	237	(6,4)	2154	(16)	2,34	(0,67)
100PC	248	(10,4)	2040	(6)	8,92	(0,26)

Legenda: entre parênteses o desvio padrão de três réplicas por amostra.

Fonte: da autora (2023).

A substituição do CST por cimento Portland e FGD propicia incremento na fluidez das argamassas, o comportamento pode ser associado com a finura dos precursores utilizados. O resíduo de mineração de carvão (CST) apresenta elevada finura e área superficial específica (1004 m²/kg - Blaine), além de ser constituído de metacaulim que requer maior água durante o amassamento para a molhagem de

todas as partículas (MOBILI *et al.*, 2016). A substituição da lama por materiais com menor finura como o cimento Portland (597 m²/kg – Blaine) e o FGD (252 m²/kg – Blaine) afeta a consistência das argamassas. O cálculo simples da finura dos precursores antes da reação alcalina das argamassas H5PC, H10PC e H5FGD fornece valores de 984 m²/kg, 963 m²/kg, 967 m²/kg, respectivamente, cerca de 2% inferior que o CST.

A adição de melaço (NH5PC) e de FGD (FH5PC) incrementa a fluidez das argamassas em cerca de 4% em relação a H5PC. O melaço é um composto de açúcar redutor e sacarose, que em meio alcalino são hidrolisados, então os grupos carboxílicos podem agir como surfactantes (RASHID *et al.*, 2019). Esse comportamento para o melaço era esperado devido aos resultados encontrados no estudo de pasta, onde as pastas preparadas com o melaço apresentaram melhor fluidez.

Já a adição do FGD em forma de anidrita produz o efeito plastificante na argamassa. A principal hipótese para esse comportamento é a liberação de sulfatos na solução que podem cobrir as partículas de aluminatos atrasando a polimerização das argamassas, assim como observado por Guo e Shi (2008). No entanto, são recomendados estudos exploratórios para melhor compreensão da influência da adição de FGD na reação alcalina.

A análise estatística da fluidez (espalhamento) das argamassas está apresentada nas Tabelas D1 a D3 do APÊNDICE D. Os dados apresentam distribuição normal com p-valor de 0,05 (teste de Kolmogorov-Smirnov). A análise ANOVA foi realizada para a variável resposta espalhamento, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os R² foram superiores a 90% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo. Os fatores, teor de cimento Portland, teor de FGD e adições modificaram significativamente o espalhamento da argamassa.

As argamassas com adição de CG apresentam menor fluidez do que a H5PC, principalmente no maior teor de adição. Nesses casos o teor de água para sólido é o fator que interfere na fluidez das argamassas, já que o valor é diminuído de 0,52 (H5PC) para 0,51 e 0,49 para as C10H5PC e C25H5PC, respectivamente. As adições de CG também reduziram a densidade da argamassa e aumentaram o teor de ar incorporado. Nesses casos o maior teor de material carbonático e orgânico pode ter

afetado a presença de bolhas de ar, que foram visualmente observadas durante a mistura e moldagem dos corpos de prova.

A presença das bolhas de ar foi observada nos estudos de Casanova *et al.* (2021) que atribuíram o aparecimento de bolhas de ar, em misturas de cinza pesada, à liberação de H₂ decorre da reação química do Al metálico com o hidróxido de sódio. Resultando em menor densidade da argamassa nos primeiros 15 minutos de reação, porém com a liberação do gás após uma hora de reação a densidade aumenta (CASANOVA *et al.*, 2021).

6.6.2 Velocidade de pulso ultrassônico - VPU

Nessa pesquisa os pulsos ultrassônicos foram medidos de forma direta com os transdutores em faces opostas do corpo de prova. A argamassa álcali-ativada, assim como a argamassa convencional, é um material heterogêneo, composto de poros, vazios, solução porosa, partículas inertes e produtos reagidos (AHN *et al.*, 2019). As heterogeneidades do meio de percolação da onda causam dispersões na energia da onda, alterando o caminho da propagação, que por consequência distorcem a onda direta (AGGELIS; SHIOTANI, 2008). Sabe-se que a maior formação dos produtos de reação, conectividade e densidade dos sólidos formados tende a aumentar as velocidades de pulso ultrassônicos (YE; VAN BREUGEL; FRAAIJ, 2001; YE *et al.*, 2004; CHEN; SHUI; LI, 2010).

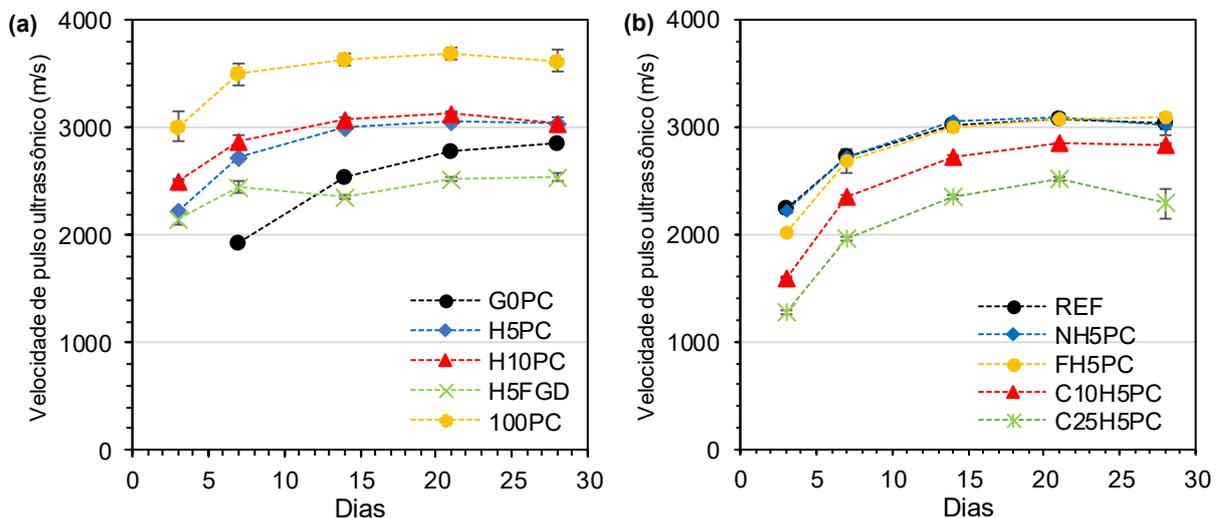
A Figura 69 apresenta a variação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU) ao longo do tempo para todas as argamassas álcali-ativadas. A análise estatística para a velocidade de pulso ultrassônico está apresentada nas Tabelas D4 a D6 do APÊNDICE D. Os dados selecionados correspondem ao VPU nas idades de 7 e 28 dias, e apresentam distribuição normal com p-value de 0,05 (teste de Kolmogorov-Smirnov). A análise ANOVA foi realizada, em três condições (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os R² foram superiores a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

A VPU para a argamassa 100PC é significativamente superior à das álcali-ativadas em todas as idades de análises, sugerindo maior rigidez e conectividade da estrutura sólida (ROBEYST *et al.*, 2008). A argamassa G0PC (sem adição de cálcio) apresentou menores valores de VPU do que as H5PC, H10PC e H5FGD, nos

primeiros 7 dias. É observado constante incremento da VPU para a G0PC ao longo das idades de análise, atingindo cerca de 3000 m/s aos 28 dias. Essas observações confirmam a lenta formação da microestrutura para as argamassas álcali-ativadas.

As argamassas híbridas alcalinas H5PC e H10PC apresentam aos 3 dias VPU de 2200 m/s e 2500 m/s, respectivamente, esses valores são superiores aos da G0PC. Nos primeiros 14 dias de reação a VPU continua crescendo e atinge o patamar para as argamassas H5PC e H10PC. A VPU é estatisticamente igual na idade de 28 dias para as H5PC e H10PC (teste de Tukey – Tabela D7 – APÊNDICE D) e diferem da G0PC. Essas observações confirmam que o cimento Portland foi eficiente para acelerar a reação química (polimerização) das argamassas álcali-ativadas, propiciando incremento na formação dos produtos de reação, conectividade e densificação da estrutura sólida. Esses valores são próximos aos de Wang, Wang e Lo (2015), que obtiveram velocidades de cerca de 3100–4000 m/s aos 28 dias para argamassas produzidas com cinza volante e escória de alto forno, quanto maior o teor de cálcio na composição maiores foram os valores de VPU.

Figura 69 – Variação da velocidade de pulso ultrassônico ao longo do tempo, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

A argamassa H5FGD apresenta maior VPU do que a G0PC nos primeiros dias de reação, e aos 7 dias atinge o patamar em 2400 m/s, contudo, aos 28 dias H5FGD apresenta VPU estatisticamente inferior ao da G0PC. Essas observações indicam menor polimerização dos produtos de reação e maior heterogeneidade da microestrutura formada na argamassa H5FGD.

A adição de FGD na argamassa H5PC reduz o valor da VPU aos 3 dias com valor de 2020 m/s, essa observação sugere que o FGD provocou pequeno atraso na polimerização dos produtos de reação. No entanto, por meio do teste de Tukey (Tabela D8 – APÊNDICE D) não foram observadas diferenças significativas nos valores de VPU para as argamassas H5PC, NH5PC e FH5PC em ambas as idades de análise. Já a maior adição do CG reduziu significativamente as velocidades de pulso ultrassônicos em todas as idades, em relação a H5PC. Esse comportamento está associado com a adição de material (CG) de menor reatividade, que pode impedir a polimerização da microestrutura.

6.6.3 Módulo de elasticidade dinâmico

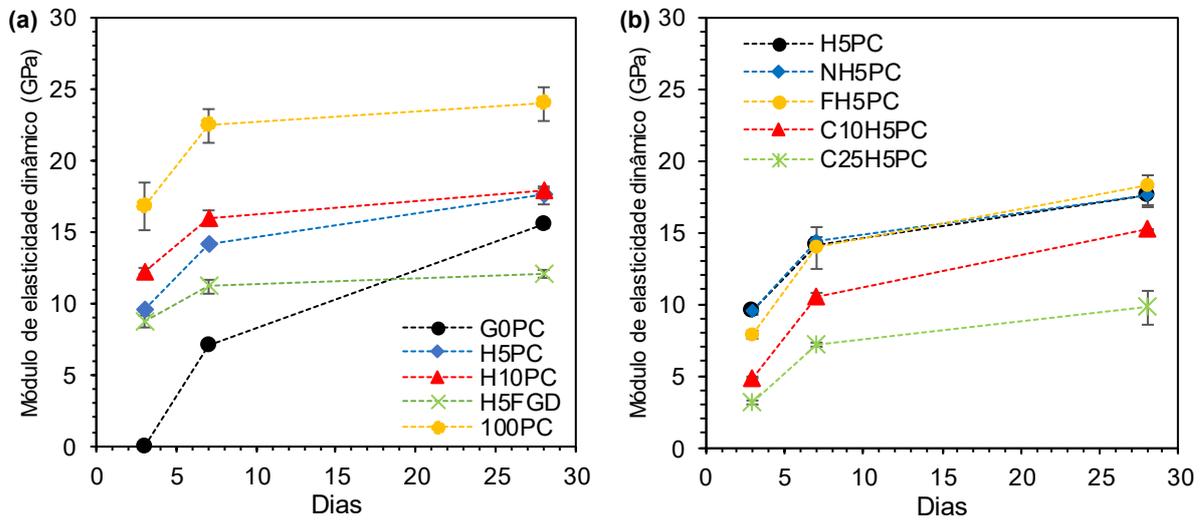
A Figura 70 apresenta o módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, a análise estatística está apresentada nas Tabelas D9 a D11 do APÊNDICE D. Os dados selecionados para a análise estatística correspondem ao módulo nas idades de 7 e 28 dias, e apresentam distribuição normal com p-value de 0,05 (teste de Kolmogorov-Smirnov). A análise ANOVA foi realizada, em três condições (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os R^2 foram superiores a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Seguindo a tendência da VPU o módulo de elasticidade aumenta ao longo do tempo para todas as argamassas, confirmando a densificação e aumento da rigidez. Nota-se que a argamassa G0PC apresenta menores valores de módulo de elasticidade, com incremento mais acentuado principalmente após sete dias de reação, atingindo 16 GPa aos 28 dias. Nos primeiros dias de reação alcalina os produtos podem estar se reorganizando e polimerizando, influenciando no contínuo crescimento do módulo de elasticidade (MA; YE; HU, 2017).

As adições de cálcio propiciam o incremento da rigidez das argamassas nos primeiros dias de reação, aos sete dias as argamassas apresentam módulo de 12GPa (H5FGD), 14 GPa (H5PC) e 16 GPa (H10PC), estatisticamente superiores ao da G0PC (7 GPa). E, aos 28 dias, os módulos de elasticidade para H5PC e H10PC são similares, próximos de 18 GPa, e estatisticamente superiores ao módulo da G0PC. Essas observações confirmam que a adição de cálcio acelera a reação alcalina dos materiais nos primeiros dias (até 7 dias), posteriormente há desaceleração da reação

química. Sugerindo a completa formação da microestrutura na primeira semana de reação dos sistemas híbridos alcalinos (H5PC e H10PC).

Figura 70 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



O tipo de produto de reação influencia na rigidez do material, pois essa propriedade está associada com as ligações intra-atômicas. Os produtos de reação alcalina para materiais com baixo teor de cálcio apresentam módulo de elasticidade entre 6 e 12 GPa (poli sialatos) (KAMSEU *et al.*, 2021) e entre 17 e 18 GPa (N-A-S-H) (NěMEČEK; IMILAUER; KOPECKÝ, 2011; LUO *et al.*, 2020; AHMAD *et al.*, 2023). Enquanto os produtos de reação formados da reação alcalina de materiais com elevado teor de cálcio, apresentam módulo de elasticidade entre 20 e 30 GPa (C-N-A-S-H), de 30 a 50 GPa (C-A-S-H) (PUERTAS *et al.*, 2011; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018), de 23 GPa (C-S-H de baixa densidade) e 31 GPa (C-S-H alta densidade) (ZHU *et al.*, 2007). Portanto, infere-se que a adição de cimento Portland incrementa a rigidez das argamassas, devido à aceleração da formação do N-A-S-H e a coexistência com C-A-S-H/C-N-A-S-H.

Os resultados de módulo de elasticidade evidenciam que as argamassas álcali-ativadas apresentam maior capacidade de absorver deformações sem que sofram com fissuras, devido aos esforços mecânicos. Esse comportamento também foi observado por Mobili *et al.* (2016), os autores argumentam que a baixa rigidez, das argamassas álcali-ativadas, pode tornar o material compatível com substratos de estruturas antigas, tornando viável sua utilização para restauração.

6.6.4 Resistência mecânica das argamassas

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados em uma prensa Solotest® para argamassas, com dois módulos de teste, um com o aparato de flexão três pontos, e o outro de compressão com placas para área de 4×4 cm, como mostrado na Figura 71. O ensaio de resistência à compressão foi realizado nas idades de 3, 7 e 28 dias para todas as argamassas.

O conceito do módulo de ruptura, ou resistência à tração na flexão, está baseado na teoria das vigas elásticas, sendo definido como a tensão normal máxima na viga, calculada pelo momento de flexão última supondo que a viga apresente comportamento elástico (MOHAMMADHASSANI; JUMAAT; JAMEEL, 2012). A Figura 72 apresenta os resultados da resistência à tração na flexão para as argamassas produzidas. As Tabelas D15-17 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta resistência à tração na flexão, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas, que apresentaram distribuição normal com p-value de 0,05. O R^2 foi maior que 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Figura 71 – Fotografias dos aparatos para os ensaios de resistência mecânica.

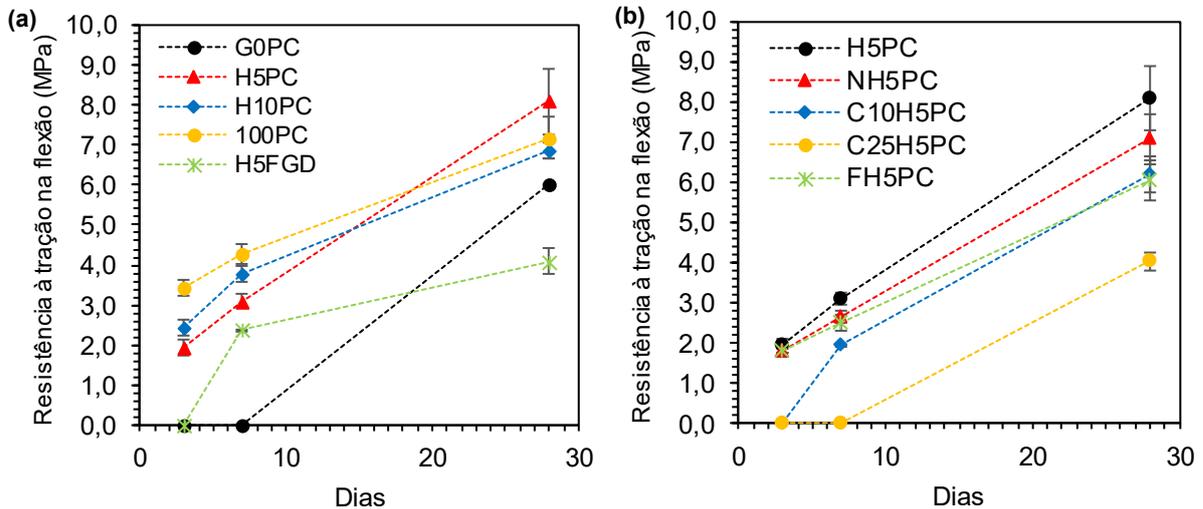


Fonte: da autora (2023).

A resistência à flexão pode auxiliar na avaliação da extensão das ligações e interconexões da argamassa álcali-ativada, por expressar o nível de densificação resultante da formação microestrutural (KAMSEU *et al.*, 2017). De maneira geral o módulo de ruptura aumenta ao longo da idade para todas as argamassas, embora nas idades de 3 e 7 a argamassa G0PC, não apresente resistência à flexão. A resistência

nula observada em algumas argamassas nos primeiros dias está associada com a lenta formação microestrutural, como observado anteriormente pela VPU.

Figura 72 – Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

A substituição da CST pelo cimento Portland (H5PC e H10PC), propicia incremento significativo (estatisticamente) do módulo de ruptura em relação a G0PC, com valores entre 2 e 4 MPa nos primeiros 7 dias. Essas observações confirmam o efeito do cimento Portland na densificação da microestrutura e por consequência o aumento da resistência. Similar comportamento foi observado por Nath e Sarker (2017), onde a adição de fontes de cálcio incrementam a resistência à flexão. Essas observações confirmam o potencial de fontes de cálcio de acelerar a reação alcalina, principalmente devido a autocura, ou seja, a elevação da temperatura interna do material.

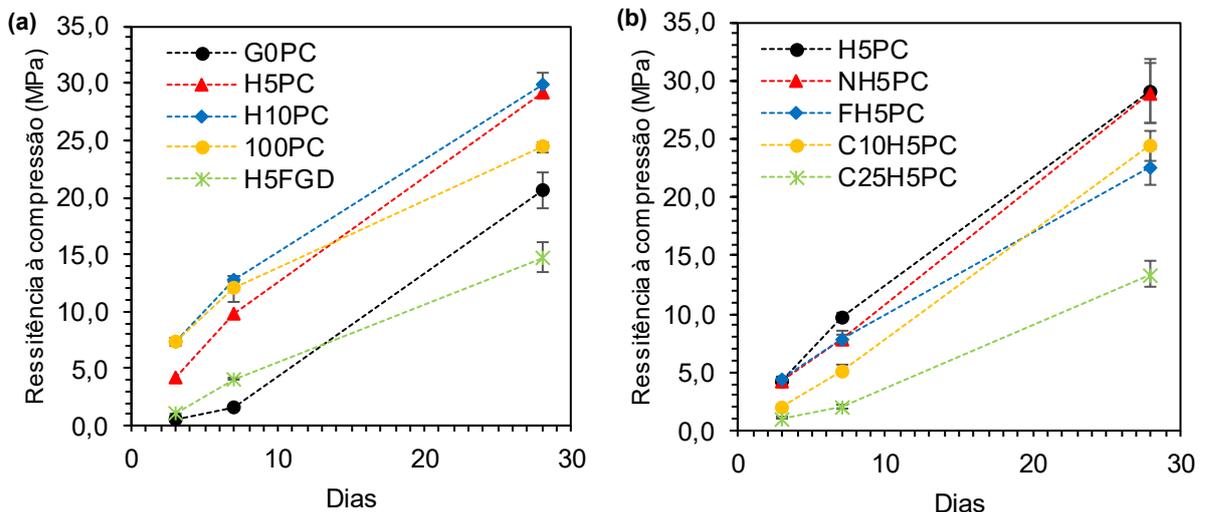
Os resultados de resistência à tração na flexão para as argamassas com adição de cálcio foram similares aos observados por Ma *et al.* (2019, 2020), com valores entre 6 e 8 MPa aos 28 dias. Os autores também observaram que a substituição do resíduo de mineração de carvão pela escória aumenta a resistência à flexão, eles destacam que a argamassa álcali-ativada é compressiva, mas não elástica, apresentando fragilidade (MA *et al.*, 2020).

A Figura 73 apresenta os resultados de resistência à compressão das argamassas estudadas, e as Tabelas D12-14 do APÊNDICE D apresentam os resultados da análise estatística. Os dados apresentaram distribuição normal com p-

valor de 0,05, e o R^2 das análises foram a 95%. A resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas aumenta ao longo do tempo de reação.

A argamassa G0PC apresenta menor valor de resistência à compressão do que as argamassas híbridas alcalinas, aos três dias os valores são 4 MPa e 7 MPa para respectivamente H5PC e H10PC. Na idade de 28 dias as argamassas híbridas alcalinas, apresentam resistência à compressão superior a 100PC (convencional), próximo de 30 MPa. E, na primeira semana de reação, a resistência à compressão das argamassas H5PC e H10PC atingem respectivamente cerca de 33% e 43% da resistência aos 28 dias.

Figura 73 – Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

Esses resultados são consistentes com os encontrados para a resistência à flexão, destaca-se que a resistência à flexão corresponde a 29% da resistência à compressão para todas as argamassas, e confirmam a influência positiva da pequena adição de cálcio (via cimento Portland) nas propriedades mecânicas dos sistemas híbridos alcalinos. Essas observações são consistentes com os resultados encontrados por outros autores, que adicionam fontes de cálcio em materiais álcali-ativados (NATH; SARKER, 2015, 2017; HUANG *et al.*, 2018, MA *et al.*, 2019).

A argamassa produzida com FGD como fonte de cálcio (H5FGD) apresenta resistência mecânica superior a G0PC nos primeiros dias de reação, confirmando o efeito de aceleração da reação química. No entanto, ao longo do tempo é observado menor resistência do que a G0PC, a resistência à compressão é de cerca de 15 MPa

aos 28 dias, enquanto a de flexão é de 4 MPa. Essas observações para a argamassa a qual a fonte de cálcio é a anidrita (FGD) seguem a tendência do estudo de pastas, e sugere menor formação dos produtos de reação ao longo do tempo.

Nota-se que o melaço não altera as propriedades mecânicas das argamassas, com valores estatisticamente iguais aos da H5PC. Indicando que o açúcar natural pode alterar as propriedades do estado fresco, sem afetar as propriedades mecânicas dos materiais álcali-ativados. No entanto, a anidrita adicionada (FH5PC), provoca perda de resistência mecânica, principalmente aos 28 dias, com valores de 6 MPa e 26 MPa para as resistências à flexão e compressão, mesmo comportamento foi observado por Ma *et al.* (2020).

As adições de CG provocam grande perda de resistência mecânica com valores na idade de 28 dias de 24 MPa e 13 MPa para 10% e 25% de adição, respectivamente. Nesses casos a baixa reatividade do resíduo não calcinado é o principal causador da perda de resistência, e segue a tendência observada no estudo de pastas.

6.6.5 Porosidade das argamassas

A Tabela 35 apresenta os resultados de porosidade e distribuição de poros, obtidos pelos ensaios de absorção de água e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), das argamassas aos 28 dias. A porosidade aberta das argamassas álcali-ativadas está entre 21% e 23%, com menor valor para a H10PC. A porosidade da G0PC é 23% maior do que a 100PC, indicando que os poros dos materiais álcali-ativados são mais conectados do que de argamassas convencionais. A substituição da lama por cimento Portland reduz a porosidade aberta e aumenta a densidade das argamassas. Esses resultados estão associados com as discussões nos tópicos anteriores, nos quais a presença de cálcio incrementa a polimerização da matriz álcali-ativada, levando a compactação da microestrutura, menor porosidade e alta densidade, como indicado pela técnica de VPU, esses resultados são compatíveis com os de Ma *et al.* (2020).

A Figura 74 apresenta a distribuição de poros obtidos pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), realizada em fragmentos de argamassas aos 28 dias. A distribuição dos poros das argamassas consiste em poros capilares (0,075 a 1 μm) que estão associados com a permeabilidade e as propriedades

mecânicas (RUNCI; PROVIS; SERDAR, 2022). E macroporos ($> 1 \mu\text{m}$) detectado em menor volume já que a técnica se limitou a pressão mínima de 5 psi, que corresponde ao tamanho de poro de $36 \mu\text{m}$.

Destaca-se que a porosidade aberta (medida pela absorção de água) é muito superior à porosidade medida pelo PIM, então infere-se que a maioria dos poros apresenta tamanhos superiores a $36 \mu\text{m}$ e não foram detectados pela técnica PIM. A distribuição dos poros é homogênea de 36 a $2 \mu\text{m}$, há um patamar até $0,01 \mu\text{m}$, seguido de grande aumento da intrusão até $0,075 \mu\text{m}$. A curva diferencial apresenta dois picos principais centrados em $0,075 \mu\text{m}$ e outro entre 2 e $30 \mu\text{m}$, esse último está associado aos macroporos.

Tabela 35 – Porosidade e distribuição de poros das argamassas aos 28 dias.

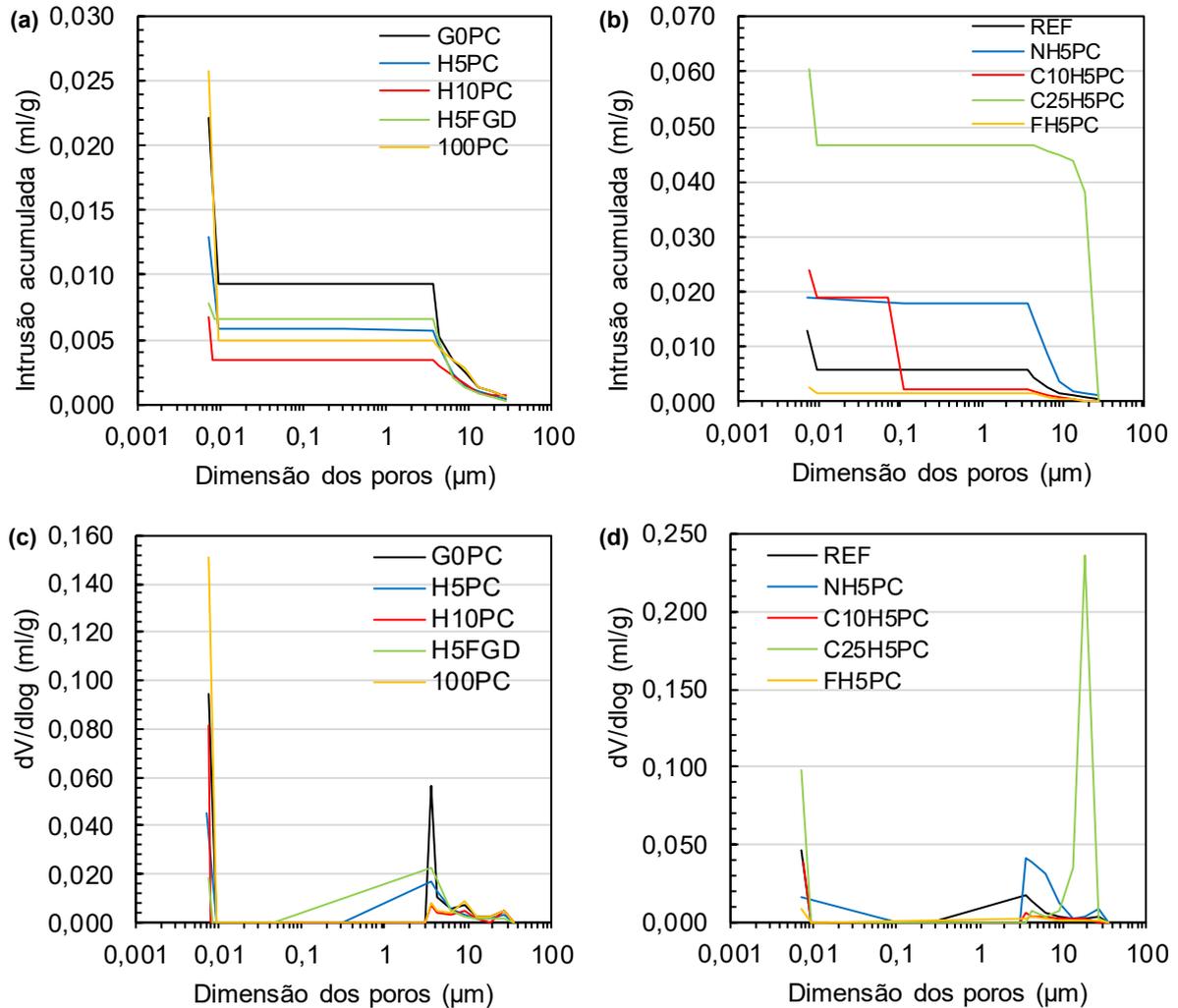
Amostras	Técnica absorção de água		Técnica porosimetria por intrusão de mercúrio			
	Densidade	Porosidade aberta	Porosidade total	Tamanho de poros médio 4V/A	Poros capilares	Macroporos
	[kg/m ³]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
G0PC	2108 (32)	22,96 (0,2)	1,23	5,61	0,87	0,36
H5PC	2112 (25)	22,18 (0,3)	0,97	5,96	0,67	0,30
H10PC	2141 (25)	21,56 (0,3)	0,48	7,73	0,32	0,16
C10H5PC	2101 (10)	23,57 (0,5)	0,37	7,14	0,21	0,16
C25H5PC	2065 (22)	22,44 (2,8)	6,60	19,45	3,73	2,87
NH5PC	2147 (40)	23,27 (0,6)	2,00	6,30	1,28	0,72
FH5PC	2135 (47)	21,87 (0,2)	0,28	7,37	0,17	0,11
H5FGD	2054 (12)	27,48 (0,5)	1,22	5,73	0,66	0,56
100PC	2028 (25)	21,27 (0,5)	0,53	8,27	0,45	0,08

Legenda: entre parenteses o desvio padrão de três replicas por amostra.

Fonte: da autora (2023).

O formato da curva diferencial, com dois picos e um achatamento entre eles, indica um estrangulamento dos poros, e sugerem estrutura porosa do tipo *ink-bottle* (NGUYEN *et al.*, 2018; RUNCI; PROVIS; SERDAR, 2022). A pressão medida, a qual é inversamente proporcional ao tamanho dos poros, é a pressão do mercúrio necessário para acessar os poros, a maior pressão detectada para passar pelo ponto de estrangulamento induz a estimativa de menor tamanho de poros (NGUYEN *et al.*, 2018). Portanto, infere-se que poros de grandes dimensões possam ter sido erroneamente estimados como mais finos, já que se encontram atrás dos pontos de estrangulamento (RUNCI; PROVIS; SERDAR, 2022).

Figura 74 – Porosimetria e distribuição de poros obtidos por intrusão de mercúrio, (a, c) efeito do cálcio e (b, d) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

De maneira geral, as argamassas álcali-ativadas apresentam maior porosidade total e volume de macroporos do que a convencional, nota-se que os sistemas híbridos alcalinos (H5PC e H10PC) apresentam menor porosidade e volume de macroporos do que a G0PC. A porosidade das argamassas álcali-ativadas é consistente com os resultados de resistência mecânica, quanto maior a porosidade menor a resistência. Por exemplo, é observada para a C25H5PC porosidade de cerca de 7% e maior volume de macroporos, em contrapartida, a resistência à compressão aos 28 dias é menor do para a H5PC.

O teor de poros capilares estimados é maior para as argamassas álcali-ativadas, a G0PC apresenta cerca de 0,9% de poros capilares, enquanto a convencional (100PC) 0,4%. A substituição da lama por cimento Portland propicia redução do volume de poros capilares para cerca de 0,7% e 0,3% para H5PC e

H10PC, respectivamente. O tamanho médio dos poros é menor para as argamassas álcali-ativadas em relação a convencional (100PC), com valores de 5,6 μm para a G0PC. O teor de cimento Portland influencia no tamanho médio dos poros, o maior teor de PC incrementa a dimensão do poro, com valores de 5,7 e 7,7 μm para H5PC e H10PC, respectivamente. Esses dois fatores, poros capilares e tamanho de poros, podem influenciar na sorptividade das argamassas, como será discutido no próximo item.

6.6.6 Sorptividade das argamassas

A Figura 75 apresenta a absorção de água durante 24 horas de ensaio de absorção de água capilar para todas as argamassas e a Tabela 36 apresenta os resultados de sorptividade. As Tabelas D19 a 21 do APÊNDICE D apresentam a análise estatística dos resultados após 24 horas de ensaio, os dados apresentaram distribuição normal com p-value de 0,05. A absorção capilar da argamassa está associada com o tamanho e quantidade de poros internos, e com a conectividade da rede de poros. A maior sorptividade ocorre em poros menores e mais conectados, e o maior volume de água absorvida ocorre em maior porosidade (PAVÍA; TREACY, 2006).

Tabela 36 – Sorptividade das argamassas aos 28 dias e Raio Kelvin.

Amostras	Coefficiente de absorção [mg/cm ³]	Sorptividade ao álcool [mg/cm ² /s ^{0.5}]	Sorptividade à água [mg/cm ² /s ^{0.5}]	Ângulo de contato aparente [graus]	Raio de Kelvin [nm]
G0PC	24,9 (0,8)	30,5 (4,7)	17,6 (1,7)	82 (0,1)	1,520
H5PC	19,1 (2,2)	40,0 (12,4)	13,9 (1,9)	86 (0,6)	1,532
H10PC	17,2 (0,8)	29,3 (3,3)	11,9 (0,7)	86 (0,0)	1,533
C10H5PC	23,2 (2,5)	32,3 (7,3)	16,5 (2,3)	84 (0,3)	1,528
C25H5PC	33,6 (0,7)	19,5 (2,7)	22,0 (0,8)	67 (2,2)	1,421
NH5PC	17,3 (0,3)	28,8 (4,7)	11,6 (0,4)	86 (0,3)	1,533
FH5PC	19,1 (0,3)	37,9 (3,5)	13,1 (0,4)	86 (0,9)	1,533
H5FGD	17,2 (3,2)	20,3 (5,8)	11,7 (3,4)	81 (0,6)	1,519
100PC	11,0 (0,3)	22,8 (0,7)	7,5 (0,4)	88 (0,5)	1,536

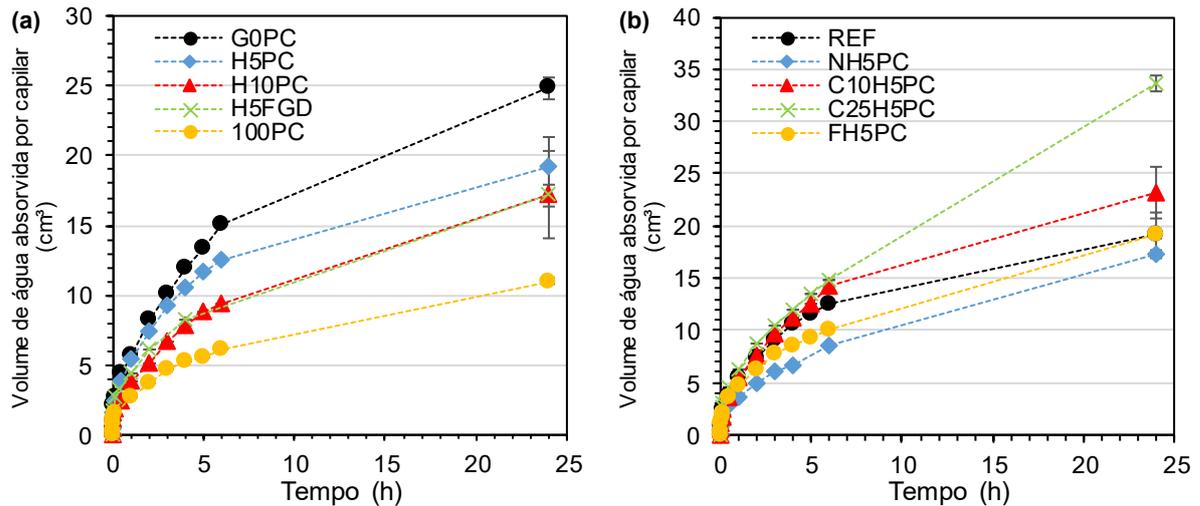
Legenda: entre parenteses o desvio padrão de três replicas por amostra.

Fonte: da autora (2023).

A absorção de água por capilares é maior nas argamassas álcali-ativadas, do que para o material convencional, o volume total absorvido foi de 25 mg/cm² para a G0PC e para a 100PC de 11 mg/cm². A sorptividade foi maior para a G0PC, cerca de

140% maior do que para o material convencional (100PC). A substituição da lama por cimento Portland reduz o volume total absorvido 19 mg/cm^2 e 17 mg/cm^2 para respectivamente H5PC e H10PC. Portanto, a sorptividade das argamassas H5PC e H10PC também foi menor do que a G0PC em cerca de 70% a 80%.

Figura 75 – Absorção de água por capilares das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

O ângulo de contato aparente representa a hidrofobicidade da estrutura porosa (DUAN *et al.*, 2016; XUE *et al.*, 2018), materiais com ângulos menores que 90° são considerados hidrofílicos (capazes de absorverem água), e quanto menor for o ângulo maior será a molhabilidade do material. Todas as argamassas álcali-ativadas desse estudo apresentam ângulo de contato aparente menor que 90° , inclusive menor do que o material convencional (100PC). Durante a reação química a água presente na mistura serve como o meio para as reações químicas dos cimentos álcali-ativados, e devido à natureza dos produtos formados, a água permanece livre nos poros, já que não é quimicamente ligada (SAMSON *et al.*, 2017). Esse mecanismo leva a formação de microestrutura com maior teor de poros capilares e porosidade aberta do que os materiais convencionais, assim como observado por Nguyen *et al.* (2018), para pastas álcali-ativadas produzidas com metacaulim.

No entanto, as argamassas híbridas alcalinas (H5PC e H10PC) apresentam leve incremento no ângulo de contato aparente em relação a G0PC, indicando menor porosidade aberta e molhabilidade da estrutura porosa. Dois fatores podem ter afetado: (i) a maior densificação da microestrutura (que evita a percolação da água),

e (ii) a água pode ter sido quimicamente ligada nos géis de C-A-S-H/C-N-A-S-H formados, o que evitou sua maior evaporação (GAO; YU; BROUWERS, 2016; SAMSON; CYR; GAO, 2017).

Considerando o ângulo de molhamento foi estimado o raio Kelvin (Tabela 36). A Equação 7 mostra o cálculo do raio Kelvin, os resultados estão apresentados na Tabela 36. Onde RH é a umidade relativa (%), γ é a tensão superficial do fluido (água - 0,073 N/m), V_w volume molar da água (18×10^{-6} m³/mol), θ é o ângulo de contato aparente (graus), r é o raio Kelvin (m), R é a constante ideal do gás (8,314 J/molK) e T é a temperatura absoluta (K). Em equilíbrio em uma dada umidade relativa, todos os poros maiores que o raio Kelvin serão secos (MA; YE, 2015).

$$\log RH = (-2\gamma \cdot V_w \cdot \cos\theta) / (r \cdot R \cdot T) \quad (7)$$

Ressalta-se que o raio Kelvin estimado foi ligeiramente menor nas argamassas álcali-ativadas do que para a argamassa convencional (100PC), como mostra a Tabela 36. A permeabilidade maior para as argamassas álcali-ativadas é associada a dois fatores principais: (i) menor tamanho dos poros e (ii) maior teor de poros capilares. O menor tamanho de poros tende a aumentar a tensão capilar das argamassas, conforme estabelece a equação de Laplace (Equação 8) favorecendo a maior sorptividade (PAVÍA; TREACY, 2006) e também a maior retração por secagem.

$$\sigma_{cap} = 2\gamma/r \quad (8)$$

Após o ensaio de absorção de água por capilares foram retiradas fotografias dos corpos de prova, conforme mostra a Figura 76. É possível perceber (qualitativamente) que há maior subida de água nas argamassas, a G0PC, C10H5PC e C25H5PC, as fotografias representam bem a permeabilidade desses materiais. Eflorescências aparecem com maior intensidade na argamassa C25H5PC, nesses casos está associada com o maior teor de íons solúveis (Na⁺) nos poros que são carregados até a superfície que reagem, gerando carbonatos de sódio (XUE *et al.*, 2018). Ressalta-se que apesar de as demais amostras terem apresentado pouca (ou nenhuma) eflorescência, apenas a argamassa C25H5PC apresentou certo grau de degradação (destacamento superficial).

Figura 76 – Fotografias das argamassas após o ensaio de absorção capilar.



Fonte: da autora (2023).

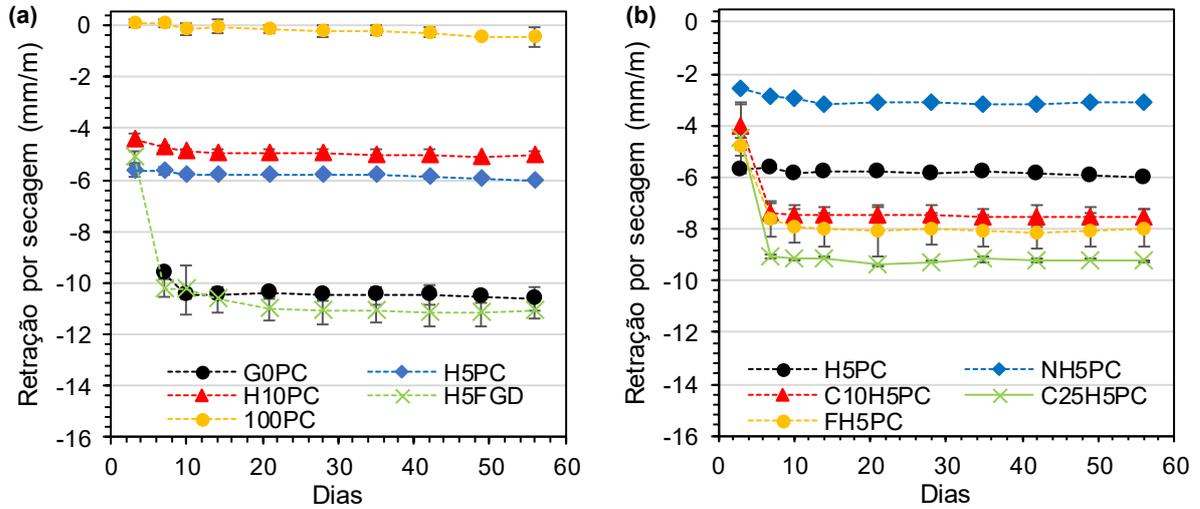
6.6.7 Retração por secagem das argamassas

A Figura 77 apresenta a variação volumétrica das argamassas álcali-ativadas ao longo da reação. De maneira geral, a retração por secagem estabiliza em até 7 dias, e ocorre nos primeiros 3 dias de reação. A argamassa G0PC apresenta retração de 10,5 mm/m aos 28 dias, enquanto a 100PC apenas 0,2 mm/m, cerca de 50 vezes menor. A elevada retração por secagem de argamassas álcali-ativadas também é relatada na literatura, com valores entre 4 mm/m e 22 mm/m aos 28 dias (MOBILI *et al.*, 20116; SAMSON; CYR; GAO, 2017). As análises estatísticas (ANOVA) dos dados aos 28 dias estão apresentadas nas Tabelas 16–18 do APÊNDICE D.

A substituição da lama pelo cimento Portland reduz a retração por secagem, as amostras H5PC e H10PC apresentam cerca de 45% e 52% de redução, respectivamente em relação a G0PC. Além disso, a variação de massa, apresentada na Figura 78, é menor para as argamassas com cimento Portland em relação a G0PC, cerca de 70% e 55% menor para H5PC e H10PC, respectivamente. Esses resultados sugerem que a alta evaporação de água nos primeiros dias de reação está relacionada com a elevada retração por secagem.

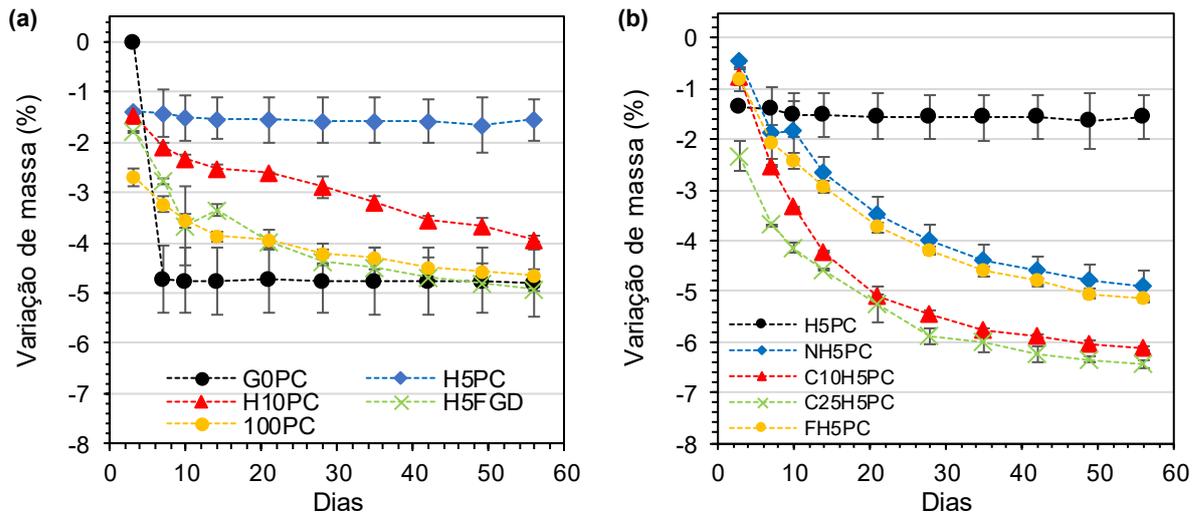
Os resultados de retração por secagem dessa tese se contrapõem ao observado por Ma *et al.* (2019), que observaram que argamassas com resíduo de carvão e adição de cálcio via escórias apresentaram maior retração por secagem. Mas, nessa tese, a adição de cálcio via PC reduziu a retração por secagem das argamassas álcali-ativadas. Os poucos trabalhos que avaliam a retração por secagem de materiais álcali-ativados com resíduos de carvão são do grupo de pesquisa de Ma *et al.* (2019, 2020, 2021) e mostram retração de 1500 microstrain.

Figura 77 – Retração por secagem das argamassas álcali-ativadas, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

Figura 78 – Variação de massa ao longo do ensaio de retração por secagem, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

A adição de melação (amostra NH5PC) reduz a retração por secagem da H5PC, de 5,84 mm/m para 3,18 mm/m, e está associada a menor sorptividade da argamassa, indicando maior tortuosidade da estrutura porosa. No entanto, a adição de FGD (amostras FH5PC) incrementa a retração por secagem em cerca de 37% aos 28 dias. É observado ainda que a argamassa H5FGD apresenta retração por secagem similar a G0PC. No caso das argamassas com FGD, a principal hipótese está associada ao atraso da reação química devido à presença da anidrita, resultando em menor rigidez da argamassa nas primeiras idades (3 dias), como evidenciada pela técnica de VPU e pela baixa resistência à flexão. A adição de CG nas argamassas

álcali-ativadas induz a maior retração por secagem do que a H5PC, com valores aos 28 dias de 7,4 mm/m e 9,3 mm/m para respectivamente C10H5PC e C25H5PC.

6.6.8 Análise da retração por secagem das argamassas álcali-ativadas

Sabe-se que a retração por secagem é a redução volumétrica causada pela evaporação de água durante o processo de secagem (SUWAN; FAN, 2014). Nesse trabalho as argamassas foram submetidas após um dia de reação a baixa umidade relativa, indo de 77% para 50%. Esse mecanismo induziu a formação do menisco na estrutura porosa, levando as tensões capilares. Sabe-se que durante a reação de sistemas álcali-ativados a água não é quimicamente ligada nos produtos de reação, permanecendo livre na estrutura porosa para evaporar, resultando em alta perda de massa que pode afetar a variação volumétrica (MATALKAH *et al.*, 2019).

Portanto, três parâmetros principais podem ter influenciado na retração por secagem dessas argamassas, são eles: (i) a estrutura porosa, (ii) a rigidez da matriz e (iii) a taxa de reação, que serão explicados a seguir, descritos também por Mobili *et al.* (2016).

Quanto a taxa de reação, tem-se que as argamassas H5PC e H10PC apresentam maior taxa de reação nas idades iniciais (até 7 dias) observada pela velocidade de pulso ultrassônico, confirmando a aceleração das reações. Esse comportamento é causado pela alta energia liberada durante a hidratação do cimento Portland. Como observado na análise de microestrutura das pastas híbridas alcalinas, a matriz das argamassas H5PC e H10PC é formada pela matriz polimérica e o C-A-S-H/C-N-A-S-H. A microestrutura densa formada nas idades iniciais reduz a evaporação de água dos poros capilares, induzindo a menor retração por secagem dessas argamassas. Nota-se que a perda de massa em idades mais tardias (após 14 dias) não influencia na retração por secagem, que estabiliza em até 14 dias. Sugerindo que a água perdida após 14 dias não provoca tensões capilares capazes de induzir a retração por secagem.

Quanto a rigidez da matriz formada, nota-se que a adição de cálcio aumentou a rigidez e a resistência das argamassas, inibindo a variação volumétrica e a deformação da matriz, principalmente devido à formação de C-A-S-H, que apresenta maior resistência mecânica que a matriz polimérica (SUWAN; FAN, 2014; HUANG *et al.*, 2018).

Por fim, quanto a estrutura porosa, tem-se que as medidas de VPU demonstram que a microestrutura está quase completamente formada em 14 dias, mesma idade que a retração por secagem estabiliza. Conforme a equação de Laplace, e considerando o tamanho de poros médio e o raio Kelvin calculado, para as argamassas H5PC, H10PC e G0PC, infere-se que a tensão capilar da G0PC é maior, induzindo a maior retração por secagem. Essas observações confirmam outras pesquisas, onde o refinamento da estrutura porosa aumenta a retração por secagem (MA *et al.*, 2019).

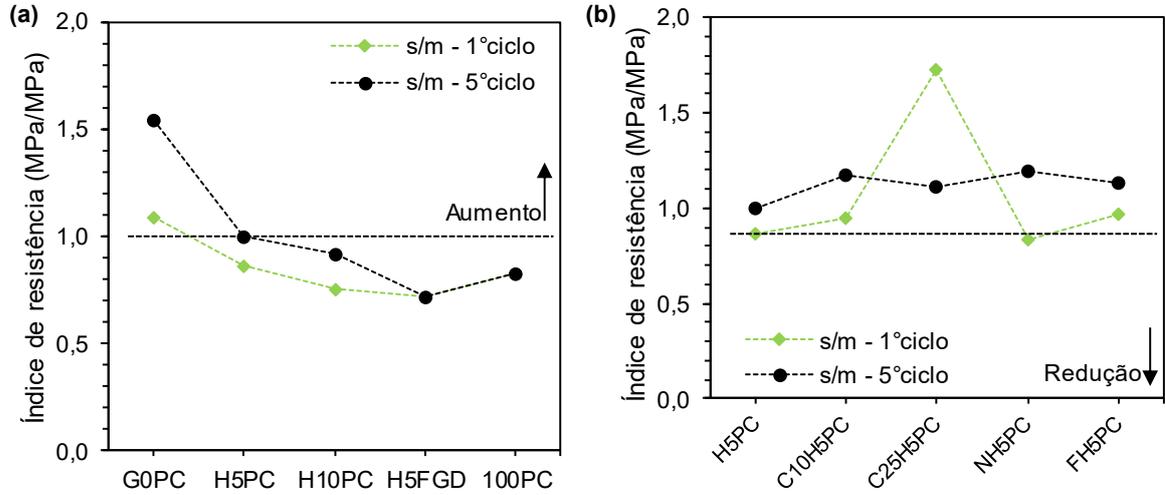
6.6.9 Durabilidade das argamassas

Quanto ao aspecto visual, todas as argamassas permaneceram estáveis após os dois ensaios de degradação propostos, sem sinais de fissuração, expansão ou deterioração. Os índices de resistência foram calculados pela relação entre a resistência mecânica após o ensaio em razão da resistência aos 28 dias (das amostras em cura normal apresentadas na Figura 73), destaca-se que valores acima de 1 (um) indicam incremento da resistência. Os índices de resistência à compressão foram submetidos a análise estatística de comparação de médias, adotou-se a comparação entre as resistências após os ensaios de degradação e a resistência normal. A Tabela D22 do Apêndice D apresenta os resultados da análise estatística com p-value de 0,05.

6.6.9.1 *Ensaio de durabilidade – ciclos de secagem e molhagem*

A Figura 79 apresenta os índices de resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas após o primeiro e quinto ciclo de secagem/molhagem. Os índices de resistência mecânica para o ensaio de secagem/molhagem são superiores a um para a maioria das argamassas álcali-ativadas, exceto a H5PC, H10PC e H5FGD. Esse comportamento é atribuído ao incremento da polimerização da microestrutura após as etapas de secagem, principalmente para as argamassas com menores taxas de reação alcalina. Destaca-se como exemplos as argamassas G0CP e C25H5PC que após o primeiro ciclo de secagem/molhagem já apresentam aumento da resistência à compressão, a C25H5PC apresentou índice próximo de 1,8.

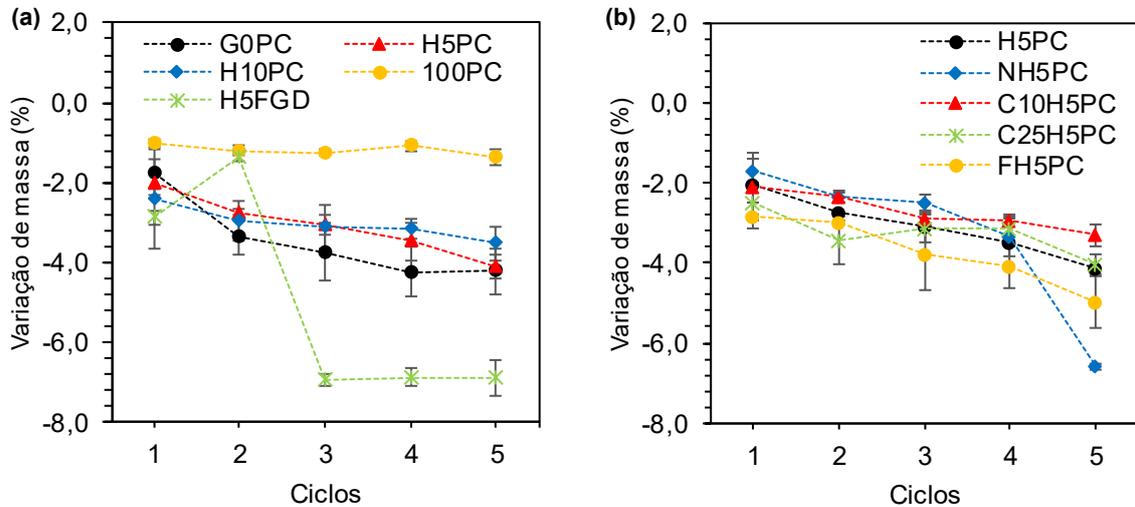
Figura 79 – Índice de resistência das argamassas álcali-ativadas (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.



Fonte: da autora (2023).

A Figura 80 apresenta as variações de massas das argamassas álcali-ativadas após os ciclos de secagem e molhagem. Nota-se que todas as argamassas álcali-ativadas apresentam perda de massa constante desde o primeiro ciclo até o final do ensaio, diferente da 100PC que após o primeiro ciclo não apresenta mais perda de massa. No entanto, não se pode relacionar a perda de massa com o índice de resistência mecânica, já que a amostra G0PC apresenta maior perda de massa, e maior índice de resistência.

Figura 80 – Variação de massa das argamassas álcali-ativadas após os ciclos de molhagem e secagem (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.

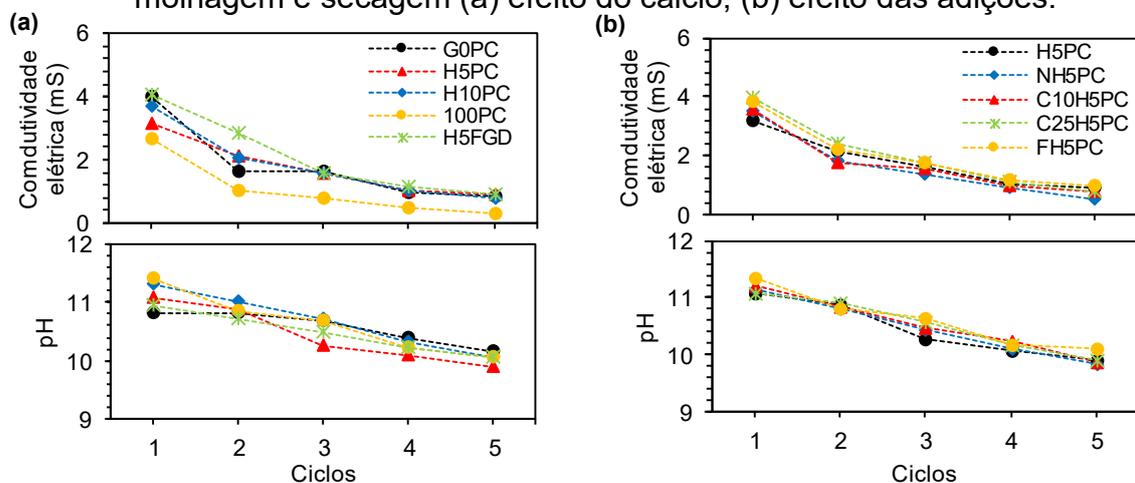


Fonte: da autora (2023).

A perda de massa pode ser associada com a condutividade elétrica (CE) das soluções lixiviadas, principalmente nos primeiros ciclos de molhagem e secagem. A condutividade elétrica está apresentada na Figura 81, nota-se que as soluções das argamassas álcali-ativadas apresentam maiores condutividades elétricas do que a solução do material convencional (100PC). As condutividades elétricas das soluções indicam lixiviação de íons durante as etapas de molhagem. Observa-se que a solução da argamassa G0PC apresenta CE de 4 mS no primeiro ciclo, enquanto a 100PC apenas 2,7 mS. Considerando os resultados de condutividade elétrica, sugere-se lixiviação (durante a etapa de imersão) do sódio (Na^+) livre nos poros, na forma de NaOH (hidróxido de sódio), resultando em maior condutividade elétrica para as soluções dos materiais álcali-ativados.

Nota-se que o pH das soluções lixiviadas vai de 12 (no primeiro ciclo) a 10 (último ciclo), indicando a remoção dos sais alcalinos da estrutura porosa, já que a solução lixiviada é trocada durante os ensaios de molhagem e secagem.

Figura 81 – pH e condutividade elétrica das soluções lixiviadas após os ciclos de molhagem e secagem (a) efeito do cálcio, (b) efeito das adições.



Fonte: da autora (2023).

Em relação à argamassa H5FGD apresenta perda significativa de resistência já no primeiro ciclo de secagem/molhagem. Observa-se que após o segundo ciclo de secagem/molhagem da H5FGD há aumento de massa significativo, indicando a possível reidratação das partículas não reagidas do FGD (anidrita). Sugere-se então que o processo de secagem e reidratação da anidrita pode levar a microfissuras na argamassa H5FGD, reduzindo a resistência mecânica.

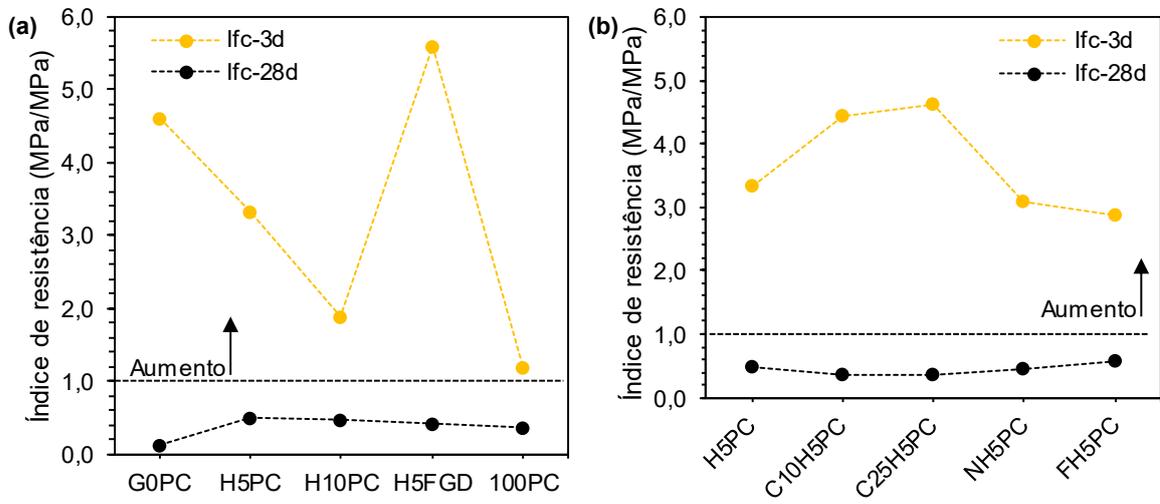
6.6.9.2 Ensaio de durabilidade – imersão em água

Ressalta-se que o ensaio de imersão de água inicia quando as argamassas apresentam 3 dias, e finaliza quando as amostras completam 28 dias, totalizando 25 dias de imersão em água destilada. O ensaio fornece informações importantes para, (i) verificar a possível degradação por sulfatos presentes no resíduo de mineração de carvão, (ii) avaliar a resposta da alcali-ativação em água (cura imersa). Portanto, o índice de resistência foi calculado comparando a resistência mecânica após o ensaio, com as resistências das amostras curadas em condições normais (Figura 73) nas idades de 3 e 28 dias.

A Figura 82 apresenta os índices de resistência à compressão das argamassas após o ensaio, valores acima de 1 indicam aumento de resistência. Observa-se que o l_{fc-3d} (índice de resistência mecânica em relação à resistência aos 3 dias) é superior que 1 para todas as argamassas. Sugere-se que apesar de as amostras estarem imersas em água (o que pode atrasar os mecanismos de reação alcalina) houve contínuo incremento da resistência mecânica ao longo do tempo. Ressalta-se que as argamassas com maior teor de enxofre (sulfatos ou sulfetos), como as C10H5PC, C25H5PC e H5FGD, apresentam maiores índices de aumento de resistência. Essas observações respondem ao primeiro objetivo do teste, e indicam que não houve degradação das amostras devido à imersão em água, já que o l_{fc} aumenta ao longo do tempo, e também os sulfatos ou sulfetos presentes nos resíduos não causam modificações nas propriedades mecânicas.

Contudo, o l_{fc-28d} (índice de resistência mecânica em relação à resistência aos 28 dias) foram todos menores do que um e cerca de 50% da resistência mecânica das argamassas aos 28 dias (cura normal). Embora possa ser notado que, durante o ensaio de durabilidade, a adição de cálcio nas argamassas ropiciou maior resistência após o ensaio de imersão. Ou seja, as amostras H5PC, H10PC e H5FGD apresentam comparativamente maior índice de resistência que a G0PC. Essa observação sugere que as partículas de cimento Portland foram hidratadas, incrementando o ganho de resistência. Essas observações respondem ao segundo objetivo do teste, e indicam haver inibição do processo de reação alcalina e ganho de resistência devido à imersão das amostras em água. Destaca-se que a resistência da ligação de Si-O-Si (da matriz de aluminossilicato) pode ter sido enfraquecida pela água via ação capilar, induzindo a perda da resistência mecânica, assim como observado por Slaty *et al.* (2015).

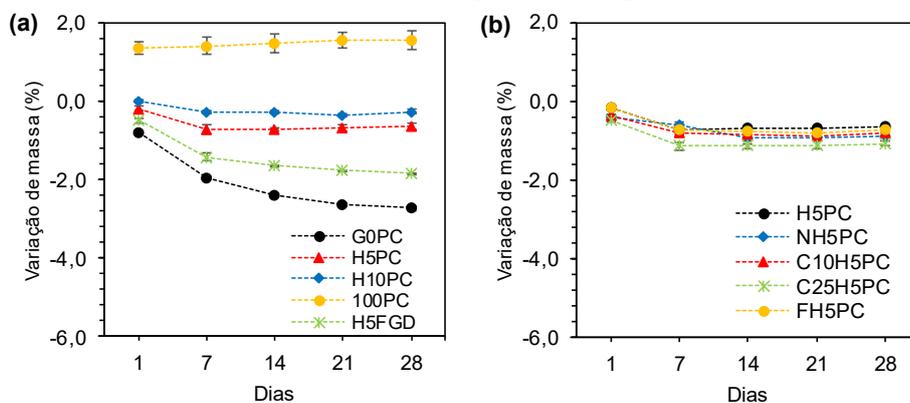
Figura 82 – Índice de resistência à compressão após imersão em água dos 3 dias até 28 dias (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

As argamassas álcali-ativadas apresentam redução de massa, conforme mostra a Figura 83, durante o ensaio de imersão em água. A argamassa G0PC apresenta perda de massa de 2,7% no final do ensaio, a adição de cálcio reduz a perda de massa para 0,6% e 0,3% para as amostras H5PC e H10PC, respectivamente. O maior índice de resistência (lfc-28d) para as argamassas híbridas alcalinas (H5PC e H10PC), sugere maior polimerização da microestrutura, inibindo a perda de massa. A adição de cálcio fornece em ambas as condições de cura (em água deionizada e ao ar) a formação de microestrutura mais estável que o material álcali-ativado sem cálcio (G0PC).

Figura 83 – Variação de massa após imersão em água dos 3 dias até 28 dias (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Legenda: gráficos da esquerda - efeito do cálcio nos álcali-ativados, gráficos da direita - efeito das adições nos sistemas híbridos alcalinos.

Fonte: da autora (2023).

A adição de CG reduz cerca de 25% o índice de resistência em relação a H5PC. Observa-se também que as amostras com CG (C10H5PC e C25H5PC) apresentam maior perda de massa ao longo do ensaio do que a amostra H5PC. Viu-se no item de caracterização dos materiais que o resíduo CG é menos reativo em meio alcalino, e sua baixa reatividade inibe o processo de reação alcalina. Portanto, a adição desse resíduo afeta os mecanismos de reação, propriedades mecânicas, implicando na maior degradação das argamassas álcali-ativadas com o CG.

A Figura 84 apresenta a coloração das soluções lixiviadas durante o ensaio de imersão em água. Nota-se que as soluções lixiviadas das argamassas álcali-ativadas apresentaram coloração âmbar, que se torna menos turva ao longo do tempo. Essa coloração está associada com a maior perda de massa e maior condutividade elétrica das argamassas álcali-ativadas, indicando lixiviação de sólidos que não reagiram durante a reação alcalina. Viu-se em itens anteriores que os resíduos de mineração de carvão (CST) apresentam fases cristalinas como a hematita ou então sulfatos ferrosos, que podem ter se lixiviado durante o ensaio, dando essa coloração as soluções.

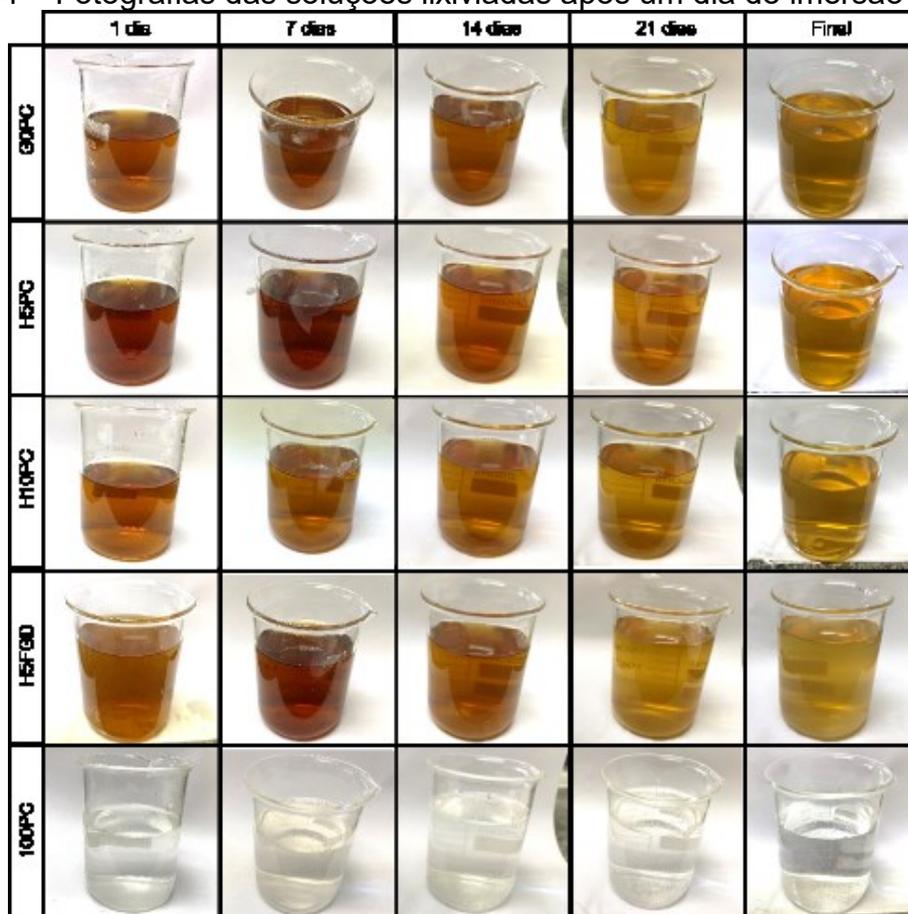
A Figura 85 apresenta o pH e a condutividade elétrica das soluções lixiviadas durante todo o ensaio de imersão, ressalta-se que o pH inicial da água deionizada era 7. O pH das soluções extraídas é maior que 12 após o primeiro dia de imersão para todas as argamassas, e reduz ao longo do tempo. O elevado pH da solução sugere elevada lixiviação do $[\text{OH}]^-$ livre nos poros, principalmente nas primeiras idades de reação química. O pH dos materiais com cimento Portland é maior que a G0PC, sugerindo possível lixiviação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e OH^- da solução porosa.

Nota-se que após a reação alcalina, as argamassas com adição de CG, apresentam soluções com pH alcalino. Sugere-se que o processo de reação alcalina inibiu a acidificação da solução porosa, já que a presença da pirita no resíduo CG poderia modificar os processos de reação e liberar íons ácidos no meio.

A condutividade elétrica (CE) da solução extraída das argamassas álcali-ativadas é muito superior à da argamassa 100PC. A CE é de 25 mS no primeiro dia de ensaio, sugerindo alto teor de lixiviação de sólidos, o total de sólidos dissolvidos foi de 13000 ppm. Essas observações indicam o potencial de a água inibir o processo de reação e lixiviar sólidos, levando a menor ganho de resistência mecânica. A condutividade elétrica das soluções lixiviadas dos materiais álcali-ativados reduzem

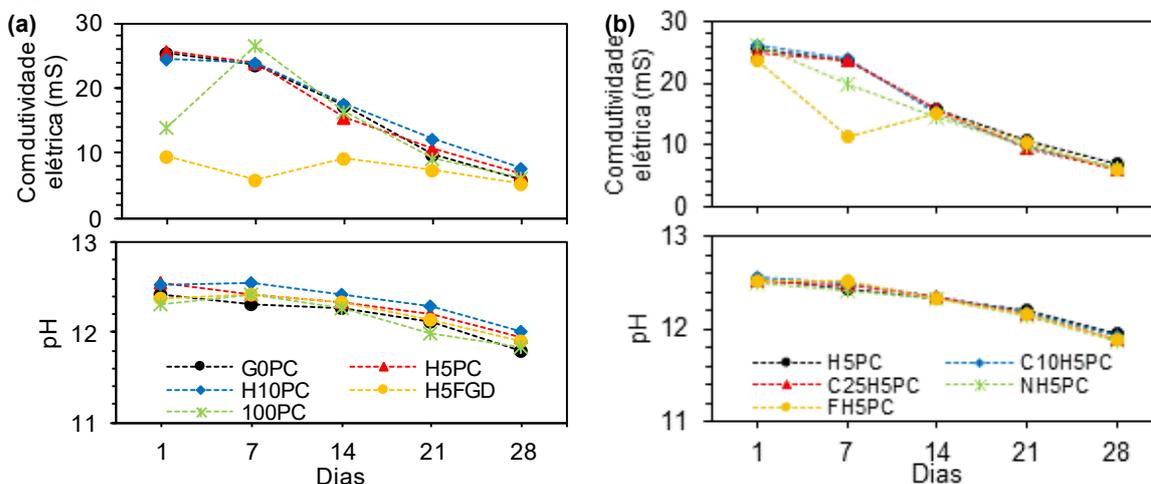
ao longo do tempo, atingindo os valores da 100PC, a G0PC apresenta CE de 6 mS após 25 dias de ensaio.

Figura 84 – Fotografias das soluções lixiviadas após um dia de imersão em água.



Fonte: da autora (2023).

Figura 85 – pH e condutividade elétrica das soluções extraídas durante o ensaio de imersão em água, (a) efeito do cálcio e (b) efeito das adições na argamassa híbrida alcalina.



Fonte: da autora (2023).

6.6.10 Estimativas de emissões de gases do efeito estufa

A análise da viabilidade ambiental de materiais álcali-ativados à base de resíduos da mineração de carvão é importante de se estimar, além do desempenho mecânico e de durabilidade. Já que o uso desses resíduos reduz o volume de material em aterros, mitigando problemas ambientais, tais como drenagem ácida de minas e combustão espontânea. Estima-se que cerca de 7 milhões de toneladas de resíduos são geradas anualmente pela indústria de extração de carvão, além de cerca de 50 milhões de toneladas de resíduos que estão em barragens de rejeitos e bacia de decantação.

Portanto, estimaram-se as emissões de gases do efeito estufa (kgCO₂-eq) e o potencial de acidificação (kgSO₂-eq) para a produção de um metro cúbico de argamassas (unidade funcional – UF), além da estimativa de consumo dos resíduos. Adotou-se para o cálculo das emissões valores encontrados na literatura para o silicato de sódio, areia e cimento Portland, como mostra a Tabela 37. Enquanto as emissões para a produção da lama da bacia calcinada foram calculadas com base na composição química do material, obtida nessa tese (ver Tabela 20).

Tabela 37 - Banco de dados das emissões de kgCO₂-eq e kgSO₂-eq.

Materiais	kgCO₂-e/kg	kgSO₂-e/kg	Referências
CST (preparo) ¹	0,184	0,0002	Da autora (2023)
Areia (produção)	0,014	-	Matos (2019)
Solução alcalina ²	0,296	0,003	Fawer <i>et al.</i> (1999)
Cimento Portland CP-II-40 ³	0,789	0,002	Votorantim Cimentos (2023)

Legenda: : ¹ as emissões foram ajustadas de acordo com os fatores de diluição (mg/ml - 20 para carbono e 2 para enxofre), ² as emissões para a solução alcalina foram ajustadas de acordo com o teor de água na solução alcalina (Ver Tabela 15) e com a água adicionada. ³ dados obtidos pelo EPD da Votorantim cimentos.

Fonte: elaborada pela autora (2023).

A Tabela 38 descreve as argamassas adotadas no cálculo das emissões, o quantitativo dos materiais e a densidade no estado fresco das argamassas. O quantitativo de consumo de material foi calculado com base nas composições unitárias das argamassas e nas densidades no estado fresco. Portanto, estima-se que para a produção de 1m³ de argamassa em média é necessária uma tonelada da lama da bacia de decantação. Considerando a produção anual de resíduos finos, que se estima cerca de 30% do total de resíduos (aproximadamente 2 milhões de toneladas

de finos e ultrafinos). Calcula-se que anualmente podem ser produzidas cerca de 2 milhões de m³ de argamassa com a lama da bacia de decantação, e cerca de 40 milhões de m³ com o resíduo granular. Essas observações demonstram o potencial de reduzir as áreas de depósitos de resíduos e áreas de bacia de finos.

A Figura 86 apresenta os resultados das estimativas de emissões de gases do efeito estufa (kgCO₂-eq) e do potencial de acidificação (kgSO₂-eq). Calculou-se também a relação entre as emissões com a resistência à compressão das argamassas aos 28 dias. Nota-se que as emissões de CO₂-eq das argamassas álcali-ativadas são 50% inferiores as emissões da argamassa convencional (100PC), com média de 220 kgCO₂-eq/m³. Essa intensidade na redução (50% menor) das emissões é similar ao observado por Gomes *et al.* (2019), que produziram concretos geopoliméricos à base de metacaulim. Outros trabalhos (TURNER; COLLINS, 2013; MELLADO *et al.*, 2014) também mostram uma leve redução das emissões de CO₂-eq dos materiais álcali-ativados em relação ao material convencional (cimento Portland).

Os potenciais de acidificação (PA) das argamassas álcali-ativadas, são próximas aos PA do cimento Portland, com valores entre 0,9 e 1,0 kgSO₂-eq/m³. Esses resultados mostram que na questão potencial de acidificação os materiais álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão apresentam comportamento similar ao convencional. Uma vez que a questão das emissões de enxofre é importante dadas as características mineralógicas e química do resíduo estudado.

Tabela 38 – Quantitativo de material para produção de 1m³/kg de argamassa.

Materiais	Argamassas (kg/m ³)						
	G0PC	H5PC	H10PC	C10H5P C	C25H5P C	H5FGD	100PC
CST	450	432	413	417	401	431	-
PC	-	23	46	22	21	23	510
CG	-	-	-	44	105	-	-
FGD	-	-	-	-	-	23	-
Solução alcalina	315	318	321	308	295	317	-
Areia	1350	1364	1375	1318	1266	1360	1530
Densidade	2115	2137	2155	2109	2089	2154	2040
Consumo de CS (kg) ¹	1170	1123	1073	1085	1042	1120	-
Consumo de CG (kg) ¹	-	-	-	46	111	-	-

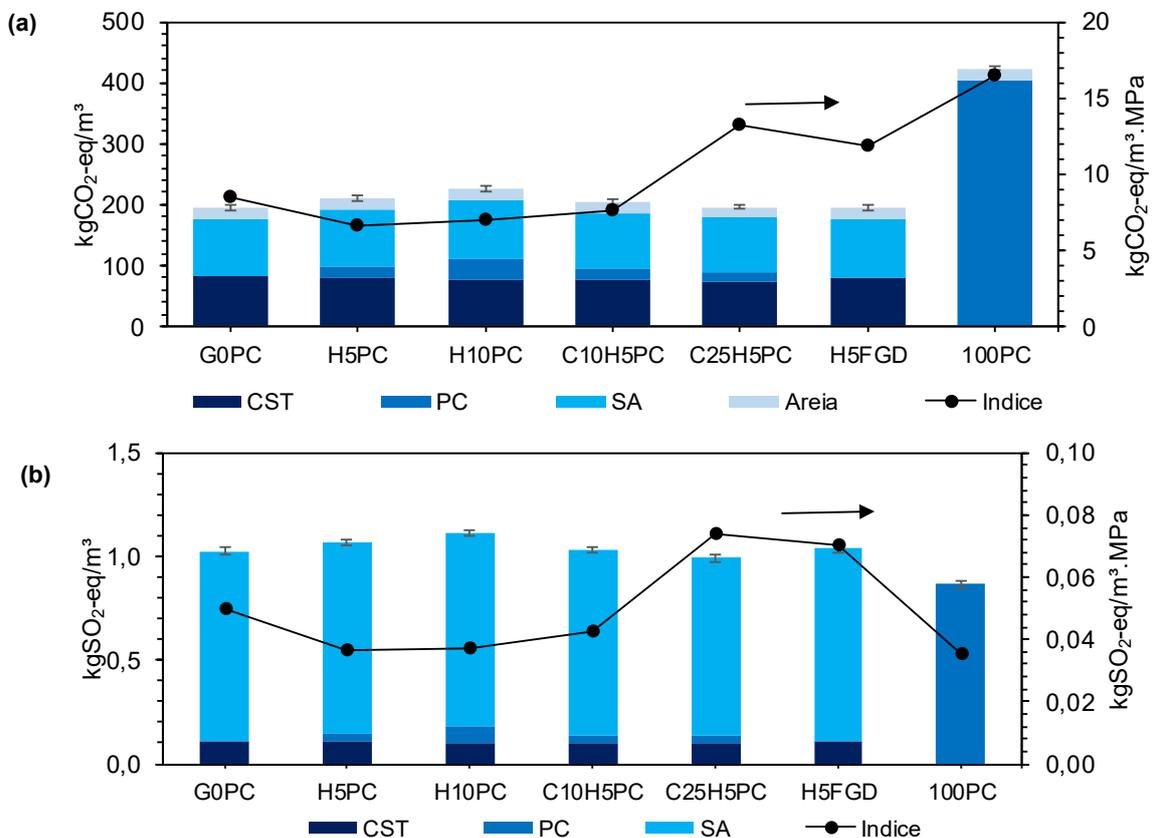
Legenda: ¹ o consumo de materiais para produção de 1m³ de argamassa foi calculado com base na perda de massa ao fogo (25% CS) e da umidade natural (32% CS e 5% CG).

Fonte: da autora (2023).

Ressalta-se, que o resíduo granular (CG) por não ser calcinado não contribui com as emissões calculadas nesse trabalho. Destaca-se que a adição do CG nas argamassas, contribui para a redução das emissões, em cerca de 3% e 7% para respectivamente 10% e 25% de adição. No entanto, a relação entre as emissões e a resistência mecânica foi negativa para a maior adição de CG, com valor de 13 kgCO₂-eq/m³.MPa, enquanto a argamassa sem adição (H5PC) apresentou índice de 6 kgCO₂-eq/m³.MPa.

O componente que mais contribui para as emissões de CO₂-eq das argamassas álcali-ativadas é a solução alcalina, responsável por cerca de 50% das emissões. Nesse caso, alternativas para a produção da solução alcalina podem ser adotadas, como, por exemplo, uso de cinzas da casca de arroz (PASSUELLO *et al.*, 2017). Nota-se também que o índice do potencial de acidificação em relação à resistência à compressão do sistema híbrido alcalino (H5PC e H10PC) é muito similar ao do material convencional (100PC), com valores próximos de 0,036 kgSO₂-eq/m³.MPa.

Figura 86 – Estimativa de emissões de (a) kgCO₂-eq e (b) kgSO₂-eq para UF de 1m³ de argamassa.



Fonte: da autora (2023).

7 CONCLUSOES

Essa tese buscou o desenvolvimento de materiais álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão, com adição de fontes de cálcio e de resíduo sem calcinação, a fim de observar o efeito do ferro na microestrutura formada. As conclusões da tese estão elencadas a seguir, seguindo os objetivos específicos estabelecidos.

Primeiramente, destaca-se que os tratamentos mecânico e térmico da lama da bacia de decantação incrementaram a reatividade desse resíduo em meio alcalino. Constatou-se por meio do DRX e FTIR a transformação da caulinita em uma fase metaestável. Os testes de dissolução alcalina e potencial Zeta evidenciaram a maior reatividade da lama calcinada (CST), já que houve maior dissolução de Si e Al, além de potencial Zeta mais negativo. Verificou-se também que o resíduo granular (CG) era composto por caulinita, quartzo, muscovita e pirita, essa última fase pode ser problemática caso o resíduo seja calcinado.

Quanto a otimização da composição dos sistemas álcali-ativados, verificou-se que é possível a utilização de fontes de cálcio em baixos teores, implicando em endurecimento em até 24 horas em temperatura ambiente. Ressalta-se, que por meio do experimento fatorial da resistência à compressão se verificou, que a substituição da lama calcinada (CST) por cimento Portland em 5% foi suficiente para o endurecimento em temperatura ambiente e ganho de resistência mecânica. Destaca-se ainda que o teor ótimo de FGD para substituir a lama deve ser menor do que 5%, já que valores acima disso apresentaram queda na resistência à compressão, devido ao aparecimento de microfissuras.

Quanto ao efeito da adição de cálcio nos mecanismos de reação dos materiais álcali-ativados. Verificou-se por meio da calorimetria semi-adiabática que as pastas álcali-ativadas sem adição de cálcio apresentam baixa liberação de calor. A baixa liberação de calor indica que os mecanismos de reação, dissolução, condensação e polimerização, são mais lentos, e por isso o endurecimento e a pega ocorrem após 3 dias. No entanto, a adição de cimento Portland aumenta o calor liberado durante a reação química, acelerando os mecanismos de reação, principalmente a polimerização dos produtos de reação. Destaca-se que a substituição da lama por cimento Portland reduz os tempos de final de pega para valores menores que 377 minutos. O maior teor de cimento Portland (10%) faz o material álcali-ativado

endurecer em 177 min e 80 min, dependendo do teor de solução alcalina. Quanto maior o teor de solução alcalina, maiores foram os tempos de final de pega dos materiais álcali-ativados com cimento Portland.

Quanto as adições de resíduo granular não calcinado (CG), verificou-se redução no calor liberado durante a reação química, indicando menor condensação das espécies dissolvidas durante a reação alcalina. Esse comportamento está associado com a menor reatividade do resíduo CG em meio alcalino, devido à presença de material carbonoso e orgânico, que tendem a atrasar o processo de reação. A resistência à compressão dos cimentos álcali-ativados com adição de CG é inferior que os materiais sem CG, devido ao menor calor liberado durante a reação e a menor reatividade do resíduo.

Quanto a etapa de caracterização microestrutural das pastas álcali-ativadas, as principais contribuições estão associadas com a análise dos produtos formados e o efeito do ferro na microestrutura observado pela espectroscopia Mössbauer. A microestrutura dos cimentos álcali-ativados sem adição de cálcio é formada por aluminossilicatos amorfos polimerizados, caracterizados pelo halo semicristalino na difração de Raio X e pelas mudanças das bandas de vibração no FTIR entre 900 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . A análise de MEV/EDS evidencia também a formação da matriz álcali-ativada, composta de Na, Si e Al, verificada pelo mapa elementar. A adição de cálcio propicia formação de matriz composta de C-A-S-H e aluminossilicatos de sódio amorfos, como verificado pelas análises de FTIR e MEV. O C-A-S-H é proveniente da incorporação do Al^{3+} tetraédrico no C-S-H. A maior presença do C-A-S-H e a maior intensidade da formação da matriz polimérica, observada para os cimentos álcali-ativados com PC, estão associadas com a maior resistência mecânica. A análise de DRX dos cimentos álcali-ativados com FGD não mostram reflexões de anidrita, indicando a rápida transformação dessa fase durante a reação alcalina. E como não são observadas reflexões de etringita, C-S-H, ou gesso, é inferido que os íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} dissolvidos da anidrita, reagiram para formar sulfatos, carbonatos e o C-A-S-H.

Ainda em relação à formação da microestrutura, destaca-se os resultados da espectroscopia Mössbauer. Evidenciou-se que a lama da bacia de decantação é composta principalmente por hematita e nano precipitados de Fe^{3+} tetraédrico, enquanto os parâmetros Mössbauer para o resíduo granular indicam a presença de pirita e sulfato ferroso. Verificou-se que a fase hematita não se modifica durante a

reação alcalina, porém os sulfatos tendem a se oxidar liberando íons de Fe^{2+} e SO_4^{2-} . O íon de sulfato se conectou com o cátion alcalino (Na^+) formando carbonato (tenardita e burkeita). Já o íon de ferro se oxidou para Fe^{3+} com estrutura tetraédrica, esse íon se incorporou na estrutura polimérica substituindo o Al^{3+} tetraédrico. A transformação do singleto relacionado com o ferro tetraédrico (nano precipitados) após a reação alcalina, sugere a formação de produtos de maior desordem estrutural, indicando a incorporação do ferro nos produtos de reação, corroborando com a análise de MEV/EDS, em que se observou produtos de reação do tipo N-A(F)-S-H. Portanto, infere-se que é importante conhecer a natureza do ferro presente nos resíduos utilizados como aluminossilicatos devido aos diferentes potenciais de reação química, e a espectroscopia Mössbauer é uma técnica importante para fornecer essas informações.

Quanto o estudo das argamassas, verificou-se que a argamassa sem adição de cálcio (G0PC) apresenta lento desenvolvimento da matriz polimérica, observado por meio da VPU, alta porosidade e baixo desempenho mecânico, do que as híbridas alcalinas (H5PC e H10PC). Destaca-se que as argamassas álcali-ativadas apresentaram comportamento fluído com diâmetro de espalhamento superior a 200 mm. A adição de cálcio aumentou a fluidez das argamassas, devido à substituição da lama calcinada, com maior finura, por cimento Portland e FGD. A adição de FGD e açúcar natural incrementaram a fluidez das argamassas por terem um efeito plastificante. A argamassa álcali-ativada com cimento Portland apresentou alta densidade, baixa porosidade aberta e sorptividade, como observado pela absorção capilar e PIM. Essas observações sugerem a formação de microestrutura mais polimerizada devido à adição do cálcio. A substituição dos resíduos por cimento Portland reduziu a retração por secagem, causada pela rápida formação da microestrutura. Por meio do teste de molhagem e secagem infere-se que não houve degradação significativa das argamassas álcali-ativadas, embora se tenha observado perda de massa. Destaca-se também que a imersão das argamassas álcali-ativadas em água nos primeiros dias (de idade) tende a inibir os mecanismos de reação, e provocam pouco ganho de resistência mecânica.

De maneira geral, esse trabalho demonstrou ser possível valorizar resíduos de mineração de carvão para produzir materiais de construção. E a adição de cálcio via cimento Portland, em pequenos teores, é suficiente para acelerar os mecanismos de reação e endurecimento para aplicações *in-situ* de materiais de construção.

Ressalta-se que dos resultados dessa tese dois artigos foram publicados em periódicos internacionais, demonstrando a relevância do estudo, são eles: “*Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings*” publicado na Applied Clay Science (FRASSON; ROCHA, 2023a), e o “*Drying shrinkage behavior of geopolymer mortar based on kaolinitic coal gangue*” publicado na Case Studies in Construction Materials (FRASSON; ROCHA, 2023b).

Adicionalmente, dois artigos foram publicados e apresentados em evento internacional organizado pela RILEM (*The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures*), são eles: “*Microstructure and properties of hybrid coal gangue-based alkali-activated cement*” (FRASSON; ROCHA; CHERIAF, 2021) e “*Effect of Portland cement addition on initial dissolution of coal gangue-based alkali-activated cement*” (FRASSON; ROCHA, 2021a). Um terceiro artigo foi publicado no Congresso Brasileiro de Carvão Mineral com o título “Estimativa de emissões de CO₂-e de argamassas álcali-ativadas à base de resíduos de beneficiamento do carvão mineral” (FRASSON; ROCHA, 2021b).

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos nos quais os resultados dessa tese e as referências bibliográficas, são limitados ou não abordam:

- Explorar por meio da técnica espectroscopia Mössbauer os efeitos de diferentes fases de ferro na formação de géis alcalinos sintéticos, e elaborar um modelo de reação alcalina e de nanoestrutura. Já que nessa tese estudou-se um resíduo heterogêneo e com certas impurezas (quartzo);
- Modificar as composições das argamassas para produtos de aplicação em sistemas construtivos, como em alvenarias, avaliando as propriedades mecânicas e de durabilidade;
- Avaliar o potencial de lixiviação de metais pesados, íons de ferro e sulfato dos álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão. Já que foi observado no estudo de argamassas a possível liberação desses metais por meio da coloração da solução lixiviada.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. R.; QIAN, L-P; FANG, Y.; WANG, A.; DAI, J-G. A multiscale study on gel composition of hybrid alkali-activated materials partially utilizing air pollution control residue as an activator. **Cement and Concrete Composites**, [S.L.], v. 136, p. 104856, fev. 2023. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104856>.
- AHMAD, S.; BAHRAQ, A. A.; SHAGRAA, A. A.; KHALID, H. R.; AL-GADHIB, A. H.; MASLEHUDDIN, M. Effects of key factors on the compressive strength of metakaolin and limestone powder-based alkali-activated concrete mixtures: An experimental and statistical study. **Case Studies in Construction Materials**, [S.L.], v. 16, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00915>.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 29, p. 323–331, abr. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.048>.
- AHMED, M. Characterization of an Egyptian coal by Mossbauer and FT-IR spectroscopy. **Fuel**, [S.L.], v. 82, n. 14, p. 1825-1829, out. 2003. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361\(03\)00131-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361(03)00131-5).
- AHMED, M.A.; ELLID, M.S.; AMAMI, S.M.; MURAYED, Y.; ZOTO, M.; ETMIMI, K.M.. Mössbauer study of the thermal decomposition of pyrite in one egyptian coal heated in hydrogen atmosphere at different temperatures (438K-715K). **Arabian Journal for Science And Engineering**, [S.L.], v. 31, n. 2A, p. 159-165, 2006.
- AHN, E.; SHIN, M.; POPOVICS, J. S.; WEAVER, R. L. Effectiveness of diffuse ultrasound for evaluation of micro-cracking damage in concrete. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 124, p. 105862, out. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105862>.
- ALAHACHE, S.; WINNEFELD, F.; CHAMPENOIS, J. B.; HESSELBARTH, F.; LOTHENBACH, B. Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, [S.L.], v. 66, p. 10–23, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.003>
- ALMALKAWI, A. T.; HAMADNA, S.; SOROUSIAN, P. One-part alkali activated cement based volcanic pumice. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 152, p. 367–374, out. 2017. ELSEVIER BV.
<http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.139>
- ALVENTOSA, K. M. L.; WHITE, C. E. The effects of calcium hydroxide and activator chemistry on alkali-activated metakaolin pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 145, p. 106453, jul. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106453>.
- AMARAL FILHO, J. R. do. **Aproveitamento de Rejeitos de Carvão em Santa Catarina**, Brasil. 2014. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-

graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

AMARAL FILHO, J.R.do; SCHNEIDER, I.A.H.; BRUM, I.A.S.; SAMPAIO, C.H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347-353, 2013. <https://doi.org/10.1590/s0370-44672013000300012>

AMRAN, M.; AL-FAKIH, A.; CHU, S.H.; FEDIUK, R.; HARUNA, S.; AZEVEDO, A.; VATIN, N. Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review. **Case Studies in Construction Materials**, [S.L.], v 15, 2021. ELSEVIER BV. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00661>.

ANDRADE, L. de B. **Análise Da Influência Da Substituição Do Agregado Miúdo Natural Por Materiais Granulares Porosos Residuais Na Fase Plástica De Concretos**. 2008. 286 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ARSLAN, A. A.; UYSAL, M.; YILMAZ, A.; AL-MASHHADANI, M. M.; CANPOLAT, O.; ŞAHİN, F.; AYGÖRMEZ, Y. Influence of wetting-drying curing system on the performance of fiber reinforced metakaolin-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 225, p. 909–926, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.235>.

ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; AGUIAR, J. B.; LABRINCHA, J. A. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. **Journal of Cleaner Production**, [S. L.], v. 148, p. 23–30, abr. 2017. Elsevier BV. [10.1016/j.jclepro.2017.01.150](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.150)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16697**: Cimento Portland: requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15261**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear). Rio de Janeiro: 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15630**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação

do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16607**: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 9778**: 2005 VERSÃO CORRIGIDA 2:2009: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

AUDLEY, G.J.; PYNE, G.S.; TRICKER, M.J.; CRANSHAW, T.E.; LAUNDY, B.J. A new approach to the determination of pyrite in coals by Mössbauer spectroscopy. **Fuel**, [S.L.], v. 65, n. 8, p. 1103-1107, ago. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90177-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(86)90177-8)

BANCROFT, G.M; MADDOCK, A.G; BURNS, R.G. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy—I. Iron silicates of known crystal structure. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 31, n. 11, p. 2219-2246, nov. 1967. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90062-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(67)90062-2).

BARON, F.; PETIT, S.; PENTRÁK, M.; DECARREAU, A.; STUCKI, J.W. Revisiting the nontronite Mössbauer spectra. **American Mineral**. [S.L.], v. 102, p. 1501-1515, 2017. <https://doi.org/10.2138/am-2017-1501x>.

BAYAT, A.; HASSANI, A.; YOUSEFI, A. Effects of red mud on the properties of fresh and hardened alkali-activated slag paste and mortar. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 167, p.775-790, abr. 2018.

BIGNOZZI, M. C.; MANZI, S.; LANCELLOTTI, I.; KAMSEU, E.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C. Mix-design and characterization of alkali activated materials based on metakaolin and ladle slag. **Applied Clay Science**, [S. L.], v. 73, n. 1, p. 78–85, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.015>.

BIGNOZZI, M. C.; MANZI, S.; NATALI, M. E., RICKARD, W. D. A.; RIESSEN, A. van. Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na₂O/SiO₂ ratio. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 69, p.262-270, out. 2014. Elsevier BV. [10.1016/j.conbuildmat.2014.07.062](http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.062).

BOCULLO, V.; VITOLA, L.; VAICIUKYNIENE, D.; BAJARE, D. The influence of the SiO₂/Na₂O ratio on the low calcium alkali activated binder based on fly ash. **Materials Chemistry and Physics**, [S.L.], v. 258, p. 123846, jan. 2021. Elsevier BV. [10.1016/j.matchemphys.2020.123846](http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123846)

BRITANNICA, os editors da enciclopédia. **Mössbauer effect**. 2023b. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/Mossbauer-effect>. Acesso em: 29 mar 2023.

BRITANNICA, os editors da enciclopédia. **Rudolf Ludwig Mössbauer**. 2023a. Disponível em: <https://www.britannica.com/biography/Rudolf-Mossbauer>. Acesso em: 29 mar 2023.

CABRERA-LUNA, K.; MALDONADO-BANDALA, E. E.; NIEVES-MENDOZA, D.; CASTRO-BORGES, P. Supersulfated cements based on pumice with quicklime , anhydrite and hemihydrate : Characterization and environmental impact. **Cement and Concrete Composites**, [S.L.], v. 124, p. 104236, nov. 2021. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104236>

CALDEIRA, C. L.; CIMINELLI, V. S. T.; DIAS, A.; OSSEO-ASARE, K. Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer. **International Journal of Mineral Processing**, [S. L.], v. 72, n. 1–4, p. 373–386, set. 2003.Elsevier BV. 10.1016/S0301-7516(03)00112-1.

CAMEO CHEMICALS. **Sodium Silicate**. 2023. Disponível em: <https://m.cameochemicals.noaa.gov/chris/SSC.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2023

CAO, Z.; CAO, Y.; DONG, H.; ZHANG, J.; SUN, C. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue. **International Journal Of Mineral Processing**, [S. L.], v. 146, p. 23-28, jan. 2016. Elsevier BV. 10.1016/j.minpro.2015.11.008.

CAPASSO, I.; LIRER, S.; FLORA, A.; FERONE, C.; CIOFFI, R.; CAPUTO, D.; LIGUORI, B. Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, [S. L.], v. 220, p. 65–73, maio 2019. Elsevier BV. 10.1016/j.jclepro.2019.02.164.

CASANOVA, S.; SILVA, R. V.; BRITO, J. de; PEREIRA, M.F.C. Mortars with alkali-activated municipal solid waste incinerator bottom ash and fine recycled aggregates. **Journal of Cleaner Production**, [S.L], v. 289, p. 125707, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125707>.

CHEN, W.; SHUI, Z.; LI, Y. Early age hydration of cement paste monitored with ultrasonic velocity and numerical simulation. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**. Sci. Ed., [S.L.], v. 25, n. 4, p. 704-707, ago. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-010-0075-2>

CHEN, X.; SUTRISNO, A.; STRUBLE, L. J. Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. L.], v. 101, n. 2, p. 957–968, out. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.15249>.

CHEN, X.; SUTRISNO, A.; ZHU, L.; STRUBLE, L. J. Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer. **Journal of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 100, n. 5, p. 2285-2295, 16 mar. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.14641>.

CHEN, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; ZHAO, Y.; BAO, S. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings. **Construction and Building Materials**, [S.

L.], v. 25, n. 4, p. 2107–2111, abr. 2011. Elsevier BV. [10.1016/j.conbuildmat.2010.11.025](http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.025).

CHENG Y.; HONGQIANG M.; HONGYU C.; JIAXIN W.; JING S.; ZONGHUI L.; MINGKAI Y. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 187, p.318-326, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.220>.

CHMIELOVÁ, M.; WEISS, Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 22, n. 1–2, p. 65–74, nov. 2002. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00114-X)

CHOO, H.; LIM, S.; LEE, W.; LEE, C. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 125, p. 21–28, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.015>.

CHUKANOV, N. V. **Infrared spectra of mineral species**. [S.L.]: Springer, 2014.

CIHANGIR, F.; ERCIKDI, B.; KESIMAL, A.; OCAK, S.; AKYOL, Y. Effect of sodium-silicate activated slag at different silicate modulus on the strength and microstructural properties of full and coarse sulphidic tailings paste backfill. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 185, p. 555–566, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.105>.

CIHANGIR, F.; ERCIKDI, B.; KESIMAL, A.; TURAN, A.; DEVECI, H. Utilization of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage. **Minerals Engineering**, [S. L.], v. 30, p. 33–43, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.01.009>.

CÓTICA, L.F.; PAESANO, A.; ZANATTA, S.C.; MEDEIROS, S.N. de; CUNHA, J.B.M. da. High-energy ball-milled (α -Fe₂O₃)(α -Al₂O₃) system: a study on the milling time effects. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.L.], v. 413, n. 1-2, p. 265-272, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.046>.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; LATORRE, A.G. de; ARANDA, M.A.G.; PALOMO, A.. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 37, n. 5, p. 671-679, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.013>.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. L.], v. 109, n. 1–3, p. 525–534, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>.

CRIADO, M; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study. **Microporous Mesoporous Materials**. [S.L.], v.106, p. 180-191, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>.

CUTRUNEO, C. M. N. L.; OLIVEIRA, M. L. S.; WARD, C. R.; HOWER, J. C.; DE BRUM, I. A.S.; SAMPAIO, C. H.; KAUTZMANN, R. M.; TAFFAREL, S. R.; Teixeira, Elba C.; SILVA, L. F.O. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. **International Journal Of Coal Geology**, [S. L.], v. 130, p.33-52, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>.

DAUX, V.; GUY, C.; ADVOCAT, T.; CROVISIER, J-L.; STILLE, P. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: Role of aqueous silicon and aluminium. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 142, n. 1–2, p. 109–126, 1997.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement a review**, published in Geopolymer Science and Technics, Technical Paper #21, Geopolymer Institute Library, 2013.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers. **Journal of thermal analysis**, [S.L.], v. 37, n. 8, p. 1633-1556, ago. 1991. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01912193>

DAVIDOVITS, J. **Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers**. In: IUPAC International Symposium on Macromolecules, Stockholm. 1976.

DAVIDOVITS, J. **Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers**, Technical Paper #25, Geopolymer Institute Library, www.geopolymer.org, DOI: 10.13140/RG.2.2.34337.25441, 2018.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, R. **Ferro-sialate Geopolymers (-Fe-O-Si-O-Al-O-)**. Technical papers #27, Geopolymer Institute Library, 2020.

DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, F.; DAVIDOVITS, R. **Cimento Geopolimero do tipo ferro-sialato**. WO 2012/056125 A1, 2012.

DUAN, P.; YAN, C.; LUO, W.; ZHOU, W. A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification. **Materials Letters**, [S.L.], v. 164, p. 172-175, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.006>.

DUAN, Y. F.; WANG, P. M. Early Hydration of the Material of Alkali-Activated Coal Gangue. **Journal of Materials Science & Engineering**, [S. L.], v. 4, n. 26, p. 511-515, ago. 2008.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, [S.L.], v. 42, n. 9, p. 2917–2933, dez. 2006. Springer Science and Business Media. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>

DYAR, M.D.; LANE, M.D.; BISHOP, J.L.; OCONNOR, V.M. **Integrated spectroscopy studies of hydrous sulfate minerals**. p. 2-4, 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/258334270>. Acesso em: 10 abr 2023.

EVANS, B.J.; JOHNSON, R.G.; SENFTLE, F.E.; CECIL, C. B.; DULONG, F. The 57Fe Mössbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenances.

Geochimica Et Cosmochimica Acta, [S.L.], v. 46, n. 5, p. 761-775, maio 1982. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90028-x](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(82)90028-x).

FAWER, M.; CONCANNON, M.; RIEBER, W. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v.4, n.4, p.207–212, 1999.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRISTELO, N.; MIRANDA, T.; PALOMO, A. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, [S. L.], v. 162, p.1200-1209, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.151>.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 3055–3065, 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. L.], v. 91, n. 1–3, p. 111–119, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>.

FERREIRA; I. C.; GALÉY, R.; HENRIQUES, A. B.; TEIXEIRA, A. P. de C.; PRATES, C. D.; LIMA, A. S.; FILHO, I. R. S. Reuse of iron ore tailings for production of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Reserch and Technology**, [S.L.], v. 18, p. 4194-4200, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.192>.

FINE, G.; STOLPER, E. Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. **Earth and Planetary Science Letters**, [S.L.], v, 76, n. 3–4, p. 263–278, jan. 1986. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90078-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90078-6)

FONSECA, R. P. da. **Influência de diferentes tipos de fibras vegetais amazônicas no desempenho de uma argamassa a base de cimento Portland e Metacaulim**. 2021. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

FRASSON, B. J.; PINTO, R. C. A.; ROCHA, J. C. Influence of different sources of coal gangue used as aluminosilicate powder on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated cement. **Materiales de Construcción**, [S. L.], v. 69, n. 336, p. 1-14, set. 2019. Editorial CSIC. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2019.12618>.

FRASSON, B. J.; ROCHA, J. C. **Effect of Portland cement addition on initial dissolution of coal gangue based alkali-activated cement**. In: *Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, 2021, Haia. Proceedings of the 4th International Rilem Conference, 2021a*.

FRASSON, B. J.; ROCHA, J. C. **Estimativa de emissões de CO₂-e de argamassas álcali-ativadas à base de resíduos de beneficiamento do carvão mineral**. In: *ANAIS DO VI CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 2021, Porto Alegre. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2021b*.

FRASSON, B. J.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. **Microstructure and properties of hybrid coal gangue-based alkali-activated cement**. In: Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, 2021, Haia. Proceedings of the 4th International Rilem Conference, 2021.

FRASSON, B. J.; ROCHA, J.C. Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 233, p. 106826, mar. 2023a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2023.106826>

FRASSON, B.J. **Aproveitamento de subprodutos da mineração de carvão para produção de cimentos álcali-ativados**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2017.

FRASSON, B.J.; ROCHA, J.C. Drying shrinkage behavior of geopolymer mortar based on kaolinitic coal gangue. **Case studies in construction materials**, [S.L.], v. 18, p. e0957, 2023b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01957>

FRÍAS, M.; LAVILLA, R. Vigil; ROJAS, Mi. Sanchez; MEDINA, C.; VALDÉS, A. Juan. Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes in Pozzolan/Ca(OH)₂ System. **Journal of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 95, n. 1, p. 386-391, 1 dez. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04985.x>.

GAO, X.; YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H.. Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 119, p. 175-184, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.026>.

GARCIA-LODEIRO, A. FERNANDEZ-JIMENEZ, A. PALOMO, Hybrid Alkaline Cements: Bentonite-Opc Binders. **Minerals**, [S.L.], v. 8, p. 137, 2018. <https://doi.org/10.3390/min8040137>

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n.9, p. 923–931, 2011.

GARCIA-LODEIRO, I.; BOUDISSA, N.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Use of clays in alkaline hybrid cement preparation. The role of bentonites. **Materials Letters**, [S.L.], v. 233, p. 134-137, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.098>

GARCIA-LODEIRO, I.; DONATELLO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model. **Materials**, [S. L.], v. 9, n. 8, jul. 2016. MDPIAG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9070605>.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO, M. T.; PALOMO, A. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 63–72, nov. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO, M.T. PALOMO, A. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, **Journal Sol-Gel Science Technology**, [S.L.], v.45, p.63-72, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. **Cement and Concrete Composites**, [S. L.], v. 39, p. 82-92, maio 2013b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025>.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. **Cement And Concrete Research**, [S. L.], v. 52, p.112-122, out. 2013a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>.

GARCÍA-LODEIRO, I.; MALTSEVA, O.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Hybrid alkaline cements. Part I: Fundamentals. **Revista Romana de Materiais**, [S.L.], v. 42, p. 330-335, 2012.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders**. In: PACHECO-TORGAL, F. et al (Ed.). Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes. Elsevier, 2015. Cap. 2. p. 42-48.

GARG, V. K. **Espectroscopia Mössbauer no instituto de física da Universidade de Brasília**. Brasília. Universidade de Brasília. Instituto de Física. Publicado em: 30 nov. 2016. Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/e-bfis/issue/view/949>. Acesso em: 27 jan. 2023.

GENG, J.; ZHOU, M.; LI, Y.; CHEN, Y.; HAN, Y.; WAN, S.; ZHOU, X.; HOU, H. Comparison of red mud and coal gangue blended geopolymers synthesized through thermal activation and mechanical grinding preactivation. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 153, p. 185-192, out. 2017b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.045>.

GENG, J.; ZHOU, M.; ZHANG, T.; WANG, W.; WANG, T.; ZHOU, X.; HOU, H. Preparation of blended geopolymer from red mud and coal gangue with mechanical co-grinding preactivation. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [S. L.], v. 50, n. 2, p. 1–11, 2017a. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-016-0967-5>.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **About geopolymerization**. 2006. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/science/about-geopolymerization/>. Acesso em: 06 abr 2023.

GOMES, K. C.; LIMA, G. S. T.; TORRES, S. M.; BARROS, S. R. de; VASCONCELOS, I. F.; BARBOSA, N. P. Iron Distribution in Geopolymer with Ferromagnetic Rich Precursor. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 643, p. 131-138, mar. 2010. Trans Tech Publications, Ltd. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.643.131>.

GOMES, K.C.; CARVALHO, M.; DINIZ, D. de P.; ABRANTES, R. de C.C.; BRANCO, M.A.; de CARVALHO, P.R.O. Carbon emissions associated with two types of foundations: CP-II Portland cement-based composite vs. geopolymer concrete. **Revista Matéria**, [S.L.], v. 24, n. 4, 2019.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, [S. L.], v. 40, n. 7, p. 8975–8985, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071>.

GUNASEKARA, C.; LAW, D. W.; SETUNGE, S.; SANJAYAN, J. G. Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 95, p. 592–599, out. 2015. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.175>

GUO, L.; ZHOU, M.; WANG, X.; LI, C.; JIA, H. Preparation of coal gangue-slag-fly ash geopolymer grouting materials. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 328, p. 126997, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126997>.

GUO, X. L.; SHI, H. S. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 22, n. 7, p. 1471-1476, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.001>.

HAO, R.; LI, X.; XU, P.; LIU, Q. Thermal activation and structural transformation mechanism of kaolinitic coal gangue from Jungar coalfield, Inner Mongolia, China. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 223, p. 106508, jun. 2022. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106508>

HELLER-KALLAI, L.; ROZENSON, I. The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. **Physics and Chemistry of Minerals**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 223-238, nov. 1981. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00311893>.

HOY, M.; RACHAN, R.; HORPIBULSUK, S.; ARULRAJAH, A.; MIRZABABAEI, M. Effect of wetting–drying cycles on compressive strength and microstructure of recycled asphalt pavement – Fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, [s. L.], v. 144, p. 624–634, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.243>.

HU, Y.; LIANG, S.; YANG, J.; CHEN, Y.; YE, N.; KE, Y.; TAO, S.; XIAO, K.; HU, Ji.; HOU, H. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 200, p. 398-407, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.122>.

HUANG, G.; JI, Y.; LI, J.; HOU, Z.; DONG, Z. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 166, p.760-768, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.005>.

HUANG, G.; PUDASAINEE, D.; GUPTA, R.; LIU, W. V. Utilization and performance evaluation of molasses as a retarder and plasticizer for calcium sulfoaluminate cement-based mortar. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 243, p. 118201, maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118201>.

IEA – Internacional Energy Agency. **[Coal]**. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>. Acesso em: 26 jan. 2023.

IEA – Internacional Energy Agency. **Key Coal Trends**. 2016

KAMSEU, E.; AKONO, Ange- Therese; NANA, A.; KAZE, R. C.; LEONELLI, C. Performance of geopolymer composites made with feldspathic solid solutions: micromechanics and microstructure. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 124, p. 104241, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104241>.

KAMSEU, E.; MOUNGAM, L.M. Beleuk À; CANNIO, M.; BILLONG, Ndigui; CHAYSUWAN, Duangrudee; MELO, U. Chinje; LEONELLI, C.. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 142, p. 3050-3060, jan. 2017. Elsevier BV.

KAN, Li-Lí; LV, Ji-Wei; DUAN, Bei-Bei; WU, Min. Self-healing of Engineered Geopolymer Composites prepared by fly ash and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 125, p. 105895, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105895>.

KANG, S. P.; KWON, S. J. Effects of red mud and Alkali-Activated Slag Cement on efflorescence in cement mortar. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 133, p. 459–467, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.123>.

KARTHIK, A.; SUDALAIMANI, K.; VIJAYA KUMAR, C. T. Investigation on mechanical properties of fly ash-ground granulated blast furnace slag based self curing bio-geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 149, p. 338–349, set. 2017a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.139>.

KARTHIK, A.; SUDALAIMANI, K.; VIJAYAKUMAR, C. T. Durability study on coal fly ash-blast furnace slag geopolymer concretes with bio-additives. **Ceramics International**, [S. L.], v. 43, n. 15, p. 11935–11943, out. 2017b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.042>.

KARTHIK, A.; SUDALAIMANI, K.; VIJAYAKUMAR, C. T.; SARAVANAKUMAR, S. S. Effect of bio-additives on physico-chemical properties of fly ash-ground granulated blast furnace slag based self cured geopolymer mortars. **Journal of Hazardous Materials**, [S. L.], v. 361, p. 56-63, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.078>.

KAYA, K.; SOYER-UZUN, S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-metakaolin based geopolymer systems. **Ceramics**

International, [S. L.], v. 42, n. 6, p. 7406–7413, maio 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.144>.

KAZE, C. R.; DJOBO, J. N. Y.; NANA, A.; AKOUTE, H. K.; KAMSEU, E.; MELO, U. C.; LEONELLI, C.; RAHIER, H. Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature. **Ceramics International**, [S. L.], v. 44, n. 17, p. 21442–21450, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.205>.

KAZE, R. C.; BELEUK à MOUNGAM, L. M.; DJOUKA, M. L. F.; NANA, A.; KAMSEU, E.; CHINJE MELO, U. F.; LEONELLI, C. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. **Applied Clay Science**, [S. L.], v. 138, p. 48–62, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery. **Journal of Cleaner Production**, [S. L.], v. 151, p.475-493, maio 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>.

KHAN, M.; SARKER, P. Effect of waste glass fine aggregate on the strength, durability and high temperature resistance of alkali-activated fly ash and GGBFS blended mortar. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 263, p. 120177, 2020. ELSEVIER BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120177>

KIVENTERÄ, J.; GOLEK, L.; YLINIEMI, J.; FERREIRA, V.; DEJA, J.; ILLIKAINEN, M. Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization. **International Journal of Mineral Processing**, [S. L.], v. 149, p. 104–110, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.012>.

KIVENTERÄ, J.; YLINIEMI, J.; GOLEK, L.; DEJA, J.; FERREIRA, V.; ILLIKAINEN, M. Utilization of sulphidic mine tailings in alkali-activated materials. **MATEC Web of Conferences**, [S. L.], v. 274, p. 01001, 2019. EDP Sciences.
<http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/201927401001>.

KOLEZYNSKI, A.; KRÓL, M.; ZYCHOWICZ, M. The structure of geopolymers – Theoretical studies. **Journal of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1163, p. 465-471, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.033>.

KONTOPOULOS, A. **Acid mine drainage control**. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A (eds.). Effluent treatment in the mining industry. University of Concepción, 1998.

KOSHY, N.; DONDROB, K.; HU, L.; WEN, Q.; MEEGODA, J. N. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 206, p. 287-296, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.076>.

KRÓL, M.; ROŽEK, P.; CHLEBDA, D.; MOZGAWA, W. Influence of alkali metal cations/type of activator on the structure of alkali-activated fly ash – ATR-FTIR studies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 198, p. 33–37, maio 2019. Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.02.067>

KUMAR, A.; SANT, G.; PATAPY, C.; GIANOCCA, C.; SCRIVENER, K. L. The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: experiments and simulations. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 42, n. 11, p. 1513–1523, 2012. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.003>

KUMAR, S.; DJOBO, J. N. Y.; KUMAR, A.; KUMAR, S. Geopolymerization behavior of fine iron-rich fraction of brown fly ash. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 8, p. 172–178, 2016.

LANCELLOTTI, I.; KAMSEU, E.; MICHELAZZI, M.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LEONELLI, C. Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. **Waste Management**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 673–679, abr. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.032>

LASSINANTTI GUALTIERI, M.; ROMAGNOLI, M.; POLLASTRI, S.; GUALTIERI, A. F. Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: Mechanical and microstructural properties. **Cement and Concrete Research**, [S. L.], v. 67, p. 259–270, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.010>.

LEMOUGNA, P. N.; MacKENZIE, K. J. D.; JAMENSON, G. N. L.; RAHIER, H.; CHINJE MELO, U.; F. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study. **Journal of Materials Science**, [S. L.], v. 48, n. 15, p. 5280–5286, mar. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7319-4>.

LEVINSON, L.M. **Mossbauer Effect Spectroscopy Study of Pyritic Sulfur in Coal.** FP-1228, Research Project 267-2 Final, 1979.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 40, p. 1341–1349, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.

LI, C.; WAN, J.; SUN, H.; LI, L. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method. **Journal of Hazardous Materials**, [S. L.], v. 179, n. 1-3, p.515-520, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.033>.

LI, H.; SUN, H.; TIE, X.; XIAO, X. Dissolution properties of calcined gangue. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, [S.L.], v. 13, n. 6, p. 570-576, dez. 2006. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1005-8850\(06\)60115-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1005-8850(06)60115-1).

LI, Z.; GAO, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; CHEN, J.; LIU, C. Effect of particle size and thermal activation on the coal gangue based geopolymer. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 267, p. 124657, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124657>.

LIU, C.; DENG, X.; LIU, J.; HUI, D. Mechanical properties and microstructures of hypergolic and calcined coal gangue based geopolymer recycled concrete. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 221, p. 691-708, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.048>.

LIU, L.; LIU, Q.; ZHANG, S.; LI, Y.; YANG, L. The thermal transformation behavior and products of pyrite during coal gangue combustion. **Fuel**, [S.L.], v. 324, p. 124803, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124803>.

LONG, L.; ZHAO, Y.; LV, G.; DUAN, Y.; LIU, X.; JIANG, X. Improving stabilization/solidification of MSWI fly ash with coal gangue based geopolymers via increasing active calcium content. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 854, p. 158594, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158594>.

LUO, Z.; LI, W.; GAN, Y.; MENDU, K.; SHAH, S. P. Applying grid nanoindentation and maximum likelihood estimation for N-A-S-H gel in geopolymer paste: investigation and discussion. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 135, p. 106112, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106112>.

MA, H.; CHEN, H.; ZHU, H.; SHI, Y.; NI, Y.; HUO, Q.; HANG, Z. Study on the drying shrinkage of alkali-activated coal gangue-slag mortar and its mechanisms. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 225, p. 204-213, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.258>.

MA, H.; ZHU, H.; WU, C.; CHEN, H.; SUN, J.; LIU, J. Study on compressive strength and durability of alkali-activated coal gangue-slag concrete and its mechanism. **Powder Technology**, [S.L.], v. 368, p. 112-124, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.054>.

MA, H.; ZHU, H.; WU, C.; FAN, J.; YANG, S.; HANG, Z. Effect of shrinkage reducing admixture on drying shrinkage and durability of alkali-activated coal gangue-slag material. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 270, feb 2021. ELSEVIER BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121372>

MA, Y.; HU, J.; YE, G. The pore structure and permeability of alkali activated fly ash. **Fuel**, [S. L.], v. 104, p.771-780, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.034>.

MA, Y.; YE, G. The shrinkage of alkali activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 68, p. 75-82, 2015. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.024>

MA, Y.; YE, G.; HU, J.. Micro-mechanical properties of alkali-activated fly ash evaluated by nanoindentation. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 147, p. 407-416, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.176>.

MACKENZIE, K.J.D.; ROGERS, D.E. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. I. Nontronite. **Thermochim. Acta**. [S.L.], v. 18, p. 177-196, 1977. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)80018-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)80018-X).

MARTINS, N. P.; SRIVASTAVA, S.; SIMÃO, F. V.; NIU, H.; PERUMAL, P.; SNELLINGS, R.; ILLIKAINEN, M.; CHAMBART, H.; HABERT, G. Exploring the potential for utilization of medium and highly sulfidic mine tailings in construction materials: A review. **Sustainability**, [S.L.], v. 13, n. 21, p. 1-23, nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su132112150>.

- MARVILA, M.T.; AZEVEDO, A.R.G.; DELAQUA, G.C.G.; MENDES, B.C.; PEDROTI, L.G.; VIEIRA, C.M.F. Performance of geopolymer tiles in high temperature and saturation conditions. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 286, p. 122994, 2021. ELSEVIER BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122994>
- MATALKAH, F.; SALEM, T.; SHAAFAEY, M.; SOROUSHIAN, P. Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 201, p. 563–570, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.223>.
- MATOS, P.R.de. **Estudo de uso de resíduo de polimento de porcelanato em concreto autoadensável**. 2019. 207 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- MELLADO, A.; CATALÁN, C.; BOUZÓN, N.; BORRACHERO, M.V.; MONZÓ, J.M.; PAYÁ, J. Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, [S.L.], v. 4, p. 23846–23852, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ra03375b>
- MINDAT. **Kaolinite**. 2023c. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-2156.html>. Acesso em: 29 mar 2023.
- MINDAT. **Pyrite**. 2023a. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-3314.html>. Acesso em: 29 mar 2023.
- MINDAT. **Quartz**. 2023b. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-3337.html>. Acesso em: 29 mar 2023.
- MOBILI, A.; BELLI, A.; GIOSUÈ, C.; BELLEZZE, T.; TITTARELLI, F. Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 88, p. 198–210, 2016.
- MOHAMMADHASSANI, M.; JUMAAT, M. Z.; JAMEEL, M. Experimental investigation to compare the modulus of rupture in high strength self compacting concrete deep beams and high strength concrete normal beams. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 30, p. 265-273, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.004>.
- MONTANO, P. A.; BOMMANAVAR, A. S.; SHAH, V. Mössbauer study of transformations of pyrite under conditions of coal liquefaction. **Fuel**, [S.L.], v. 60, n. 8, p. 703-711, ago. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90223-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(81)90223-4).
- MONZO, M. Alkaline activation of metakaolin – fly ash mixtures : Obtain of Zeoceramics and Zeocements. **Microporous Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 108, p. 41-49, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.024>.
- MOZGAWA, W.; DEJA, J. Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. **Journal of Molecular Structure**, [S.L.], v. 924–926, p. 434–441, abr. 2009. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.026>

MURAD, E. The characterization of soils, clays, and clay firing products. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 111, n. 1/4, p. 251-259, 1998. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1012649532742>.

MURAD, E.; WAGNER, U.. Pure and impure clays and their firing products. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 45, n. 1-4, p. 161-177, mar. 1989. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02405878>.

MYERS, R. J.; BERNAL, S. A.; NICOLAS, R. S.; PROVIS, J. L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. **Langmuir**, [S. L.], v. 29, n. 17, p. 5294-5306, abr. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la4000473>.

NATH, P.; SARKER, P. K. Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 130, p. 22-31, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034>.

NATH, P.; SARKER, P. K. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Cement and Concrete Composites**, [S. L.], v. 55, p. 205–214, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008>.

NATH, S.K.; MUKHERJEE, S.; MAITRA, S.; KUMAR, S. Kinetics study of geopolymerization of fly ash using isothermal conduction calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.L.], v. 127, p. 1953-1961, set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5823-x>.

NEDELJKOVIĆ, Marija; IAVIJA, Branko; ZUO, Yibing; LUKOVIĆ, Mladena; YE, Guang. Effect of natural carbonation on the pore structure and elastic modulus of the alkali-activated fly ash and slag pastes. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 161, p. 687-704, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.005>.

NĚMEČEK, J.; IMILAUER, V.; KOPECKÝ, L. Nanoindentation characteristics of alkali-activated aluminosilicate materials. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 163-170, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.005>.

NGUYEN, Q. H.; LORENTE, S.; DUHART-BARONE, A.; LAMOTTE, H. Porous arrangement and transport properties of geopolymers. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 191, p. 853-865, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.028>.

NUNO, C.; COELHO, J.; MIRANDA, T.; SOUSA, L.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; OLIVEIRA, M. Stabilisation of high-sulphide tailings with alkali activated fly ash – mechanical performance. **MATEC Web of Conferences**, [S. L.], v. 274, p. 02001, 2019. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/201927402001>.

OBONYO, E. A.; KAMSEU, E.; LEMOUGNA, P. N.; TCHAMBA, A. B.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich

aluminosilicate materials. **Sustainability (Switzerland)**, [S. L.], v. 6, n. 9, p. 5535–5553, ago. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su6095535>.

OLIVEIRA, L.B.; AZEVEDO, A.; MARVILA, M.T.; PEREIRA, E.C.; ROMAN, F.; VIEIRA, C.M.F. Durability of geopolymers with industrial waste. **Case Studies in Construction Materials**, [S.L.], v. 16, 2022. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00839>.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 22, n. 7, p.1305-1314, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>.

PACHECO-TORGAL, F.; MOURA, D.; DING, Y.; JALALI, S. Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 25, p. 3732-3746, 2011. Elsevier BV <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.017>

PAESANO, A.; MATSUDA, C. K.; CÓTICA, L. F.; MEDEIROS, S. N. de; CUNHA, J. B. M. da; HALLOUCHE, B.; SILVA, S. L. Structural and Mössbauer characterization of the ball-milled $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ system. **Journal of Applied Physics**, [S.L.], v. 96, n. 5, p. 2540-2546, set. 2004. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1771480>.

PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KOVALCHUK, G.; ORDOÑEZ, L.M.; NARANJO, M.C. Opç-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. **Journal of Materials Science**, [S.L.], v. 42, p. 2958-2966, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0585-7>

PANAGIOTOPOULOU, C.; KONTORI, E.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. **Journal of Materials Science**, [S.L.], v. 42, n. 9, p. 2967–2973, dez. 2006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0531-8>

PANGDAENG, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive. **Materials and Design**, [S.L.], v. 53, p. 269–274, jan. 2014. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.018>

PASSUELLO, A.; RODRÍGUEZ, E.D.; HIRT, E.; LONGUI, M; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; KIRCHHEIN, A.P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 680–689, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007>.

PASUPATHY, K.; BERNDT, M.; SANJAYAN, J.; RAJEEV, P.; CHEEMA, D. S. Durability of low-calcium fly ash based geopolymer concrete culvert in a saline environment. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 100, p. 297–310, out. 2017. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.010>

PAVÍA, S.; TREACY, E. A comparative study of the durability and behaviour of fat lime and feebly-hydraulic lime mortars. **Materials And Structures**, [S.L.], v. 39, n. 3,

p. 391-398, 1 jun. 2006. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-005-9033-4>

PEREIRA, E.; PORTELLA, K.F.; BRAGANÇA, M.D.G.P.; OCHILISKI, L.M.; OLIVEIRA, I.C. Pyrite Oxidation and its effects on portland cement mortars subject to internal sulfates attack (ISA) | Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 342–354, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160002.0033>.

PÉREZ-LÓPEZ, R.; NIETO, J. M.; DE ALMODÓVAR, G. R. Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments. **Applied Geochemistry**, [S. L.], v. 22, n. 9, p. 1919–1935, set. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.055>.

PEYS, A.; DOUVALIS, A. P.; HALLET, V.; RAHIER, H.; BLANPAIN, B.; PONTIKES, Y. Inorganic Polymers From CaO-FeOx-SiO₂ Slag: The Start of Oxidation of Fe and the Formation of a Mixed Valence Binder. **Frontiers in Materials**, [S.L.], v. 6, p. 1-10, ago. 2019. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00212>.

PEYS, A.; ISTERIB, V.; YLINIEMIC, J.; YORKSHIRE, A. S.; LEMOUGNA, P. N.; UTTON, C.; PROVIS, J. L.; SNELLINGS, R.; HANEIN, T. Sustainable iron-rich cements : Raw material sources and binder types. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 157, p. 106834, jul. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106834>.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. **International Journal of Mineral Processing**, [S.L.], v. 66, n. 1–4, p. 121–143, set. 2002. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516\(02\)00013-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516(02)00013-3).

PROVIS, J.L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, [S. L.], v. 114, p.40-48, dez. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.

PROVIS, J.L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, [S. L.], v. 78, p.110-125, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>.

PUERTAS, F., PALACIOS, M., MANZANO, H., DOLADO, J. S., RICO, A., RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. L.], v. 31, n. 12, 2043–2056, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>.

RAHIER, H.; van MELE, B.; BIESEMANS, M.; WASTIELS, J.; WU, X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part I. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. **Journal of Materials Science**, [S. L.], v. 31, n. 1, p. 71–79, jan. 1996. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf00355128>.

RASHAD, A. M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer-An overview. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 41, p. 751-765, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>.

RASHID, Khuram; TARIQ, Samia; SHAUKAT, Waseem. Attribution of molasses dosage on fresh and hardened performance of recycled aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 197, p. 497-505, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.249>.

RATTANASAK, U.; PANKHET, K.; CHINDAPRASIRT, P. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 364–369, 2011.

REIG, L.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW). **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 65, p. 177–185, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.021>

RIVERA, O.G.; LONG, W.R.; WEISS JUNIOR, C.A.; MOSER, R.D.; WILLIAMS, B.A.; TORRES-CANCEL, K.; GORE, E.R.; ALLISON, P.G.. Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 90, p. 43-51, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.013>.

ROBEYST, N.; GRUYAERT, E.; GROSSE, C. U.; BELIE, N. de. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 38, n. 10, p. 1169-1176, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.006>.

Real Society of Chemistry. **Introduction to Mössbauer Spectroscopy**. Disponível em: <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/interest-groups/mossbauer/>. Acesso em: 27 jan. 2023.

RUNCI, A.; PROVIS, J.; SERDAR, M. Microstructure as a key parameter for understanding chloride ingress in alkali-activated mortars. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 134, p. 104818, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104818>.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, [S. L.], v. 42, n. 9, p. 3007–3014, dez. 2007. [10.1007/s10853-006-0818-9](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0818-9).

SAMSON, G.; CYR, M.; GAO, X. X. Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. **Construction And Building Materials**, [S. L.], v. 144, p.50-64, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.160>.

SANTOS, F. I. G.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. Influência da cinza pesada empregada em substituição ao agregado natural nos mecanismos de transferência de umidade em argamassas. **Matéria**, [S. L.], v. 12, n. 2, p. 253–268, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762007000200003>.

SARVEZUK, P. W. C. **Estudo do sistema quase unidimensional $AxA'1-xNb2O6$ (A e A' = Ni, Fe e Co): Preparação e caracterização das propriedades e estruturas magnéticas**. 2011. 114 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SCHAEFER, C. O. **Valorização de fonte alternativa de sulfato de cálcio para a produção de argamassas autonivelantes**. 2013. 387 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement And Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n.7, p. 750-763, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>

SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. **Dados Estatísticos**. Disponível em: https://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos. Acessado em: 26 jan. 2023.

SILVA, A.O.da; De NONI JUNIOR, A.; PETERSON, M. **Processo para produção de pozolanas a partir das frações argilominerais provenientes de extração e beneficiamento de carvão mineral**. BR n° PI 1102561-1 A2, 20 maio 2011, 25 jun. 2013.

SILVA, L. F. O.; MACIAS, F.; OLIVEIRA, MARCOS L.S.; DA BOIT, M. K.; WAANDERS, F. Coal cleaning residues and Fe-minerals implications. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. L.], v. 172, n. 1–4, p. 367–378, fev. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-010-1340-8>.

SILVA, L.F.O., IZQUIERDO, M., QUEROL, X., FINKELMAN, R.B., OLIVEIRA, M.L.S., WOLLENSCHLAGER, M., TOWLER, M., PÉREZ-LÓPEZ, R., MACIAS, F. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. **Environmental Monitoring and Assessment**. [S.L.], v. 175, p. 109–126, 2011a. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1497-1>

SILVA, L.F.O., MACIAS, F., OLIVEIRA, M.L.S., DA BOIT, M.K., WAANDERS, F. Coal cleaning residues and Fe-minerals implications. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.L.], v. 172, p. 367–378, 2011b. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1340-8>

SILVA, M. T. X. **Aplicação do efeito Mössbauer a análise de amostras de basalto**. 1977. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1977.

SILVA, M.G. F. da; COSTA, B.F.O. Infrared and Mössbauer studies of iron in aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 293-295, p. 534-538, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(01\)00841-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(01)00841-9)

SINDHUNATA, VAN DEVENTER, J. S.J.; LUKEY, G. C.; XU, H. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. L.], v. 45, n. 10, p. 3559–

3568, abr. 2006. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/ie051251p>.

SLATY, F.; KHOURY, H.; RAHIER, H.; WASTIELS, J. Durability of alkali activated cement produced from kaolinitic clay. **Applied Clay Science**, [S. L.], v. 104, p. 229–237, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.037>.

SPOSITO, R.; MAIER, M.; BEUNTNER, N.; THIENEL, K. C. Evaluation of zeta potential of calcined clays and time-dependent flowability of blended cements with customized polycarboxylate-based superplasticizers. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 308, p. 125061, nov. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125061>.

SUN, K.; PENG, X.; WANG, S.; ZENG, L.; RAN, P.; JI, G. Effect of nano-SiO₂ on the efflorescence of an alkali-activated metakaolin mortar. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 253, p. 118952, ago. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118952>.

SUWAN, T.; FAN, M. Influence of OPC replacement and manufacturing procedures on the properties of self-cured geopolymer. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 73, p. 551–561, 2014.

SUWAN, T.; FAN, M.; BRAIMAH, N. Internal heat liberation and strength development of self-cured geopolymers in ambient curing conditions. **Construction and Building Materials**, [S. L.], v. 114, p. 297–306, jul. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.197>.

TANEJA, S. P.; JONES, C. H. W. Mössbauer studies of iron-bearing minerals in coal and coal ash. **Fuel**, [S.L.], v. 63, n. 5, p. 695-701, maio 1984. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90169-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(84)90169-8).

TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: a comparative study. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 114, p. 276-289, jul. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184>.

TCHUENTE, F. M.; TCHAKOUTÉ, H. K.; BANENZOUÉ, C.; RÜSCHER, C. H.; KAMSEU, E.; ANDREOLA, F.; LEONELLI, C. Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell. **Construction and building materials**, [S.L.], v. 201, p. 662-675, 2019.

TIGUE, A. A. S.; MALENAB, R. A. J.; DUNGCA, J. R.; YU, D. E. C.; PROMENTILLA, M. A. B. Chemical stability and leaching behavior of one-part geopolymer from soil and coal fly ash mixtures. **Minerals**, [s. l.], v. 8, n. 9, set. 2018. MDPI AG.
<http://dx.doi.org/10.3390/min8090411>.

TIRONI, A.; TREZZA, M.A.; IRASSAR, E.F.; SCIAN, A.N. Thermal Treatment of Kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, [S.L.], v. 1, p. 343-350, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>.

TOOL BOX. **Solids: specific heats**. Specific Heats. Disponível em: https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html. Acesso em: 27 jan. 2023

TURNER, L.K.; COLLINS, F.G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 43, p. 125-130, 2013. ELSEVIER BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>

VERGOUW, J.M.; DIFEO, A.; XU, Z.; FINCH, J.A. An agglomeration study of sulphide minerals using zeta-potential and settling rate. Part 1: pyrite and galena. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 159-169, fev. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875\(97\)00148-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875(97)00148-9)

VOTORANTIM CIMENTOS. **EPD: Cements CP II E 40, CP III-40 RS and CP V-ARI** by Votorantim Cimentos. Disponível em: <https://www.environdec.com/library/?Epd=11808>. Acesso em: 04 abr. 2023.

WAGNER, F. E.; FRIEDL, J.; SAWICKI, J. A.; HARRIS, D. C. Mössbauer investigation of gold-bearing pyrite-rich concentrates. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 91, n. 1, p. 619-624, dez. 1994. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02064580>.

WANG, Wei-Chien; WANG, Her-Yung; LO, Ming-Hung. The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 84, p. 224-229, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.059>.

WCI – World Coal Institute. **The Coal Resource**: a comprehensive overview of coal. 2009. Disponível em: <https://refman.energytransitionmodel.com/publications/1264>. Acesso em: 27 jan. 2023.

WEDDING, P. A.; KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 95, 1980. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/cca10190j>.

WEI, X.; LI, D.; MING, F.; YANG, C.; CHEN, L.; LIU, Y. Influence of low-temperature curing on the mechanical strength, hydration process, and microstructure of alkali-activated fly ash and ground granulated blast furnace slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 269, 2021, 121811. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121811>

WEILER, J.; AMARAL FILHO, J.R.do; SCHNEIDER, I.A.H. **Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas - estudo de caso na Região Carbonífera de Santa Catarina**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 21, n. 2, p. 337-345, 2016. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522016116411>

WEILER, J.; AMARAL FILHO, J.R.do; SCHNEIDER, I.A.H. Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. **Augmdomus**, v. 6, n. 51, p. 80-94, 2014.

- XIE, J.; OBADA, K. Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly-ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 122, p. 36-42, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.067>
- XING, J.; ZHAO, Y.; QIU, J.; SUN, X. Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Materials from Two Types of Blast Furnace Slags. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 13, p. 2089, jun. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12132089>.
- XUE, X.; LIU, Yun-Lin; DAI, Jian-Guo; POON, Chi-Sun; ZHANG, Wei-Dong; ZHANG, P. Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 94, p. 43-52, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.013>.
- YANG, J.; XU, L.; WU, H.; JIN, J.; LIU, L. Microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings. **Applied Clay Science**, [S.L.] v. 218, p. 106412, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2022.106412>.
- YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z.; GAO, X.; ZHANG, C.; WU, Q. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali-activated fly ash/slag pastes. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 109, p. 198-207, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.008>.
- YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 493, n.1-2, p. 49-54, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- YE, G.; VAN BREUGEL, K.; FRAAIJ, A.L.A. Experimental study on ultrasonic pulse velocity evaluation of the microstructure of cementitious material at early age. **Heron**, [S.L.], v. 46, 2001.
- YLMÉN, R.; WADSÖ, L.; PANAS, I. Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 40, n. 10, p. 1541-1546, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.008>.
- ZHANG, N.; LIU, X.; SUN, H.; LI, L. Pozzolanic behaviour of compound-activated red mud-coal gangue mixture. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. 270-278, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.013>
- ZHANG, Y.; GE, X.; NAKANO, J.; LIU, L.; WANG, X.; ZHANG, Z. Pyrite transformation and sulfur dioxide release during calcination of coal gangue. **RSC Advances**, [S. L.], v. 4, n. 80, p. 42506–42513, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra06954d>.
- ZHANG, Y.; XU, L.; SEETHARAMAN, S.; LIU, L.; WANG, X.; ZHANG, Z. Effects of chemistry and mineral on structural evolution and chemical reactivity of coal gangue during calcination: towards efficient utilization. **Mater Struct**, [s. l.], v. 48, n. 9, p.2779-2793, 10 jun. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0353-0>.

ZHAO, S.; MUHAMMAD, F.; YU, L.; XIA, M.; HUANG, X.; JIAO, B.; LU, N.; LI, D. Solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash using uncalcined coal gangue-based alkali-activated cementitious materials.

Environmental Science and Pollution Research, [S.L.], v. 26, n. 25, p. 25609-25620, jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05832-5>.

ZHAO, Y.; YANG, C.; LI, K.; QU, F.; YAN, C.; WU, Z. Toward understanding the activation and hydration mechanisms of composite activated coal gangue geopolymer. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 318, p. 125999, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125999>.

ZHAO, Y.; YANG, C.; YAN, C.; YANG, J.; WU, Z. Design and Properties of Coal Gangue-Based Geopolymer Mortar. **Buildings**, [S.I.], v. 12, p. 1932, nov. 2022a. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/buildings12111932>.

ZHOU, C.; LIU, G.; YAN, Z.; FANG, T.; WANG, R. Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion. **Fuel**, [S.I.], v. 97, p. 644–650, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.027>.

ZHU, W.; HUGHES, J. J.; BICANIC, N.; PEARCE, C. J. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 58, n. 11-12, p. 1189-1198, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2007.05.018>.

ZHU, H.; LIANG, G.; LÍ, H.; WUA, Q.; ZHANG, C.; YIN, Z.; HUA, S. Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 202, p. 105968, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105968>.

APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DO ESTUDO DE PASTAS

A.1. TABELAS ANOVA DA DAS PASTAS HÍBRIDAS PRODUZIDAS COM PC

Neste item estão apresentadas as tabelas estatísticas (ANOVA) provenientes da análise dos experimentos fatoriais. Os ensaios analisados são de mini espalhamento, tempo de pega e resistência à compressão das pastas álcali-ativadas.

Tabela A1 - Análise ANOVA para o mini espalhamento das pastas álcali-ativadas com substituição do CST por PC, R^2 ajustado de 0,87711.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Cimento Portland (PC)	1320.40	2	660.20	28.499	0.000
Melaço (AN)	122.03	2	61.02	2.634	0.080
Solução alcalina (SA)	2354.15	1	2354.15	101.622	0.000
Intervalo (In)	1140.65	2	570.32	24.619	0.000
PCxAN	10.08	1	10.08	0.435	0.512
PCxSA	7.35	1	7.35	0.317	0.575
PCxIn	1562.57	1	1562.57	67.452	0.000
ANxSA	44.08	1	44.08	1.903	0.172
ANxIn	34.75	1	34.75	1.500	0.225
SxIn	1934.49	1	1934.49	83.507	0.000
Erro	1482.60	64	23.17		
Total SS	14515.38	77			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A2 - Análise ANOVA para o tempo de início de pega das pastas AAM com substituição do CST por PC., R^2 ajustado de 0,97149.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Cimento Portland (PC)	9433116	2	4716558	201.860	0.000
Melaço (AN)	5997	2	2999	0.128	0.880
Solução Alcalina (SA)	2325806	1	2325806	99.540	0.000
PC x AN	233	1	233	0.010	0.921
PC x SA	1587975	1	1587975	67.962	0.000
AN x SA	71428	1	71428	3.057	0.0897
Erro	771062	33	23366		
Total SS	33596046	41			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A3 - Análise ANOVA para o tempo de final de pega das pastas AAM com substituição do CST por PC., R^2 ajustado de 0,99987

Fatores	SS	df	MS	F	p
PC	25375158	2	12687579	48384.72	0.000
Melaço	1561	2	781	2.98	0.065
SA	352892	1	352892	1345.77	0.000
PC x Melaço	51	1	51	0.19	0.662
PC x Solução Alcalina	39914	1	39914	152.22	0.000
Solução Alcalina x Melaço	61	1	61	0.23	0.633
Erro	8653	33	262		
Total SS	81199078	41			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A4: Análise ANOVA referente a resistência à compressão para as pastas álcali-ativadas com substituição do CST por PC, R^2 ajustado de 0,94175.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Cimento Portland (PC)	1785.6	2	892.81	36.790	0.000
Melaço (AN)	31.3	2	15.67	0.646	0.525
Solução Alcalina (SA)	881.0	1	881.03	36.304	0.000
Idade	75467.8	2	37733.90	1554.893	0.000
PC x AN	3.8	1	3.77	0.155	0.694
PC x SA	369.1	1	369.11	15.210	0.000
PC x Idade	33.5	1	33.54	1.382	0.241
AN x SA	31.7	1	31.65	1.304	0.255
AN x Idade	31.9	1	31.86	1.313	0.253
SA x Idade	977.7	1	977.72	40.289	0.000
Erro	5775.7	238	24.27		
Total SS	104579.4	251			

Fonte: da autora (2023)

A.2. TABELAS ANOVA DAS PASTAS HÍBRIDAS PRODUZIDAS COM FGD

Este item apresenta as tabelas estatísticas ANOVA obtidas por meio dos experimentos fatoriais em que se analisou como variáveis resposta os tempos de pega e a resistência à compressão para as pastas híbridas produzidas com FGD como fonte de cálcio.

Tabela A5 - Análise ANOVA tempo de início de pega das pastas álcali-ativadas com substituição do CST por FGD, R^2 ajustado de 0,9885.

Fatores	SS	df	MS	F	p
FGD	20781944	2	10390972	611.376	0.000
SA	2474278	1	2474278	145.580	0.000
FGD x SA	1642079	1	1642079	96.616	0.000
Erro	220948	13	16996		
Total SS	25119250	17			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A6 - Análise ANOVA tempo de final de pega das pastas álcali-ativadas com substituição do CST por FGD, R^2 ajustado de 0,96358.

Fatores	SS	df	MS	F	p
FGD	51114482	2	25557241	218.542	0.000
SA	1948865	1	1948865	16.665	0.001
FGD x SA	6111	1	6111	0.052	0.823
Erro	1520277	13	116944		
Total SS	54589735	17			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A7 - Análise ANOVA resistência à compressão das pastas álcali-ativadas com substituição do CST por FGD, R^2 ajustado de 0,93878.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Idade	4883.68	2	2441.84	323.219	0.000
FGD	879.45	2	439.72	58.205	0.000
Idade x FGD	674.00	1	674.00	89.216	0.000
Erro	362.63	48	7.55		
Total SS	6540.09	53			

Fonte: da autora (2023)

A.3. TABELAS ANOVA PARA AS PASTAS HÍBRIDAS COM ADIÇÃO DE CG

Este item apresenta as tabelas estatísticas ANOVA obtidas por meio dos experimentos fatoriais em que se analisou como variáveis resposta o diâmetro de espalhamento, os tempos de pega e a resistência à compressão para as pastas híbridas com adição de CG.

Tabela A8 - Tabela ANOVA para o tempo de início de pega das pastas híbridas com adição de CG, R^2 ajustado de 0,98272.

Fatores	SS	df	MS	F	p
PC	145778.2	1	145778.2	610.895	0.000
CG	4584.9	2	2292.5	9.607	0.001
SA	250022.8	1	250022.8	1047.740	0.000
PCxCG	202.4	1	202.4	0.848	0.365
PCxSA	72881.6	1	72881.6	305.416	0.000
SxCG	256.8	1	256.8	1.076	0.308
Erro	6681.7	28	238.6		
Total SS	483435.3	35			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A9 - Tabela ANOVA para o tempo de final de pega das pastas híbridas com adição de CG, R^2 ajustado de 0,85018.

Fatores	SS	df	MS	F	p
PC	2262928	1	2262928	63.26886	0.000
CG	562137	2	281069	7.85836	0.002
SA	2592761	1	2592761	72.49062	0.000
PCxCG	332112	1	332112	9.28547	0.005
PCxSA	1494506	1	1494506	41.78468	0.000
SxCG	374851	1	374851	10.48040	0.003
Erro	1001472	28	35767		
Total SS	8355819	35			

Fonte: da autora (2023)

Tabela A10 - Tabela ANOVA para a resistência à compressão das pastas híbridas com adição de CG, R^2 ajustado de 0,90068.

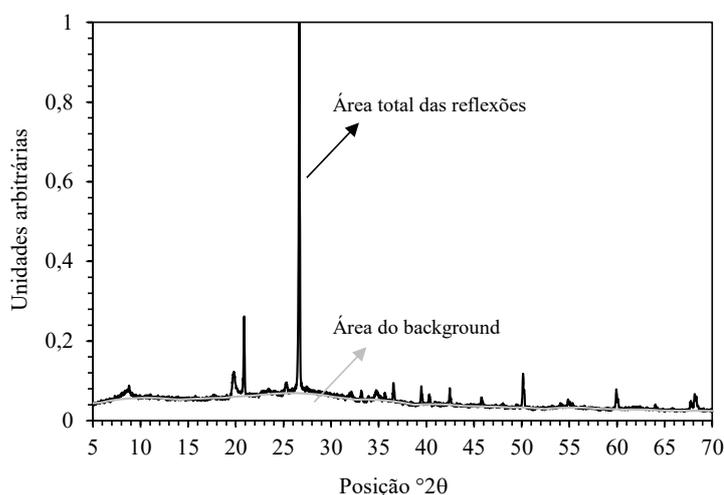
Fatores	SS	df	MS	F	p
PC	633.23	1	633.23	17.070	0.000
CG	4985.07	2	2492.53	67.193	0.000
SA	4399.27	1	4399.27	118.595	0.000
Idade	61348.03	2	30674.01	826.907	0.000
PCxCG	0.81	1	0.81	0.022	0.882
PCxSA	4.09	1	4.09	0.110	0.740
PCxIdade	7.49	1	7.49	0.202	0.654
CGxSA	201.55	1	201.55	5.433	0.021
CGxIdade	236.73	1	236.73	6.382	0.012
SxIdade	1024.32	1	1024.32	27.613	0.000
Erro	7530.26	203	37.09		
Total SS	80302.17	215			

Fonte: da autora (2023)

APÊNDICE B – CÁLCULO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

Neste item está apresentado o esquema utilizado para o cálculo do índice de cristalinidade das pastas geopoliméricas, seguindo as recomendações de (FONSECA, 2021). Os cálculos foram realizados com auxílio do Software Origin®. A Figura B1 apresenta o esquema utilizado para o cálculo do índice de cristalinidade e a Tabela B1 apresenta os resultados obtidas para as pastas nas idades de 1 e 28 dias. O cálculo do IC ocorreu pela subtração da área do background (Ab) da área total das reflexões (At), e posteriormente a divisão pela área total das reflexões (At), portanto, $((At-Ab)/At)*100$.

Figura B1: Esquema para o cálculo do índice de cristalinidade.



Fonte: da autora (2023)

Tabela B1: Resultados do índice de cristalinidade, valores em unidades arbitrárias.

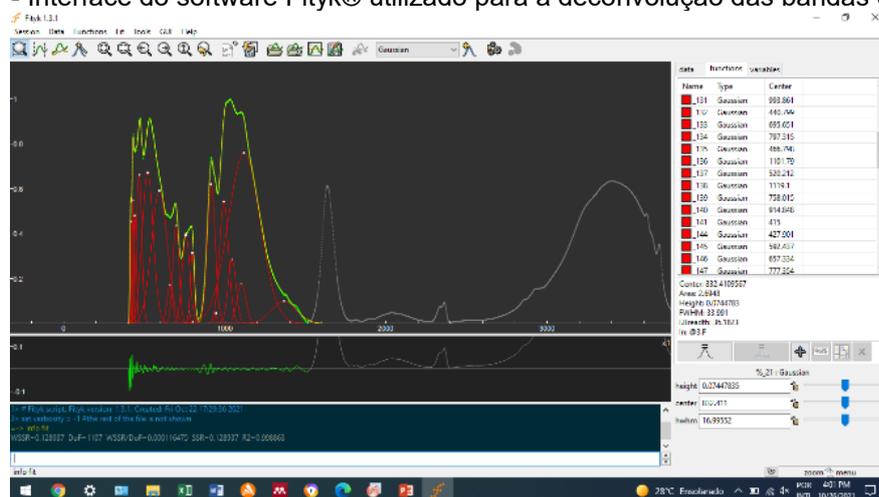
Amostra	Idade	Área total	Área background	IC (%)
G0PC	1 dia	1,99	1,30	34,37
	28 dia	2,32	1,73	25,29
H5PC	1 dia	2,06	1,45	29,44
	28 dia	2,28	1,67	26,83
H10PC	1 dia	2,44	1,78	26,90
	28 dia	2,35	1,75	25,61
C10-H5PC	1 dia	2,30	1,64	28,39
	28 dia	2,19	1,63	25,25
C25-H5PC	1 dia	2,05	1,43	30,23
	28 dia	2,09	1,48	28,87
S-H5PC	1 dia	2,39	1,66	30,60
	28 dia	2,22	1,70	23,56
H5FGD	1 dia	2,01	1,31	35,12
	28 dia	2,28	1,59	30,34
95CG	1 dia	2,44	1,35	44,67
	28 dia	2,74	1,76	35,95

Fonte: da autora (2023)

APÊNDICE C – DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTOGRAMAS DE FTIR

Os espectrogramas de FTIR foram deconvoluídos com auxílio do software Fityk® (Figura C1), foi adotada a função gaussiana e o algoritmo de Interação Levenberg Marquardt para a deconvolução e ajuste do sinal, com R^2 de 0,999 (Figura C2). As Figuras C3-5 mostram os espectrogramas deconvoluídos de todas as pastas analisadas, os destaques em vermelho e amarelo indicam respectivamente, vibrações de ligações de Si-O em pontes e de ligações terminais de Si-O-. A Tabela C1 apresenta a síntese dos resultados obtidos, entre parênteses estão as áreas dos espectros deconvoluídos.

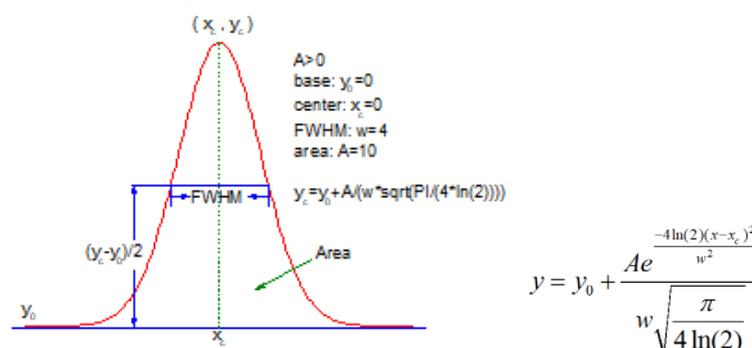
Figura C1 - Interface do software Fityk® utilizado para a deconvolução das bandas de vibração.



Fonte: da autora (2023)

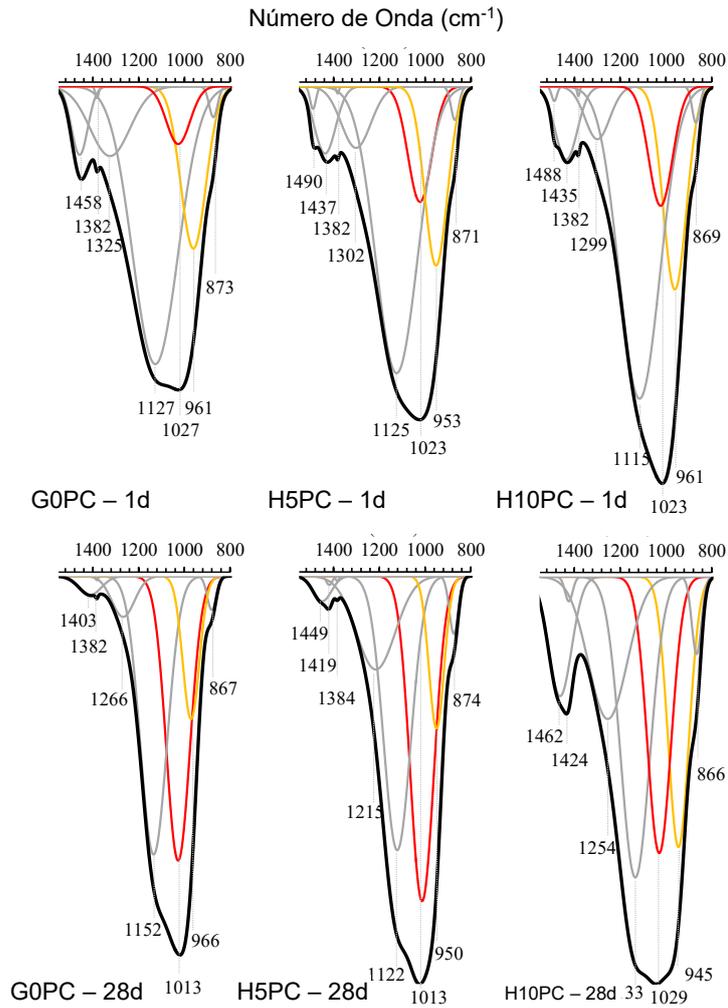
A Figura C2 apresenta os parâmetros da curva gaussiana utilizados nos cálculos, onde a base sempre foi considerada zero, FWHM é a largura da curva na altura média (*full weight in high medium*).

Figura C2 - Parâmetros da curva gaussiana utilizada nos cálculos, a intensidade das bandas de vibração é a área (A) da curva deconvoluída.



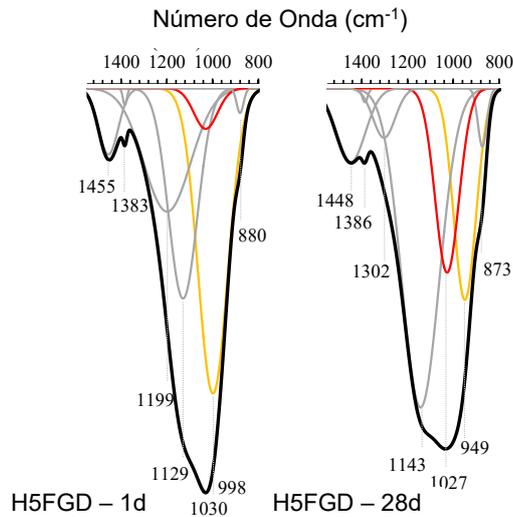
Fonte: software ORIGIN®

Figura C3 - Espectrogramas deconvoluídos dos geopolímeros com cimento Portland.



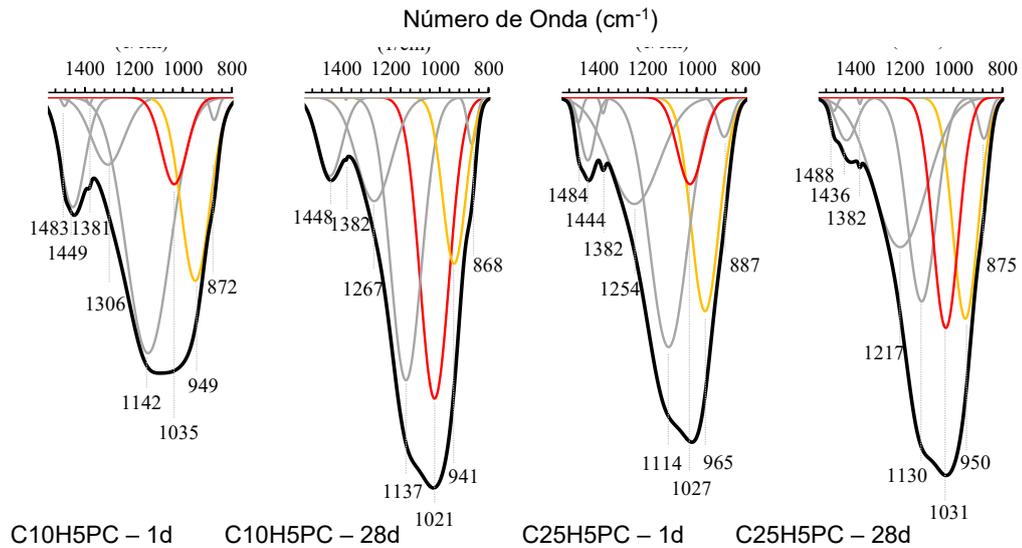
Fonte: da autora (2023)

Figura C4 - Espectrogramas deconvoluídos dos geopolímeros com FGD



Fonte: da autora (2023)

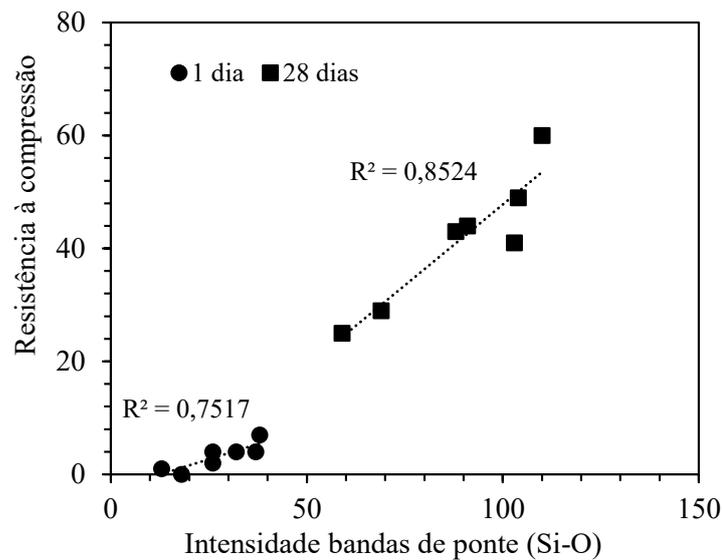
Figura C5 - Espectrogramas deconvoluídos dos geopolímeros com adição de CG.



Fonte: da autora (2023)

A Figura C6 apresenta a relação entre a intensidade das bandas de vibração das ligações de Si-O em pontes com a resistência mecânica. Os resultados mostram elevada correlação, entre a intensidade dessas bandas com a resistência mecânica das pastas.

Figura C6 - Relação entre a intensidade das vibrações de ligações de ponte com a resistência à compressão das pastas geopoliméricas.



Fonte: da autora (2023)

Tabela C1: Dados obtidos pela deconvolução das bandas de vibrações.

G0PC								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
873	0,1	3,5	43,2	880	0,1	4,1	46,0	
961	0,4	55,2	130,0	971	0,4	31,9	85,2	
1027	0,1	18,5	122,0	1027	0,0	90,9	122,0	
1127	0,7	169,9	233,4	1134	0,7	100,0	137,1	
1325	0,2	37,4	204,6	1268	0,1	12,5	117,0	
1382	0,0	0,5	17,5	1383	0,0	0,1	12,7	
1458	0,2	15,1	84,3	1412	0,0	5,6	114,8	
H5PC								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
871	0,1	3,5	40,1	874	0,1	7,0	46,2	
953	0,4	54,8	116,7	950	0,4	31,3	78,3	
1023	0,3	36,9	122,0	1013	0,8	103,9	122,0	
1125	0,7	160,5	213,6	1122	0,7	100,2	139,5	
1302	0,2	24,4	150,9	1215	0,2	48,8	199,4	
1382	0,0	0,3	13,4	1384	0,0	0,2	16,5	
1437	0,2	19,2	108,8	1419	0,0	0,7	29,7	
1490	0,1	1,8	29,7	1449	0,1	6,1	93,2	
H10PC								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
869	0,1	3,7	38,5	866	0,2	10,0	49,5	
961	0,5	63,3	119,0	945	0,7	75,7	106,9	
1023	0,3	38,2	122,0	1029	0,7	88,3	122,0	
1115	0,8	171,2	209,2	1133	0,7	117,5	149,1	
1299	0,1	17,6	126,9	1254	0,4	74,2	199,0	
1382	0,0	0,3	13,4	1424	0,1	2,5	39,2	
1435	0,2	21,8	113,2	1462	0,3	37,0	118,2	
1488	0,0	1,1	27,5					
H5FGD								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
880	0,1	2,3	35,7	873	0,1	7,0	46,0	
998	0,8	122,5	153,2	949	0,5	63,6	114,7	
1030	0,1	13,0	122,0	1027	0,5	58,9	122,0	
1129	0,5	81,9	148,6	1143	0,8	160,9	192,4	
1199	0,3	77,8	240,9	1302	0,1	14,8	113,7	
1383	0,0	0,9	20,5	1386	0,0	1,1	28,7	
1455	0,2	17,6	101,6	1448	0,2	29,1	150,3	
C10H5PC								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
872	0,1	2,1	37,5	868	0,1	4,8	41,8	
949	0,4	61,7	137,4	941	0,4	44,9	110,2	
1035	0,2	26,0	122,0	1021	0,7	103,0	139,8	
1142	0,6	131,2	209,5	1137	0,7	101,9	147,2	
1306	0,2	25,8	156,3	1267	0,2	42,6	167,5	
1381	0,0	0,3	16,8	1382	0,0	0,1	8,1	
1449	0,3	30,6	113,5	1448	0,2	22,3	115,6	
1483	0,0	0,5	24,8					
C25H5PC								
1 dia				28 dias				
Banda	Peso (%)	Área	FWHM	Banda	Peso (%)	Área	FWHM	
887	0,1	6,6	67,3	875	0,1	5,4	53,2	
965	0,5	69,7	133,1	951	0,5	64,9	119,8	
1027	0,2	26,0	122,0	1031	0,5	68,9	122,0	
1114	0,6	110,3	180,4	1130	0,5	68,7	137,6	
1254	0,2	62,9	240,7	1217	0,3	92,9	253,1	
1382	0,0	0,9	23,1	1382	0,0	0,2	12,7	
1444	0,1	10,9	70,6	1436	0,1	10,1	95,1	
1484	0,1	2,2	35,0	1488	0,0	1,1	31,1	

Fonte: da autora (2023)

APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA DO ESTUDO DE ARGAMASSA

D.1. ANOVA: espalhamentos – fluidez

As Tabelas D1-3 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta espalhamento, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGd, e (c) adições na argamassa H5PC. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, os R^2 foram superiores a 90% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D1 - ANOVA do efeito do PC no espalhamento (R^2 de 0,942).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	3842,25	3	1280,75	42,93017	2,81E-05	4,066181
Dentro dos grupos	238,6667	8	29,83333			
Total	4080,917	11				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D2 - ANOVA comparação do espalhamento entre G0PC e H5FGD (R^2 de 0,951).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	1908,167	1	1908,167	76,83893	0,000934	7,708647
Dentro dos grupos	99,33333	4	24,83333			
Total	2007,5	5				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D3 - ANOVA efeito das adições no espalhamento (R^2 de 0,890)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	1270,667	4	317,6667	20,19068	8,85E-05	3,47805
Dentro dos grupos	157,3333	10	15,73333			
Total	1428	14				

Fonte: da autora (2023)

D.2. ANOVA: velocidades de ondas ultrassônicas

As Tabelas D4-6 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta velocidade de onda ultrassônica, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGd, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D4 - ANOVA efeito do cimento Portland e da idade nas UPV (R^2 0,990)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	4,12	3,00	1,37	396,49	0,00	3,24
Idade	0,88	1,00	0,88	255,37	0,00	4,49
Interações	0,61	3,00	0,20	58,93	0,00	3,24
Resíduos	0,06	16,00	0,00			
Total	5,67	23,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D5 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD e da idade nas UPV (R^2 0,993)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	0,03	1,00	0,03	27,31	0,00	5,32
Idade	0,80	1,00	0,80	677,53	0,00	5,32
Interações	0,50	1,00	0,50	423,39	0,00	5,32
Resíduos	0,01	8,00	0,00			
Total	1,34	11,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D6 - ANOVA efeito das adições e da idade nas UPV (R^2 0,973)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	2,61	4,00	0,65	128,42	0,00	2,87
Idade	1,00	1,00	1,00	197,78	0,00	4,35
Interações	0,04	4,00	0,01	1,78	0,17	2,87
Resíduos	0,10	20,00	0,01			
Total	3,75	29,00				

Fonte: da autora (2023)

As Tabelas D7 e D9 apresentam o teste de Tukey realizado com o auxílio do software livre PAST.

Tabela D7 - Teste de Tukey para efeito do cimento Portland e da idade nas UPV

	G0PC		H5PC		H10PC		100PC	
	7	28	7	28	7	28	7	28
	A	B	C	D	E	F	G	H
A		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	28,08		0,16	0,02	1,00	0,01	0,00	0,00
C	24,06	4,02		0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
D	33,68	5,60	9,61		0,06	1,00	0,00	0,00
E	28,78	0,70	4,71	4,90		0,04	0,00	0,00
F	34,03	5,95	9,96	0,35	5,25		0,00	0,00
G	47,63	19,55	23,56	13,95	18,85	13,60		0,21
H	51,38	23,30	27,32	17,71	22,61	17,36	3,75	

Fonte: da autora (2023)

Tabela D8 - Teste de Tukey para efeito das adições e da idade nas UPV

	H5PC		C10H5PC		C25H5PC		NH5PC		FH5PC	
	7	28	7	28	7	28	7	28	7	28
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
A		0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
B	7,69		0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00
C	8,95	16,64		0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00
D	2,76	4,93	11,71		0,00	0,00	0,63	0,14	0,26	0,01
E	18,73	26,43	9,78	21,50		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	10,52	18,21	1,57	13,28	8,22		0,00	0,00	0,00	0,00
G	0,02	7,71	8,93	2,78	18,72	10,50		0,00	1,00	0,00
H	7,03	0,67	15,98	4,26	25,76	17,54	7,04		0,00	0,94
I	1,01	8,70	7,94	3,77	17,73	9,51	0,99	8,03		0,00
J	8,88	1,19	17,83	6,11	27,61	19,39	8,89	1,85	9,88	

Fonte: da autora (2023)

D.3. ANOVA: módulos de elasticidade dinâmico

As Tabelas D9-11 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta módulo de elasticidade dinâmico, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D9 - ANOVA efeito do cimento Portland e da idade no módulo de elasticidade dinâmico (R^2 0,987)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	434,50	3,00	144,83	317,05	0,00	3,24
Idade	87,59	1,00	87,59	191,73	0,00	4,49
Interações	44,57	3,00	14,86	32,52	0,00	3,24
Resíduos	7,31	16,00	0,46			
Total	573,96	23,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D10 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD e da idade no módulo de elasticidade dinâmico (R^2 0,981)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	53,74	1,00	53,74	299,48	0,00	5,32
Idade	14,07	1,00	14,07	78,39	0,00	5,32
Interações	5,06	1,00	5,06	28,22	0,00	5,32
Resíduos	1,44	8,00	0,18			
Total	74,30	11,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D11 - ANOVA efeito das adições e da idade no módulo de elasticidade dinâmico (R^2 0,972)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	260,21	4,00	65,05	125,45	0,00	2,87
Idade	101,23	1,00	101,23	195,22	0,00	4,35
Interações	4,51	4,00	1,13	2,18	0,11	2,87
Resíduos	10,37	20,00	0,52			
Total	376,32	29,00				

Fonte: da autora (2023)

D.4. ANOVA: resistência mecânica

As Tabelas D12-14 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta resistência à compressão, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D12 - ANOVA efeito do cimento Portland na resistência à compressão (R^2 de 0,992)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	19,27	3,00	6,42	380,37	0,00	2,84
Idade	59,72	1,00	59,72	3536,93	0,00	4,08
Interações	5,56	3,00	1,85	109,76	0,00	2,84
Resíduos	0,68	40,00	0,02			
Total	85,23	47,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D13 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD na resistência à compressão (R^2 de 0,978)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	609,57	1,00	609,57	264,28	0,00	4,35
Idade	1350,37	1,00	1350,37	585,46	0,00	4,35
Interações	112,94	1,00	112,94	48,96	0,00	4,35
Resíduos	46,13	20,00	2,31			
Total	2119,01	23,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D14 - ANOVA efeito das adições na resistência à compressão (R^2 de 0,993)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	1014,68	4,00	253,67	126,63	0,00	2,56
Idade	4410,47	1,00	4410,47	2201,65	0,00	4,03
Interações	189,94	4,00	47,48	23,70	0,00	2,56
Resíduos	100,16	50,00	2,00			
Total	5715,25	59,00				

Fonte: da autora (2023)

As Tabelas D15-17 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta resistência à tração na flexão, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D15 - ANOVA efeito do cimento Portland na resistência à tração na flexão (R^2 de 0,985)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	29,59	3,00	9,86	72,36	0,00	3,24
Idade	108,05	1,00	108,05	792,59	0,00	4,49
Interações	10,42	3,00	3,47	25,49	0,00	3,24
Resíduos	2,18	16,00	0,14			
Total	150,25	23,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D16 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD na resistência à tração na flexão (R^2 de 0,974)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	16,71	1,00	16,71	84,71	0,00	5,32
Idade	33,59	1,00	33,59	170,27	0,00	5,32
Interações	8,14	1,00	8,14	41,28	0,00	5,32
Resíduos	1,58	8,00	0,20			
Total	60,02	11,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D17 - ANOVA efeito das adições na resistência à tração na flexão (R^2 de 0,982)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	43,16	4,00	10,79	65,12	0,00	2,87
Idade	134,42	1,00	134,42	811,27	0,00	4,35
Interações	1,78	4,00	0,44	2,68	0,06	2,87
Resíduos	3,31	20,00	0,17			
Total	182,66	29,00				

Fonte: da autora (2023)

D.5. ANOVA - retração por secagem

As Tabelas D18-20 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta retração por secagem, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. Os dados utilizados na análise estatística correspondem as idades de 7 e 28 dias das argamassas. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 95% em todas as análises, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo.

Tabela D18 - ANOVA efeito do cimento Portland na retração por secagem (R^2 de 0,999)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	201,12	3,00	67,04	2484,49	0,00	4,07
Idade	0,62	1,00	0,62	22,82	0,00	5,32
Interações	0,23	3,00	0,08	2,85	0,11	4,07
Resíduos	0,22	8,00	0,03			
Total	202,18	15,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D19 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD na retração por secagem (R^2 de 0,990)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	48,30	1,00	48,30	411,09	0,00	7,71
Idade	0,55	1,00	0,55	4,66	0,10	7,71
Interações	0,20	1,00	0,20	1,74	0,26	7,71
Resíduos	0,47	4,00	0,12			
Total	49,52	7,00				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D20 - ANOVA efeito das adições na retração por secagem (R^2 de 0,987)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Argamassas	90,33	4,00	22,58	195,50	0,00	3,48
Idade	0,30	1,00	0,30	2,59	0,14	4,96
Interações	0,05	4,00	0,01	0,10	0,98	3,48
Resíduos	1,16	10,00	0,12			
Total	91,83	19,00				

Fonte: da autora (2023)

D.6. ANOVA – sorptividade

As Tabelas D21-23 apresentam a análise ANOVA para a variável resposta sorptividade, nas três condições de análise (i) efeito do cimento Portland, (b) comparação entre G0PC e H5FGD, e (c) adições na argamassa H5PC. A análise estatística considerou a distribuição normal dos dados com significância de 0,05, o R^2 foi superior a 90% nas análises quanto ao efeito do cimento Portland e adições, então pode-se afirmar que houve bom ajuste dos dados ao modelo. No entanto, na comparação entre G0PC e H5FGD os dados não se ajustaram (R^2 de 65%), portanto optou-se pela comparação estatística entre as médias, e com significância de 0,05 se pode afirmar que não há diferença significativa.

Tabela D21 - ANOVA efeito do cimento Portland na sorptividade (R^2 de 0,919)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Tratamento	161,81	3	53,94	30,44	0,00	4,07
Resíduo	14,18	8	1,77			
Total	175,99	11				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D22 - ANOVA comparação de G0PC e H5FGD na sorptividade (R^2 de 0,651)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Tratamento	53,42	1	53,42	7,46	0,05	7,71
Resíduo	28,65	4	7,16			
Total	82,07	5				

Fonte: da autora (2023)

Tabela D23 - ANOVA efeito das adições na sorptividade (R^2 de 0,912)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Tratamento	200,60	4	50,15	26,07	0,00	3,48
Resíduo	19,24	10	1,92			
Total	219,84	14				

Fonte: da autora (2023)

